

Ind. J. Chem. Res., 2015, 2, 213 - 222

OPTIMATION TRANSESTERIFICATION REACTION CONDITIONS ON BIODIESEL PRODUCTION FROM BEEF TALLOW

Optimasi Kondisi Reaksi Transesterifikasi Pada Pembuatan Biodiesel Dari Lemak Sapi

Rosmawaty^{1,*}, A. Bandjar¹, Sunoro Gunoroso¹

¹Chemistry Department, Faculty of Mathematics and Natural Sciences
Pattimura University, Kampus Poka, Jl. Ir. M. Putuhena, Ambon 97134

*Corresponding author, e-mail: rose@fmipa.unpatti.ac.id

Received: October 2014 Published: January 2015

ABSTRACT

Biodiesel synthesis has been done from beef tallow through two step, esterification and transesterification reactions. Esterification process is done by using H_2SO_4 1M as a catalyst, methanol 1:9, temperature of 60-65°C, and for 3 hours. After separated between methanol and triglyceride, then proceed to the process of transesterification. To obtain the optimum reaction conditions then used some transesterification process variables, there are: the weight percentage catalyst of KOH between 0.1, 0.5, 1; 1.5, and 2%, the reaction time of 1-5 hours and the reaction temperature between 50 -70 °C. Optimum conditions of transesterification reaction for the synthesis of biodiesel derived from beef tallow with KOH catalyst is as follows: the weight percentage of 1% KOH catalyst, the reaction time of 3 hours and the reaction temperature of 65 °C. The results of physical testing of biodiesel fuel by ASTM method includes specific density of 0.8675 g/cm³, kinematic viscosity of 4.971 mm²/s, flash point of 134.5°C, pour point of 27°C, the Conradson carbon residue of 0.018%, and the copper corrosion-pieces of 1B.

Keywords: Biodiesel, beef tallow, KOH, methanol, transesterification.

PENDAHULUAN

Meningkatnya populasi manusia di bumi mengakibatkan kebutuhan akan energi semakin meningkat pula. Bahan bakar minyak bumi adalah salah satu sumber energi utama yang banyak digunakan berbagai negara di dunia pada saat ini. Kebutuhan bahan bakar ini selalu meningkat, seiring dengan penggunaannya di bidang industri maupun transportasi. Setiap hari jutaan barel minyak mentah bernilai jutaan dolar dieksplotasi tanpa memikirkan bahwa minyak tersebut merupakan hasil dari proses evolusi alam yang berlangsung selama ribuan bahkan jutaan tahun yang lalu dan tidak bisa diperbaharui (*unrenewable*), sehingga untuk memperoleh bahan bakar minyak bumi dalam waktu yang singkat menjadi tidak mungkin. Besarnya kebutuhan akan minyak bumi yang tidak diimbangi ketersediaan kuantitasnya membuat harga minyak sangat mahal. Selain itu, muncul berbagai dampak buruk yang diakibatkan

efek rumah kaca sehingga mendorong usaha penemuan bahan bakar alternatif yang dapat mengurangi dampak tersebut (Elisabeth dan Haryati, 2001; Freedman dkk.,1999; Knothe 2010).

Laporan terakhir dari *Congressional Research Services* (CRS) pada tahun 2003 kepada Komisi Energi di Kongres Amerika Serikat, menyebutkan bahwa jika tingkat penggunaan bahan bakar fosil masih terus seperti sekarang (tanpa peningkatan dalam efisiensi produksi, penemuan cadangan baru, dan peralihan ke sumber-sumber energi alternatif terbarukan), cadangan sumber energi bahan bakar fosil dunia khususnya minyak bumi, diperkirakan hanya akan cukup untuk 30-50 tahun lagi (Nugroho, 2006).

Salah satu upaya yang dapat dilakukan untuk menggantikan atau melengkapi bahan bakar yang berasal dari bahan bakar fosil seperti diesel adalah mengembangkan suatu energi

alternatif yang disebut dengan biodiesel. Biodiesel merupakan bahan bakar dari minyak tumbuhan dan minyak hewan yang telah dikonversi menjadi bentuk metil ester asam lemak yang ramah lingkungan sehingga dapat membantu ketersediaan minyak diesel. Biodiesel pada umumnya diproduksi melalui proses transesterifikasi minyak nabati atau lemak hewani dengan alkohol rantai pendek (umumnya metanol) dengan bantuan katalis. Biodiesel yang dihasilkan harus memiliki harga yang lebih murah serta proses produksi yang ramah lingkungan, agar dapat bersaing dengan minyak diesel dari fosil (Ma dan Hanna, 1999; Knothe, 2010; Zhang dkk., 2003; Leung dkk., 2010; Bandjar, dkk., 2014).

Biodiesel tergolong bahan bakar yang dapat diperbaharui. Akan tetapi, kendala baru yang sedang dihadapi dalam pengembangan produk biodiesel adalah suplai bahan baku. Keterbatasan bahan baku minyak tumbuhan yang dimiliki, karena hampir tidak mungkin untuk meningkatkan produksi dengan memperluas areal penanaman. Disisi lain perubahan diet manusia yang cenderung untuk mengurangi konsumsi bahan makanan berlemak akan berdampak menghasikan lemak hewani yang lebih besar. Maka pada penelitian ini akan digunakan bahan baku biodiesel yang bersumber dari lemak sapi.

Penggunaan katalis dalam proses pembuatan biodiesel sangat diperlukan, karena diharapkan dapat meningkatkan produksi biodiesel baik dari segi kuantitas maupun kualitasnya. Adanya katalis asam diharapkan dapat membantu dalam reaksi esterifikasi dan katalis basa dapat membantu dalam reaksi transesterifikasi. Tetapi dalam penggunaan katalis juga perlu diperhatikan, karena jika penggunaan katalis terlalu banyak dinilai kurang ekonomis dan semakin banyaknya katalis yang digunakan belum tentu dapat meningkatkan produksi biodiesel, untuk itu perlu mengoptimalkan penggunaan katalis dalam proses pembuatan biodiesel (Fransina, 2013).

Enchinar dkk. (2002) telah mempelajari pengaruh jenis dan konsentrasi katalis, dalam hal ini katalis basa terhadap konversi biodiesel melalui reaksi transesterifikasi dalam media etanol. Penggunaan katalis divariasikan dari 0 % hingga 1,5 % dengan selisih 0,25 % yang

menunjukkan hasil pada konsentrasi 1 % diperoleh konversi biodiesel optimum, karena di atas 1 % terjadi penurunan konversi.

