

**PROSES TRANSESTERIFIKASI PADA PEMBUATAN
BIODIESEL MENGGUNAKAN MINYAK NYAMPLUNG
(*Calophyllum inophyllum* L.) YANG TELAH
DILAKUKAN ESTERIFIKASI**

*(Transesterification Process in Biodiesel Manufacture Using Esterified
Nyamplung Oil (*Calophyllum inophyllum* L.) as Raw Material)*

Oleh/By :

R. Sudradjat¹⁾, Sahirman²⁾, A. Suryani³⁾ & D. Setiawan¹⁾

¹⁾Pusat Litbang Hasil Hutan, Jl. Gunung Batu No. 5 Bogor 16610;
Telp./Fax : (0251) 8633378 / 8633413

²⁾Pusat Pengembangan dan Pemberdayaan Pendidik dan
Tenaga Kependidikan (PPPPTK) Pertanian, Cianjur

³⁾Departemen Teknologi Industri Pertanian, Fateta, Kampus IPB Darmaga
PO. Box 220 Bogor 16002

Diterima 16 April 2008, disetujui 3 Maret 2010

ABSTRACT

*The aims of this research is to know the condition process for making biodiesel from nyamplung (*Calophyllum inophyllum* L.) seed oil that has been esterified to yield product qualification fit to the Indonesian National Standard (SNI). The process consists of degumming, esterification and transesterification. The objective of transesterification was to find the optimum value of methanol molar ratio and optimum NaOH catalyst concentration. Some process variables conducted were temperature, mixing speed, methanol molar ratio, and transesterification reaction time.*

Optimum transesterification process obtained at methanol on oil molar ratio of 6:1, NaOH concentration of 1%, temperature 60° C, time 30 minutes and mixing speed of 400 rpm. The results showed that nyamplung seed biodiesel oil properties including flash point, water and sediment content, sulphurs content, copper strip corrosion, cetane number, free glycerine content, total glycerine content, phosphorus content, 90% recovery of distillation temperature, iodine number, and ester of alkyl content meet the Anonim (2006), but viscosity, sulphate ash, carbon residue and acid number had not conformed with the standard yet.

Keywords : Nyamplung oil, esterification, transesterification, biodiesel

ABSTRAK

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui kondisi proses pembuatan biodiesel dari minyak nyamplung dengan kualifikasi produk sesuai persyaratan Standar Nasional Indonesia (Anonim, 2006). Penelitian ini terdiri dari degumming, esterifikasi dan transesterifikasi. Optimasi proses transesterifikasi dilakukan dengan mencari kondisi optimum penggunaan rasio molar metanol-minyak dan konsentrasi katalis NaOH. Penelitian pengaruh variabel proses terhadap hasil transesterifikasi meliputi pengaruh suhu, kecepatan pengadukan, rasio molar metanol-minyak dan waktu reaksi transesterifikasi.

Proses transesterifikasi minyak nyamplung yang optimum diperoleh pada rasio molar metanol-minyak 6:1, katalis NaOH 1% yang dilakukan pada temperatur transesterifikasi 60^o C, waktu 30 menit dan kecepatan pengadukan 400 rpm. Sifat-sifat biodiesel hasil penelitian sebagian besar telah memenuhi standar Indonesia (Anonim, 2006) meliputi massa jenis, angka setana, titik nyala mangkok tertutup, korosi kepingan tembaga, air dan sedimen, temperatur distilasi 90%, kandungan belerang, kandungan fosfor, kandungan gliserol total, kandungan gliserol bebas, kandungan alkil ester serta angka iodium, sedangkan viskositas kinematik 40^o C, residu karbon, titik kabut, abu tersulfatkan dan bilangan asam belum memenuhi standar.