Hikmah dan Zulyana (2010) telah mempelajari pengaruh lama waktu dan suhu reaksi transesterifikasi terhadap hasil konversi biodiesel dari minyak dedak dengan katalis NaOH dan pelarut metanol. Transesterifikasi dilakukan dengan variasi waktu operasi 60; 75; 90; 105; dan 120 menit, jumlah katalis 1,5; 1,75; 2; 2,25; dan 2,5 % w/w, dan suhu operasi 40; 45; 50; 55; dan 60 °C. Hasil penelitian menunjukkan bahwa waktu optimum transesterifikasi adalah 120 menit dengan konsentrasi katalis NaOH 1,75 % w/w dan suhu 60°C.

Berdasarkan uraian di atas maka pada penelitian ini dilakukan kajian produksi biodiesel dengan bahan baku minyak hewani dan mengoptimalkan penggunaan katalis, waktu dan suhu transesterifikasi dengan judul “Optimasi Kondisi Reaksi Transesterifikasi pada Pembuatan Biodiesel dari Lemak Sapi”.

METODOLOGI

Alat

Satu set alat refluks *pyrex*, Alat-alat gelas *pyrex*, Pemanas listrik *Mammert*, Pengaduk magnet (*Science Ware*), Neraca analitik, Oven (*Memert*), Vakum Evaporator *Buchii*, Termometer 1000°C, Kromatografi Gas-Spektrometer Massa (GC-MS), Spektrometer IR Shimadzu FTIR-8201 PC, Alat – alat uji ASTM.

Bahan

Lemak sapi, Metanol (P.a.) , KOH (*merck*), H₂SO₄ (*merck*), Na₂SO₄ *anhydrous*, Indikator phenolftalein, Kertas saring wathman 40, akuades.

Prosedur Kerja

Preparasi Lemak Sapi

Lemak sapi dipanaskan pada suhu 120°C untuk menguapkan air. Setelah dipanaskan selanjutnya lemak cair didekantasi untuk memisahkan pengotor padatan yang terlarut. Kemudian lemak dikarakterisasi menggunakan IR, dan spektrometer ¹H-NMR.

Penentuan Asam Lemak Bebas

Lemak sapi yang telah dibersihkan diambil sebanyak 20 gram dicampurkan dengan metanol kemudian dipanaskan selama 20 menit pada suhu 65°C. Kemudian dimasukkan ke dalam erlenmeyer dan ditambahkan beberapa tetes indikator Fenoftalein kemudian dititrasi dengan menggunakan KOH 0,1N sampai tepat warna merah jambu kemudian dihitung kandungan asam lemak bebasnya.

Sintesis Biodiesel Melalui Reaksi Esterifikasi dan Transesterifikasi

Lemak sapi yang telah dipanaskan dan bersih dimasukkan ke dalam alat refluks, kemudian diesterifikasi asam lemak bebasnya dengan metanol (perbandingan minyak dan metanol 1:9) dan ditambahkan dengan katalis H₂SO₄ 1 M. Campuran direfluks pada temperatur 60-65 °C selama 3 jam. Hasilnya terbentuk 2 lapisan, yaitu campuran metanol dan metil ester pada lapisan bagian atas dan trigliserida pada lapisan bagian bawah. Kemudian trigliserida ditransesterifikasi dengan metanol (perbandingan minyak dan metanol 1:12) dan ditambahkan dengan katalis basa alkali KOH dengan variasi berat 0,1; 0,5; 1; 1,5; dan 2 % dari berat campuran. Campuran direfluks kembali pada temperatur 60-65 °C selama 2 jam. Campuran hasil reaksi didinginkan dan terbentuk 2 lapisan, yaitu berturut-turut dari atas ke bawah metil ester, gliserol. Lapisan metil ester dan gliserol dipisahkan dengan menggunakan corong pisah. Kemudian metil ester dievaporasi untuk menghilangkan sisa metanol. Metil ester selanjutnya dicuci dengan akuades dalam corong pisah untuk melarutkan sisa gliserol. Langkah terakhir adalah dengan penambahan Na₂SO₄ anhidrat untuk mengikat sisa-sisa air, kemudian disaring dengan kertas saring Whatman 40. Prosedur kerja yang sama dilakukan pada variasi waktu transesterifikasi selama 1, 2, 3, 4, dan 5 jam, dan juga variasi suhu 50, 55, 60, 65, dan 70 °C. Kemudian dilakukan sintesis biodiesel pada kondisi optimum yang telah diperoleh.

Karakterisasi Metil Ester

Metil ester yang dihasilkan pada kondisi optimum kemudian dikarakterisasi dengan IR, GC-MS, ¹H-NMR dan metode ASTM. Karakteristik biodiesel yang dianalisis dengan metode ASTM adalah kerapatan spesifik

60/60 °F (ASTM D 1298), viskositas kinematik 40°C (ASTM D 445), titik tuang (ASTM D 97), titik nyala (ASTM D 93), sisa karbon Conradson (ASTM D 189), dan korosi kepingan tembaga (ASTM D 130).

HASIL DAN PEMBAHASAN

Preparasi Lemak Sapi

Sampel yang digunakan dalam proses ini adalah lemak sapi. Sebelum dilakukan proses esterifikasi terlebih dahulu sampel dipreparasi. Preparasi sampel dalam hal ini lemak sapi dilakukan dengan cara pemanasan dan dekantasi. Dari 1500 g gajih yang dipreparasi maka dapat dihasilkan 763,98 g lemak sapi.

Reaksi Esterifikasi

Proses esterifikasi dilakukan dengan mereaksikan metanol dengan sampel (lemak sapi), perbandingan 1:9 dengan asumsi bahwa berat molekul lemak sapi adalah 863,73 g/mol dan dibantu juga dengan katalis asam sulfat 1 M. Proses refluks dilakukan pada suhu 60-65 °C yaitu pada suhu mendekati titik didih metanol dan dilakukan selama 3 jam. Hasilnya terbentuk 2 lapisan yaitu campuran metanol dan metil ester pada lapisan bagian atas dan trigliserida pada lapisan bagian bawah. Kedua lapisan tersebut dipisahkan dan diambil bagian bawah (trigliserida) untuk selanjutnya ditransesterifikasi. Sedangkan bagian atas akan digabungkan dengan metil ester hasil proses transesterifikasi.