Kata kunci: Minyak nyamplung, esterifikasi, transesterifikasi, biodiesel

I. PENDAHULUAN

Pemerintah Republik Indonesia menargetkan tahun 2005 - 2009 memproduksi biodiesel 2% dari konsumsi solar (0,72 juta KL), pada tahun 2010 - 2015 sebesar 3% dari konsumsi solar (1,5 juta KL) dan pada tahun 2016 - 2025 sebesar 5% dari konsumsi solar (4,7 juta KL) (Sahirman, 2008). Indonesia memiliki banyak spesies tanaman penghasil minyak nabati yang dapat digunakan sebagai bahan baku biodiesel, akan tetapi minyak yang dihasilkan oleh petani di pedesaan (minyak rakyat) mempunyai kualitas jelek dengan asam lemak bebas (FFA) yang tinggi. Salah satu jenis minyak rakyat tersebut adalah minyak nyamplung yang dihasilkan oleh petani di Kabupaten Kebumen dan Cilacap, Jawa Tengah.

Menurut Tyson (2004) minyak atau lemak yang mengandung FFA 10% dapat menurunkan rendemen biodiesel hingga mencapai 30%, minyak yang mengandung kadar FFA yang tinggi akan membentuk sabun pada proses produksi biodiesel sehingga akan menyulitkan proses pencucian dan memungkinkan hilangnya produk (Canakci dan Gerpen, 2001). Reaksi esterifikasi dipengaruhi oleh beberapa faktor diantaranya adalah rasio molar metanol terhadap kadar FFA, waktu reaksi, suhu, konsentrasi katalis dan kadar air pada minyak. Menurut Sudradjat *et al.*, (2007) perlakuan terbaik proses esterifikasi minyak nyamplung diperoleh pada penggunaan katalis HCl 6% (v/v), waktu reaksi 30 menit dan rasio molar metanol terhadap kadar FFA sebanyak 20:1.

Transesterifikasi minyak kedelai dilakukan dengan NaOH 1%, temperatur 60^o C, rasio molar metanol-minyak 6:1 (Freedman *et al.*, 1984). Minyak sawit dilakukan transesterifikasi dengan katalis KOH 1%, temperatur 60^o C, rasio metanol terhadap minyak 6:1, waktu 30 menit dengan reaktor batch menghasilkan biodiesel dengan konversi 90 - 98% (Darnoko dan Cheryan, 2000). Proses transesterifikasi minyak nabati dilakukan dengan menggunakan KOH atau NaOH 0,5 - 1%, temperatur 60 - 80^o C, tekanan 1 atmosfer, rasio molar metanol-minyak 6:1 dan dengan pengadukan 5-10 menit setelah penambahan metanol (Lele, 2005). Proses transesterifikasi minyak jarak pagar dilakukan dengan NaOH 0,5%, suhu 60^o C, waktu 30 menit dan metanol 10% (Sudradjat *et al.*, 2005). Menurut Canakci dan Gerpen (2003), transesterifikasi terhadap minyak yang mempunyai bilangan asam 1,54 mg KOH/g dilakukan dengan menggunakan katalis NaOCH₃ 0,82%, rasio metanol minyak 6:1 yang keduanya dihitung dari jumlah minyak, suhu 55 - 60^o C, waktu 1 jam, kemudian dilanjutkan dengan pencucian sebanyak empat kali dan setiap kali pencucian menggunakan air panas bersuhu 60^o C sebanyak 50% dari berat ester.

II. BAHAN DAN METODE

A. Lokasi

Penelitian dilaksanakan di Laboratorium Kimia dan Energi, Pusat Litbang Hasil Hutan Bogor, Laboratorium Pengujian Mutu PPPPTK (Pusat Pengembangan dan Pemberdayaan Pendidik dan Tenaga Kependidikan) Pertanian, Cianjur dan Laboratorium Proses Lemigas, Jakarta.

B. Bahan dan Alat

Bahan baku yang digunakan dalam penelitian ini adalah minyak dan biji nyamplung (bintangur) berasal dari Kebumen, Jawa Tengah. Bahan kimia yang digunakan, antara lain : metanol pa., etanol, asam sulfat pa., asam klorida, NaOH pa., KOH pa., asam fosfat, natrium sulfat anhidrat, natrium karbonat dan lain-lain.