Proses esterifikasi dilakukan terlebih dahulu, agar kandungan asam lemak bebas (*Free Fatty Acid*) yang terdapat dalam minyak hewan berkurang. Dari hasil perhitungan diperoleh kandungan asam lemak bebas dalam lemak sapi sebesar 7,45 %, sehingga perlu dilakukan dua proses reaksi yaitu proses esterifikasi dan proses transesterifikasi. Hal ini sesuai dengan pernyataan Mastutik (2006) yang menyatakan bahwa minyak atau lemak yang memiliki kandungan asam lemak bebas tinggi seperti minyak jelantah (2-7 %) dan lemak hewan (5-30 %) perlu dilakukan dua langkah reaksi yaitu dengan katalis asam dan katalis basa untuk mengatasi asam lemak bebas yang tinggi dalam memproduksi biodiesel.

Dengan dilakukannya proses esterifikasi maka kadar asam lemak bebasnya semakin kecil. Semakin kecilnya kadar asam lemak, maka sabun yang terbentuk semakin sedikit dan hasil metil ester yang diperoleh semakin besar. Proses esterifikasi ini bertujuan untuk mengubah asam karboksilat dengan bantuan katalis asam yang dapat membentuk ester dan hasil samping dari reaksi ini terbentuknya air. Dari hasil samping berupa air tersebut dapat diatasi dengan menggunakan metanol berlebih, yang mana air yang terbentuk akan larut dalam metanol dan tidak menghambat proses reaksi. Selain itu, metanol juga dapat menghambat laju hidrolisis dalam suasana basa terhadap ester, karena metanol dalam bentuk ion metoksida bereaksi cepat dengan trigliserida menghasilkan metil ester. Katalis asam sulfat yang digunakan dalam reaksi esterifikasi ini berfungsi untuk meningkatkan proses konversi asam lemak bebas menjadi ester, karena dengan katalis asam proses reaksi esterifikasi dapat berlangsung dengan cepat. Pada reaksi esterifikasi ini tidak menghasilkan sabun, karena tidak melibatkan logam alkali (Sutapa, dkk., 2013).

Reaksi Transesterifikasi

Setelah proses esterifikasi selesai, kemudian dilanjutkan dengan proses transesterifikasi tanpa adanya pencucian. Hal ini dikarenakan lemak hewan mudah membentuk padat pada suhu kamar. Pada proses transesterifikasi katalis yang digunakan adalah katalis basa homogen KOH dengan variasi 0,1; 0,5; 1; 1,5; dan 2% dari jumlah minyak dan metanol. Perbandingan metanol terhadap minyak pada proses ini lebih besar dibandingkan dengan proses esterifikasi yaitu 1:12 karena jumlah trigliserida yang akan diubah menjadi metil ester lebih besar dari asam lemak bebas yang diubah menjadi metil ester.

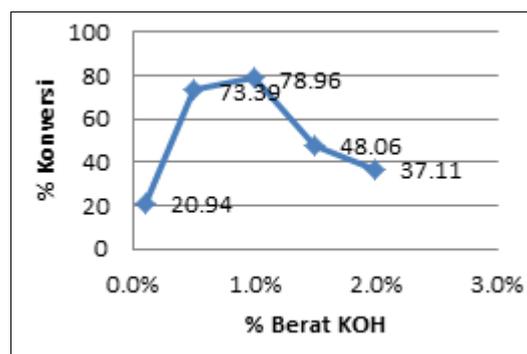
Proses transesterifikasi dilakukan dengan cara direfluks pada suhu mendekati titik didih metanol yaitu 60-65 °C selama 2 jam. Hasil yang diperoleh berupa 2 lapisan yaitu metil ester pada lapisan atas dan gliserol pada lapisan bawah. Hasil dari reaksi transesterifikasi dipisahkan dengan menggunakan corong pisah, setelah dipisahkan kemudian metil ester dievaporasi pada suhu sesuai dengan titik didih metanol. Ketika proses pencucian dengan akuades lebih mudah karena tidak banyak terjadi emulsi dan

tidak membutuhkan waktu yang lama dalam proses pencucian. Pada lapisan atas pencucian berupa metil ester dan lapisan bawah yaitu air dan gliserol yang larut dalam air. Selanjutnya metil ester hasil pemisahan dari air ditambahkan Na_2SO_4 anhidrat yang berfungsi untuk mengikat air yang masih terdapat dalam metil ester. Kemudian dilakukan penyaringan dengan kertas saring Whatman 40 dan didapat metil ester.

Pengaruh Berat Katalis KOH Terhadap Hasil pada Proses Transesterifikasi

Untuk mempelajari pengaruh berat katalis KOH pada reaksi transesterifikasi dilakukan dengan memvariasikan berat katalis KOH yaitu 0,1; 0,5; 1; 1,5; dan 2 %, sedangkan suhu dan waktu dibuat tetap yaitu 60-65 °C dan 2 jam.

Dari penelitian yang dilakukan, jika disajikan dalam bentuk grafik, diperoleh hasil seperti pada gambar 1 berikut :



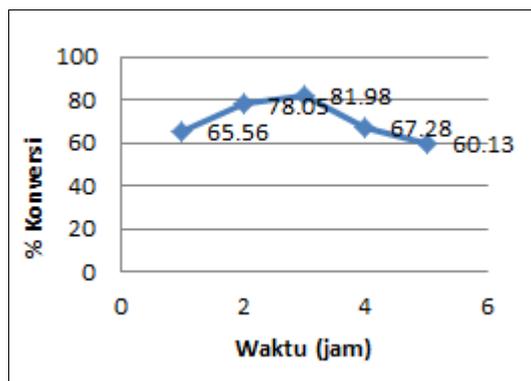
Gambar 1. Grafik hubungan antara berat katalis KOH dan hasil pada proses transesterifikasi

Dari grafik pada Gambar 1 terlihat bahwa dengan bertambahnya konsentrasi katalis maka konversi biodiesel cenderung meningkat. Konversi biodiesel katalis tertinggi didapat pada penggunaan katalis KOH 1 % yaitu 78,96 %. Pada penggunaan katalis KOH lebih rendah dari 1% biodiesel yang dihasilkan belum maksimal sedangkan pada penggunaan katalis lebih dari 1 % terjadi penurunan konversi biodiesel. Adanya penurunan tersebut mengindikasikan jumlah katalis yang digunakan telah berlebih. Kelebihan katalis dapat mengakibatkan berkurangnya hasil biodiesel. Hal ini disebabkan karena pemakaian katalis yang berlebih dapat mengakibatkan terjadinya reaksi saponifikasi (Julia, 2007).

Pengaruh Waktu Terhadap Hasil pada Proses Transesterifikasi

Untuk mempelajari pengaruh waktu reaksi transesterifikasi dilakukan dengan memvariasikan waktu reaksi yaitu 1, 2, 3, 4, dan 5 jam, sedangkan suhu dan berat katalis KOH dibuat tetap yaitu 60-65 °C dan 1 % b/b.

Dari penelitian yang dilakukan, jika disajikan dalam bentuk grafik, diperoleh hasil seperti pada gambar 2.



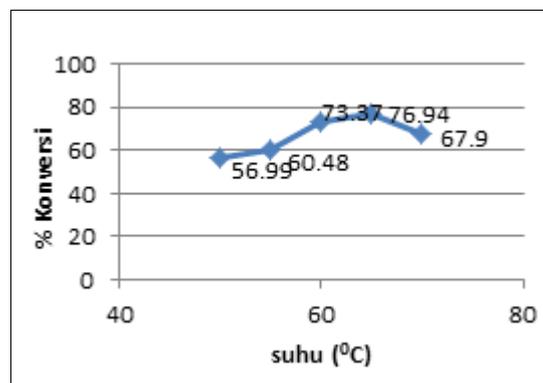
Gambar 2. Grafik hubungan antara waktu dan hasil pada proses transesterifikasi

Dari gambar 2 dapat dilihat bahwa konversi biodiesel optimum diperoleh pada proses transesterifikasi dengan waktu reaksi 3 jam yaitu 81,98 %. Semakin lama waktu transesterifikasi maka konversi yang dihasilkan semakin besar, hal ini karena akan memberikan kesempatan reaktan untuk bertumbukan satu sama lain lebih lama sehingga kinerja katalis akan lebih maksimal, tetapi penggunaan waktu yang terlalu lama juga dapat mengurangi efektifitas transesterifikasi karena dapat mengakibatkan terjadinya reaksi balik (Hikmah dan Zuliyana, 2010).

Pengaruh Suhu Terhadap Hasil pada Proses Transesterifikasi

Untuk mempelajari pengaruh suhu reaksi transesterifikasi dilakukan dengan memvariasikan suhu reaksi yaitu 50, 55, 60, 65, dan 70 °C, sedangkan waktu dan berat katalis KOH dibuat tetap yaitu 3 jam dan 1 % b/b. Dari penelitian yang dilakukan, jika disajikan dalam bentuk grafik, diperoleh hasil seperti pada gambar 3. Dari grafik pada gambar 3 menunjukkan bahwa semakin tinggi suhu reaksi yang dioperasikan sampai dengan 65°C, maka konversi biodiesel semakin besar. Hal ini terjadi karena dengan naiknya suhu, maka tumbukan antar partikel semakin besar, sehingga reaksi berjalan semakin

cepat dan konstanta reaksi semakin besar. Tetapi pada suhu yang melebihi titik didih metanol (65°C), terjadi penurunan konversi biodiesel. Penurunan konversi biodiesel ini disebabkan oleh hilangnya sebagian metanol karena penguapan (Julia, 2007).



Gambar 3. Grafik hubungan antara suhu dan hasil pada proses transesterifikasi

Karakterisasi Biodiesel

Analisis Biodiesel Dengan Spektrometer FTIR

Uji FTIR dilakukan pada lemak sapi dan biodiesel. Tujuan dilakukan pengujian dengan FTIR adalah untuk membuktikan adanya ester pada produk transesterifikasi, hal ini dapat dilihat dari serapan khas pada gugus C=O dan C-O. Hasil uji FTIR untuk lemak sapi dan biodiesel disajikan pada tabel 2.

Pada tabel 1 memperlihatkan adanya ester untuk lemak sapi memiliki dua karakteristik ikatan penyerapan yang kuat yang timbul dari karbonil (C=O) sekitar 1743,65 cm⁻¹ dan C-O pada 1056,99-1172,72 cm⁻¹. Getaran-getaran peregangan C-H dari rantai asam lemak muncul pada 2854,65-2924,09 cm⁻¹, sedangkan serapan tajam pada daerah 725,23cm⁻¹ merupakan serapan untuk gugus alkena (-CH=CH-) dari rantai asam lemak tak jenuh. Sedangkan daerah serapan -OH muncul pada 3464,15 cm⁻¹.

Pada tabel 1 terdapat perubahan serapan dari gugus karbonil C=O, gugus ester C-O untuk biodiesel. Pada lemak sapi gugus karbonil (C=O) memiliki serapan kuat pada 1743,65cm⁻¹ berubah menjadi 1734,04 cm⁻¹ pada metil ester, sedangkan untuk gugus C-O terjadi perubahan dari pergeseran 1056,99-1172,72cm⁻¹ menjadi 1017,47 -1197,82 cm⁻¹, perubahan juga terjadi pada daerah serapan tajam 725,23 cm⁻¹ menjadi 721,39 cm⁻¹ daerah ini merupakan serapan untuk

gugus alkena (CH=CH) dari rantai asam lemak tak jenuh.