Peralatan yang digunakan: satu rangkaian reaktor esterifikasi-transesterifikasi yang terdiri atas labu mulut dua, pendingin balik, termokopel, pengaduk, statif, klem penjepit dan hot plate stirer, mesin pengepres sistem hidrolis manual, alat distilasi, kompor listrik, pengaduk (*stirrer*), erlenmeyer, tabung reaksi, desikator, penangas air, labu ukur, neraca analitik, oven, pipet, corong pemisah, buret, tabung reaksi dan viskosimeter Ostwald.

C. Prosedur Kerja

1. Proses esterifikasi

Tahapan ini merupakan proses yang bertujuan untuk menurunkan kadar asam lemak bebas. Kondisi proses esterifikasi yang digunakan yaitu suhu 60° C, rasio molar metanol terhadap FFA 20:1, katalis HCl 6% dari FFA, kecepatan pengadukan 300 rpm dan waktu esterifikasi 30 menit (Sudradjat *et al.*, 2007).

2. Proses transesterifikasi

Tahapan ini bertujuan untuk menentukan faktor yang berpengaruh terhadap proses transesterifikasi minyak nyamplung menjadi biodiesel. Faktor-faktor yang dimaksud meliputi suhu, kecepatan pengadukan, rasio molar metanol-minyak dan konsentrasi katalis. Hasil proses transesterifikasi akan terbentuk dua lapisan yaitu gliserol pada bagian bawah dan metil ester (*crude biodiesel*) pada bagian atas. Dengan menggunakan corong pemisah, gliserol dengan mudah dapat dipisahkan dari metil ester. Selanjutnya metil ester yang diperoleh dicuci dengan menggunakan air panas bersuhu 60 - 70° C yang telah ditambahkan asam asetat sebanyak 0,03% dari volume minyak. Pencucian dilakukan sampai air cucian jernih dan netral (pH = 7). Selanjutnya metil ester dikeringkan dengan menggunakan pemanasan suhu 105° C selama 15 menit dengan *hot plate*, dilanjutkan dengan pengeringan vakum selama 15 menit sampai tidak terbentuk gelembung uap air lagi.

Percobaan mempelajari pengaruh suhu esterifikasi, kecepatan pengadukan, rasio molar metanol-minyak dan konsentrasi katalis dilakukan secara terpisah menggunakan rancangan acak lengkap (RAL). Masing-masing percobaan di atas diulang tiga kali dengan analisis keragaman satu arah dan untuk mengetahui taraf perlakuan yang berbeda digunakan uji Duncan. Rasio molar metanol-minyak yang digunakan ada 3 taraf yaitu 3, 6 dan 9. Waktu

transesterifikasi yang digunakan ada 7 taraf percobaan yaitu 0, 5, 10, 15, 20, 25 dan 30 menit. Kecepatan pengadukan yang dicobakan ada 5 taraf yaitu 100, 200, 300, 400 dan 500 rpm. Suhu transesterifikasi yang dicobakan ada 3 taraf yaitu 45° , 60° dan 75° C. Konsentrasi katalis terhadap minyak yang dicobakan ada 4 taraf yaitu 0,5%, 1,0%, 1,5% dan 2%.

3. Optimasi proses

Optimasi proses transesterifikasi (optimasi respon proses transesterifikasi) dilakukan berdasarkan pengaturan kondisi proses dengan cara menentukan titik optimum pada setiap variabel (perlakuan) proses dengan menggunakan metode permukaan respon (*Surface Respon Methode*) (Box *et al.*, 1978 dan Montgomery, 1991). Respon hasil esterifikasi yang dioptimasi adalah kadar asam lemak bebas (FFA). Taraf percobaan yang diambil didasarkan pada hasil penelitian kajian pengaruh dan dikaitkan dengan hasil studi pustaka. Rentang rasio molar metanol-minyak terhadap minyak mempertimbangkan hasil penelitian Freedman *et al.* (1984), Darnoko dan Cheryan (2000) serta Lele (2005) yaitu sekitar 6:1. Rentang katalis mempertimbangkan hasil penelitian Darnoko dan Cheryan (2000), Lele (2005) serta Canacki dan Gerpen (2003) yaitu sekitar yaitu 1% dari jumlah minyak. Suhu esterifikasi, waktu esterifikasi dan kecepatan pengadukan ditetapkan sama untuk seluruh perlakuan berdasarkan hasil penelitian pendahuluan. Pengolahan data optimasi respon menggunakan program Minitab 14 (Iriawan dan Astuti, 2006).