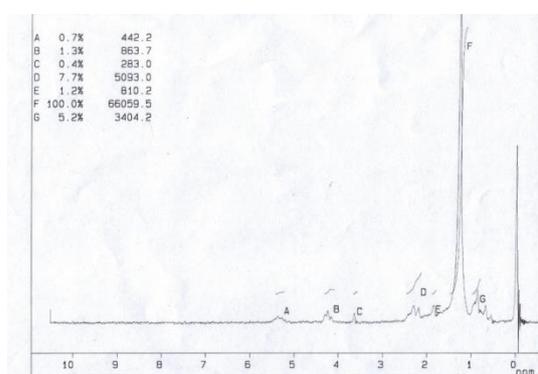
Tabel 1. Perbandingan FT-IR lemak sapi dan biodiesel

Gugus Fungsi	Daerah Serapan FT-IR Lemak Sapi (cm ⁻¹)	Daerah Serapan FT-IR Biodiesel (cm ⁻¹)
C-O	1056,99-1172,72	1017,47-1197,82
C=O	1743,65	1734,04
C-H	2854,65-2924,09	2849,87-2954,03
-CH ₂ -	1465,90	1436,03-1466,89
-CH ₃ -	1373,32	1362,73-1378,16
-CH ₂ =CH ₂ -	725,23	721,39
O-H	3464,15	3468,07

Serapan pada daerah 2849,87 - 2954,03 cm⁻¹ merupakan serapan untuk gugus C-H alifatik (*stretching*) diperkuat dengan serapan pada 1436,03 cm⁻¹ - 1466,89 cm⁻¹ yang merupakan serapan untuk CH₂ dan 1362,73 cm⁻¹-1378,16 cm⁻¹ merupakan serapan untuk CH₃. Pergeseran antara 1056,99 cm⁻¹ menjadi 1017,47 cm⁻¹ merupakan daerah rentang C-O yang berdekatan dengan CH₃ yang menunjukkan adanya gugus metil ester. Dan serapan pada 3468,07 cm⁻¹ merupakan daerah serapan khas untuk OH dari gliserol.

Analisis Biodiesel dengan Spektrometer ¹H-NMR

Biodiesel yang telah diperoleh kemudian dianalisis dengan ¹H-NMR untuk mengetahui presentasi konversi biodiesel dari lemak sapi tersebut.

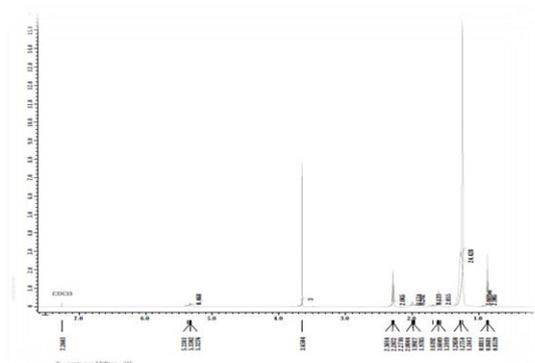


Gambar 4. Spektra ¹H-NMR lemak sapi

Proton metil ester berada pada daerah 3,7 ppm, dan proton α-CH₂ berada pada daerah 2,3 ppm. Sedangkan proton gugus gliserida

ditunjukkan oleh spektra pada daerah 4-4,3 ppm dan di daerah 5-6 ppm (Knothe, 2000; Gelbard dkk., 1995). Spektra ¹H-NMR lemak sapi sebelum diberikan perlakuan dapat dilihat pada gambar 4.

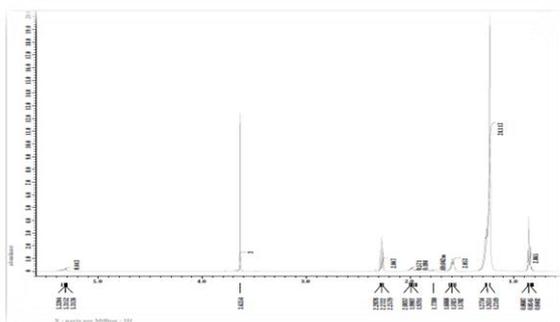
Dari Gambar 4 dapat dilihat spektra lemak sapi adanya proton dari gugus gliserida yang ditunjukkan pada daerah 4-5 ppm dan 5-6 ppm. Di mana gliserida ini akan diubah menjadi metil ester pada proses transesterifikasi. Pada daerah 1-2 ppm muncul puncak yang lebar dan tinggi, puncak ini terjadi karena proton-proton pada α-CH₂ asam lemak berada terlalu dekat sehingga geseran kimia juga menjadi terlalu dekat akibatnya puncak-puncak akan bergabung menjadi satu singlet di mana puncak-puncak tengah suatu multiplet makin tinggi sementara puncak-puncak pinggir akan mengecil. Hal ini disebut juga gejala pemiringan.



Gambar 5. Spektra ¹H-NMR biodiesel pada kondisi berat katalis optimum

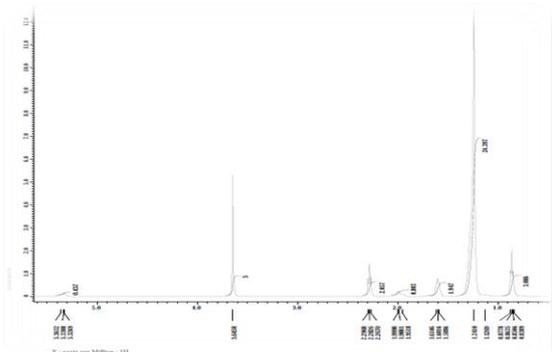
Spektra ¹H-NMR biodiesel pada kondisi berat katalis optimum diperlihatkan pada gambar 5. Dari hasil spektra biodiesel pada gambar 5 menunjukkan adanya spektra gliserol pada daerah 5-6 ppm, sedangkan pada daerah 4-4,3 ppm tidak terlihat. Dari hasil perhitungan untuk penentuan konversi biodiesel ini, maka diperoleh konversi metil ester sebesar 97,11 %. Sedangkan dari perhitungan secara eksperimen diperoleh konversi metil ester sebesar 78,96 %.

Spektra ¹H-NMR biodiesel pada kondisi waktu optimum transesterifikasi diperlihatkan pada gambar 6. Dari hasil spektra biodiesel pada gambar 6 menunjukkan adanya spektra gliserol pada daerah 5-6 ppm, sedangkan pada daerah 4-4,3 ppm tidak terlihat.



Gambar 6. Spektra $^1\text{H-NMR}$ biodiesel pada kondisi waktu transesterifikasi optimum

Proton metil ester berada pada daerah 3,63 ppm, dan proton $\alpha\text{-CH}_2$ berada pada daerah 2,27 ppm. Dari hasil perhitungan untuk penentuan konversi biodiesel ini, maka diperoleh konversi metil ester sebesar 98,02 %. Sedangkan dari perhitungan secara eksperimen diperoleh konversi metil ester sebesar 81,98 %.