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

A. Penentuan Kondisi Proses Transesterifikasi

Hasil analisis bahan baku minyak nyamplung adalah massa jenis $0,944 \text{ gr/cm}^3$, viskositas 56,70 cP, kadar asam lemak bebas (FFA) 29,53%, bilangan penyabunan 198,1 mg KOH/g, dan bilangan iod 86,42 mg/g, sedangkan kadar FFA minyak nyamplung hasil esterifikasi 4,6%. Biodiesel hasil proses transesterifikasi ditampilkan pada Gambar 1.



Gambar 1. Biodiesel dari proses transesterifikasi pada rasio molar metanol minyak 6:1 dan katalis NaOH 1% (a : bahan, b : biodiesel)

Figure 1. Biodiesel from transesterification process at molar ratio of methanol-oil 6:1 and catalyst NaOH 1% from nyamplung oil that has been esterified (a : raw material, b : product)

Proses esterifikasi menghasilkan produk dengan dua lapisan yang sangat kontras, sehingga mudah dipisahkan. Lapisan atas adalah metil ester sedangkan lapisan bagian bawah adalah gliserol, sisa metanol dan katalis. Diperlukan waktu dua jam agar terjadi pengendapan gliserol secara sempurna. Keberhasilan proses transesterifikasi ditentukan oleh beberapa parameter diantaranya adalah penurunan viskositas dan penurunan FFA. Proses transesterifikasi dipengaruhi oleh beberapa faktor diantaranya adalah suhu, kecepatan pengadukan, waktu, rasio molar metanol-minyak, katalis dan kadar FFA bahan baku. Pengukuran parameter proses dilakukan terhadap metil ester kasar (*Crude methyl ester*) setelah pencucian dan pengeringan.

Penelitian pengaruh kondisi proses terhadap hasil transesterifikasi telah banyak dilakukan misalnya Freedman *et al.* (1986) dan Nouredini dan Zhu (1997) terhadap minyak kedelai, Darnoko dan Cheryan (2000) dan Cheng *et al.* (2004) terhadap minyak kelapa sawit, Sudradjat *et al.* (2005) terhadap minyak jarak dan Gerpen *et al.* (2004) terhadap minyak kedelai dan lemak hewan.

1. Pengaruh suhu transesterifikasi

Suhu transesterifikasi yang digunakan adalah 45° C, 60° C dan 75° C, sedangkan konsentrasi katalis, waktu, rasio molar metanol-minyak, kecepatan pengadukan masing-masing berturut-turut adalah 1%, 30 menit, 6:1 dan 400 rpm. Hasil pengamatan viskositas, berat jenis dan rendemen biodiesel dari proses transesterifikasi disajikan pada Tabel 1.

Tabel 1. Kadar FFA, viskositas, massa jenis dan rendemen biodiesel dari proses transesterifikasi dengan pengadukan 400 rpm, konsentrasi katalis 1%, rasio molar metanol-minyak 6:1 dan waktu 30 menit

Table 1. The FFA content, density and yield of biodiesel using transesterification condition: mixing 400 rpm, catalyst 1%, methanol-oil molar ratio 6:1 and time 30 minutes