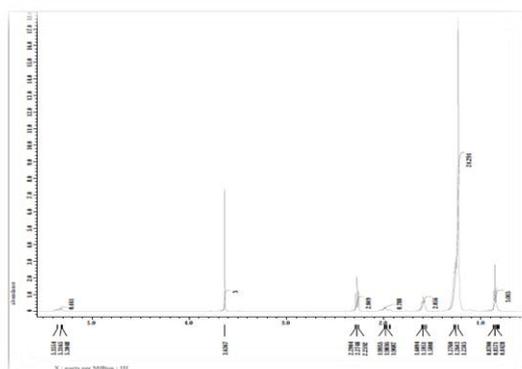


Gambar 7. Spektra $^1\text{H-NMR}$ biodiesel pada kondisi suhu transesterifikasi optimum

Spektra $^1\text{H-NMR}$ biodiesel pada kondisi suhu optimum transesterifikasi diperlihatkan pada Gambar 7. Dari hasil spektra biodiesel pada Gambar 7 menunjukkan adanya spektra gliserol pada daerah 5-6 ppm, sedangkan pada daerah 4-4,3 ppm tidak terlihat, sehingga untuk menentukan % konversi digunakan persamaan 2. Proton metil ester berada pada daerah 3,64 ppm, dan proton $\alpha\text{-CH}_2$ berada pada daerah 2,28 ppm. Dari hasil perhitungan untuk penentuan konversi biodiesel ini, maka diperoleh konversi metil ester sebesar 97,61 %. Sedangkan dari perhitungan secara eksperimen diperoleh konversi metil ester sebesar 76,94 %.

Spektra $^1\text{H-NMR}$ biodiesel kondisi optimum transesterifikasi diperlihatkan pada

gambar 8. Dari hasil spektra biodiesel pada gambar 8 menunjukkan adanya spektra gliserol pada daerah 5-6 ppm, sedangkan pada daerah 4-4,3 ppm tidak terlihat. Proton metil ester berada pada daerah 3,63 ppm, dan proton $\alpha\text{-CH}_2$ berada pada daerah 2,27 ppm.



Gambar 8. Spektra $^1\text{H-NMR}$ biodiesel pada kondisi optimum transesterifikasi

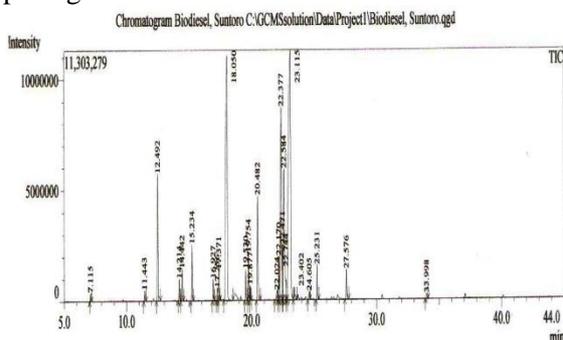
Dari hasil perhitungan untuk penentuan konversi biodiesel ini, maka diperoleh konversi metil ester sebesar 98,13 %. Sedangkan dari perhitungan secara eksperimen diperoleh konversi metil ester sebesar 78,96 %.

Analisis Hasil Biodiesel Dengan GC – MS

Biodiesel hasil reaksi esterifikasi dengan menggunakan katalis asam, H_2SO_4 dan reaksi transesterifikasi dengan menggunakan katalis basa, KOH kemudian dilakukan analisis GC-MS. Tujuannya adalah agar dapat mengetahui jenis metil ester yang terkandung dalam biodiesel dari lemak sapi yang dihasilkan melalui dua proses reaksi, yaitu esterifikasi dan transesterifikasi.

Berdasarkan data GC-MS, maka berbagai jenis metil ester yang ada pada biodiesel dapat ditentukan. Puncak yang terlebih dahulu keluar adalah ester dengan rantai karbon yang pendek. Setelah itu diikuti dengan rantai karbon yang lebih panjang. Kolom (fasa diam) yang digunakan bersifat non polar, sedangkan secara umum ester bersifat polar. Ester rantai pendek bersifat lebih polar dari pada ester rantai panjang. Sesuai hukum *like dissolve like* ester dengan rantai yang lebih panjang akan tertahan dalam kolom sedangkan ester rantai pendek akan lolos bersama fasa gerak keluar dari kolom.

Kandungan metil ester hasil analisis GC-MS pada biodiesel lemak sapi dapat ditunjukkan pada gambar 9 dan tabel 2 berikut ini:



Gambar 9. Kromatogram metil ester dari lemak sapi

Tabel 2. Kandungan metil ester dari lemak sapi hasil analisis GC-MS

No	Nama Senyawa	Puncak Ke-	% Area Senyawa
1	Metil pentadekanoat	4	0,70
2	Metil pentadekanoat	6	1,89
3	Metil palmitat	7	0,72
4	Metil palmitoleat	8	0,65
5	Metil palmitoleat	9	1,23
6	Metil palmitat	10	21,71
7	Metil margarat	11	1,08
8	Metil margarat	12	1,62
9	Metil 9,10 heksadekanoat	13	0,52
10	Metil margarat	14	3,92
11	Metil stearat	15	0,51
12	Metil linoleat	16	2,11
13	Metil oleat	17	12,52
14	Metil oleat	18	2,18
15	Metil oleat	19	7,59
16	Metil oktadekanoat	20	1,15
17	Metil stearat	21	30,04
18	Metil linoleat	22	0,65
19	Metil 8,9-oktadekanoat	23	0,29
20	Metil nonadekanoat	24	1,11
21	Metil nonadekanoat	25	1,14
22	Metil behenat	26	0,24

Pada gambar 9, kromatogram hasil pengujian GC-MS menunjukkan adanya 26 puncak tetapi hanya 22 puncak yang terdeteksi sebagai metil ester asam lemak (Tabel 3). Tiga puncak dengan persen area terbesar dihasilkan oleh puncak ke 10 yaitu metil palmitat ($C_{17}H_{34}O_2$) sebesar 21,71 % dengan waktu retensi 18,05 menit dan $m/z = 270$; puncak ke 17 yaitu metil oleat ($C_{19}H_{36}O_2$) sebesar 12,52 % dengan waktu retensi 22,377 menit dan $m/z = 296$; dan puncak ke 21 yaitu metil stearat ($C_{19}H_{38}O_2$) sebesar 30,04 % dengan waktu retensi 23,115 menit dan $m/z = 298$. Dalam ketentuan biodiesel terdapat syarat adanya bilangan setana di mana memiliki atom C sebanyak 16 atau lebih. Jadi ketiga jenis metil ester ini yaitu, metil stearat, metil palmitat dan metil oleat memenuhi ketentuan untuk dikatakan

sebagai biodiesel karena memiliki atom C lebih dari 16. Metil palmitat mempunyai rantai karbon yang paling pendek sehingga puncaknya muncul lebih awal dibandingkan metil oleat dan metil stearat. Sedangkan puncak oleat muncul lebih dulu dari metil stearat karena berat molekul metil stearat lebih besar dari pada berat molekul metil oleat.

Analisis Sifat Fisik Biodiesel Dengan Metode ASTM

Pengujian sifat fisik biodiesel dari lemak sapi diperoleh dengan metode pemeriksaan ASTM (*The American Society for Testing and Materials*) yang kemudian akan dibandingkan dengan standar SNI biodiesel. Hasil pengujiannya dapat dilihat pada tabel 3.

Tabel 3. Perbandingan karakter fisik biodiesel lemak sapi dengan SNI biodiesel

No	Jenis Pemeriksaan	Biodiesel Lemak Sapi	Metode Pemeriksaan	SNI Biodiesel *)
1	kerapatan spesifik 60/60 °F (g/ml)	0,8675	ASTM D1298	0,850 - 0,890
2	viskositas kinematis 40 °C (mm ² /s)	4,971	IKU/5.4/TK-02	2,3 - 6,0
3	titik nyala (°C)	134,5	IKU/5.4/TK-03	Min 100
4	titik tuang (°C)	27	IKU/5.4/TK-04	Maks 18
5	Sisa Karbon Conradson	0,018	ASTMD189	Maks 0,30
6	Korosi kepingan tembaga(100 °C)	1B	ASTMD130	Maks. No 3

a. Kerapatan spesifik

Kerapatan spesifik biodiesel dari lemak sapi yaitu 0,8675 g/cm³ telah memenuhi spesifikasi SNI biodiesel. Panas pembakaran dari biodiesel yang dihasilkan telah memenuhi standar ASTM (ASTM D1298) yaitu 0,850-0,890 g/cm³. Jika biodiesel mempunyai kerapatan spesifik melebihi ketentuan, akan terjadi reaksi tidak sempurna pada konversi minyak hewani. Biodiesel seperti ini akan meningkatkan keausan mesin, emisi, dan menyebabkan kerusakan pada mesin.

b. Viskositas kinematik

Viskositas kinematik diukur dengan metode pemeriksaan IKU/5.4/TK-02 dan memberikan hasil 4,971 mm²/s, hal ini juga telah memenuhi spesifikasi SNI biodiesel. Viskositas berkaitan dengan komposisi asam lemak dan tingkat kemurnian biodiesel, viskositas naik dengan

kenaikan panjang rantai karbon asam lemak jenuh, kenaikan panjang rantai karbon alkohol, penurunan panjang rantai karbon asam lemak tidak jenuh dan adanya kenaikan sisa -mono, -di, dan trigliserida dalam biodiesel.

Viskositas bahan bakar untuk mesin diesel perlu dibatasi. Viskositas yang terlalu rendah dapat mengakibatkan kebocoran pada pompa injeksi bahan bakar, sedangkan viskositas yang terlalu tinggi dapat mempengaruhi kerja cepat alat injeksi bahan bakar dan mempersulit pengkabutan bahan bakar minyak sehingga pembakaran menjadi kurang sempurna.

Viskositas kinematik biodiesel yang dihasilkan dari lemak sapi cukup rendah sehingga jika digunakan sebagai bahan bakar mesin diesel, hasil injeksi dalam ruang pembakaran mudah membentuk kabut dan memudahkan pembakaran.

c Titik nyala

Titik nyala atau *flash point* diukur dengan metode IKU/5.4/TK-03 dan memberikan hasil 134,5°C. Hasil ini telah memenuhi standar SNI biodiesel yaitu standar minimum 100°C. Penentuan titik nyala ini berkaitan dengan keamanan dalam penyimpanan dan penanganan bahan bakar (Prihandana dkk., 2006). Titik nyala yang tinggi akan memudahkan dalam proses penanganan, penyimpanan, dan pengangkutan karena dapat mengurangi resiko penyalan. Apabila titik nyala rendah mengakibatkan bahan bakar tersebut mudah terbakar dalam penyimpanannya.

d. Titik tuang

Titik tuang atau *pour point* diukur dengan metode analisa IKU/5.4/TK-04. Titik tuang adalah suatu angka yang menunjukkan suhu terendah di mana bahan bakar masih dapat mengalir atau dituang apabila didinginkan pada kondisi tertentu (Prihandana, dkk., 2006). Hasil uji titik tuang (*pour point*) yaitu sebesar 27°C belum memenuhi standar kualitas biodiesel, karena lebih besar daripada batasan SNI biodiesel yaitu maksimal 18°C. Pada uji titik tuang berhubungan dengan viskositas, yaitu dengan semakin rendah viskositas biodiesel, maka semakin mudah biodiesel untuk mengalir pada kondisi tertentu. Titik tuang menunjukkan suhu di mana minyak mulai membeku atau

berhenti mengalir. Titik tuang yang tinggi akan membuat mesin sulit dinyalakan pada suhu yang rendah. Nilai titik tuang biodiesel dari lemak sapi ini membuat penggunaan biodiesel pada mesin diesel akan sukar menyala pada suhu rendah.

e. Sisa karbon Conradson

Hasil uji sisa karbon Conradson biodiesel dari lemak sapi dengan menggunakan metode ASTM D189 yaitu sebesar 0,018 % wt telah memenuhi standar kualitas biodiesel. Sisa karbon Conradson adalah nilai karbon yang tertinggal setelah penguapan dan pembakaran habis. Tingkatan residu karbon tergantung pada jumlah asam lemak bebas dan jumlah trigliserida (Prihandana dkk, 2006).

Widyastuti (2007) mengatakan bahwa kandungan sisa karbon yang tinggi akan merugikan jika diaplikasikan pada mesin karena akan menghambat pengoperasian mesin dan merusak semua bagian pipa injeksi bahan bakar. Sisa karbon yang lebih kecil dapat mengurangi deposit karbon yang terbentuk dan juga mengurangi polusi udara.

f. Korosi kepingan tembaga

Korosi kepingan tembaga (*Cooper Strip Corrosion= CCR*) biodiesel dari lemak sapi pada 100°C adalah 1b sehingga memenuhi standar ASTM (ASTM D 130) yaitu maksimal no 3 (Lampiran 9). Tes ini dilakukan untuk mengukur pengaruh bahan bakar terhadap tingkat korosi tembaga yang berkaitan dengan kadar asam lemak bebas biodiesel. Tingkatan korosi kepingan tembaga tergantung dari kadar asam lemak bebas, gliserida, logam alkali sebagai katalis yang sudah dalam bentuk sabun. Dari ketiga penyebab tersebut pengotor dari sisa katalis lebih banyak berpengaruh terhadap nilai CCR. Di samping komponen tersebut menurut Mittelbach dan Remschmidt (2004) nilai CCR ditentukan pula oleh metil ester dari asam lemak tidak jenuh dengan ikatan rangkap lebih dari satu dan polimer yang terbentuk selama proses.

KESIMPULAN

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, maka dapat disimpulkan sebagai berikut :

1. Kondisi optimum pembuatan biodiesel pada reaksi transesterifikasi menggunakan katalis KOH dan pelarut metanol adalah, berat katalis KOH 1%, waktu reaksi 3 jam, dan suhu 65 °C.
2. Biodiesel dari lemak sapi dengan menggunakan pelarut metanol dan katalis KOH memiliki kerapatan spesifik, viskositas kinematik, titik nyala, sisa karbon Conradson, dan korosi kepingan tembaga yang telah memenuhi standar SNI biodiesel namun masih memiliki titik tuang yang melebihi standar SNI biodiesel.

DAFTAR PUSTAKA

- Bandjar, A., Sutapa, I., Rosmawaty, R., & Mahulau, N. (2014). The Utilitasion of Beef Tallow Into Biodiesel With Heterogenous Catalyst. *Indonesian Journal Of Chemical Research*, 2(1), 166-170.
- Elisabeth, J. dan Haryati, T., 2001, Biodiesel Sawit Bahan Bakar Alternatif yang Ramah Lingkungan, *Berita BPPT*, Oktober, 1-4.
- Enchinar, J. M., Gonzales, J. F., Rodrigues, J. J. dan Tejedor, A., 2002, Biodiesel Fuels from Vegetables Oils, Transesterification of *Cynara cardulus* L., Oils with Ethanol, *Energy and Fuels*, 16.
- Fransina, E., Sutapa, I., Hehanussa, S., 2013, Cow's Fat Processing To Biodiesel By NaOH As Catalyst In Methanol. *Indonesian Journal Of Chemical Research*, 1(1), 23-27
- Freedman, B., Pryde, E. H., dan Mounts, T. L., 1984, Variables Affecting of Fatty Esters from Transesterified Vegetables Oil, *Jurnal of American Oil Chemist.*, 61, 1638-1643.
- Gelbard, G., O. Bres, R. M. Vargas, F. Vielfaure, dan U. F. Schucgardt, 1995, ¹H Nuclear Magnetic Resonance Determination The Transesterification of Rapeseed Oil with Methanol, *J. AM Oil Chem. Soc.*, 72, 1239-1241.
- Hikmah, M. N. dan Zuliyana, 2010, *Pembuatan Metil ester dari Minyak Dedak dan Metanol dengan Proses Esterifikasi dan Transesterifikasi*, Skripsi, Universitas Diponegoro.
- Julia, D., 2007, *Kajian Pengaruh Temperatur dan Persen Berat KOH Terhadap Konversi Produk Transesterifikasi Minyak Kelapa*, Skripsi, Universitas Mulawarman.
- Knothe, G., 2000, Monitoring a Progressing Transesterification Reaction by Fiber-Optic Near Infrared Spectroscopy with Correlation to H Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, *Jpn. AM. Oil. Chem. Soc.*, 77, 9483, 489-493.
- Knothe, G., 2010, Biodiesel and Renewable Diesel: A Comparison, *Progress in Energy and Combustion Science*, 36, 364-373.
- Leung, Y. C. D., Xuan W., dan Leung, M. K. H., 2010, *A Review On Biodiesel Production Using Catalyzed Transesterification*, *Applied Energy*.
- Ma, F. dan Hanna M. A., 1999, Biodiesel Production: A Review, *Bioresour. Technol.*, 70, 1-15.
- Mastutik, D., 2006, *Transesterifikasi Minyak Jelantah Kelapa Sawit menjadi Biodiesel menggunakan Zeolit-Y Melalui Proses Esterifikasi*, Tesis, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.
- Nugroho, A., 2006, *Biodiesel Jarak Pagar, Bahan Bakar Alternatif yang Ramah Lingkungan*, PT Agro Media, Tangerang.
- Pinto, A. C., Guarieiro, L. L. N., Rezende, M.J. C., Ribeiro, N. M., Torres, E. A., Lopes, W. A., Pereira, P. A. P., dan Andrade, J. B., 2005, Biodiesel: An Overview, *J. Braz. Chem. Soc.*, 16, 1313-1330.
- Prihandana, R., Hendroko, R., dan Nuramin, M., 2006, *Menghasilkan Biodiesel Murah*, Penerbit Agromedia, Bogor.
- Sutapa, I., Rosmawaty, R., Samual, I., 2013, Biodiesel Production From Bintanggur Oil (*Callophyllum inophyllum* L.) Using Calsium Oxide (CaO) Catalyst. *Indonesian Journal Of Chemical Research*, 1(1), 53-60
- Widyastuti, L., 2007, *Reaksi Metanolisis Minyak Biji Jarak Pagar Menjadi Metil Ester Sebagai Bahan Bakar Pengganti Minyak Diesel dengan Menggunakan Katalis KOH*, Skripsi Fakultas MIPA KIMIA, Universitas Negeri Semarang, Semarang.
- Zhang, Y., M. A. Dubè, McLean, D. D., dan Kates, M., 2003, Biodiesel Production from Waste Cooking Oil: 1. Process Design and Technological Assessment, Review Paper, *Bioresource Technology*, 89, 1-16