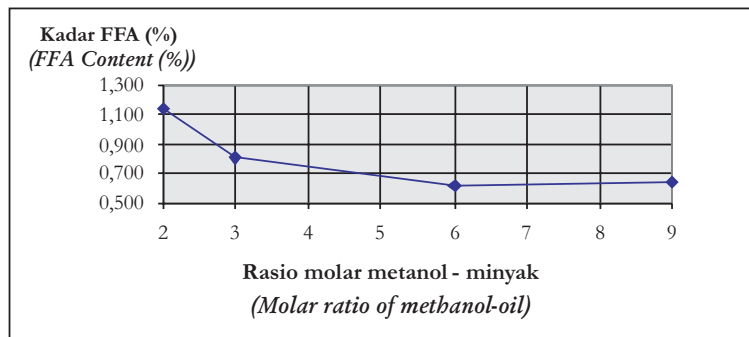
Parameter (Parameters)	Suhu (Temperature)		
	45° C	60° C	75° C
Viskositas (<i>Viscosity</i>), cP	8,9	8,4	10,3
Asam lemak bebas (<i>Free Fatty Acid</i>), %	0,661	0,643	0,615
Massa jenis (<i>Density</i>), g/cm ³	0,889	0,886	0,880
Rendemen (<i>Yield</i>), %	66,4	69,8	68,0

Berdasarkan Tabel 1 menunjukkan bahwa kadar FFA dan berat jenis tidak ada perbedaan yang nyata, tetapi untuk viskositas dan rendemen transesterifikasi suhu 60° C menunjukkan perlakuan yang paling baik karena menghasilkan viskositas yang lebih rendah dan rendemen yang lebih tinggi, hal ini kemungkinan pada suhu yang lebih tinggi akan terjadi

proses awal polimerisasi di mana ikatan OH digantikan oleh CH. Suhu 60° C juga digunakan untuk transesterifikasi oleh Darnoko dan Cheryan (2000), Cheng *et al.* (2004), Sudradjat *et al.* (2005) dan Gerpen *et al.* (2004).

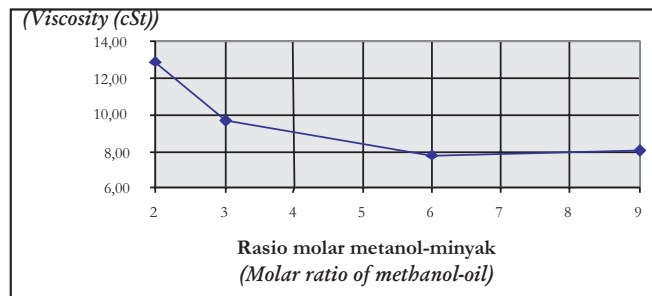
2. Pengaruh rasio molar metanol-minyak

Rasio molar metanol-minyak transesterifikasi yang dicoba adalah 2:1, 3:1, 6:1 dan 9:1, sedangkan faktor lain sama yaitu waktu transesterifikasi 30 menit, kecepatan pengadukan 400 rpm, suhu 60° C dan katalis NaOH 1% dari jumlah minyak. Hasil pengukuran kadar FFA dan viskositas akhir proses transesterifikasi disajikan pada Gambar 2 dan 3.



Gambar 2. Kadar FFA biodiesel pada berbagai rasio molar metanol-minyak pada transesterifikasi dengan NaOH 1%, waktu 30 menit, pengadukan 400 rpm dan suhu 60° C

Figure 2. The FFA content at various of ratios of methanol-oil at transesterification NaOH catalyst 1%, time 30 minutes, mixing 400 rpm and temperature 60° C



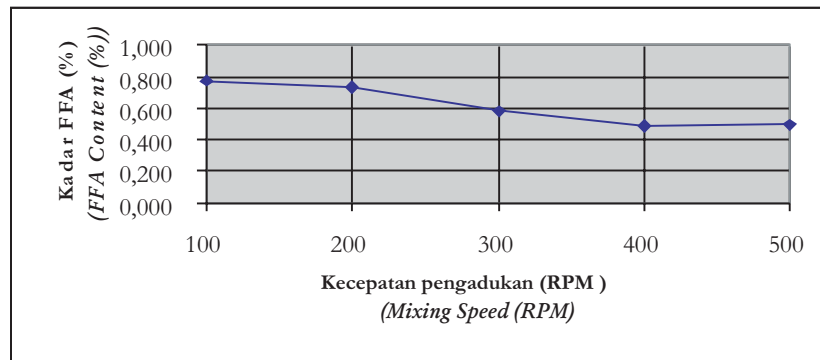
Gambar 3. Viskositas biodiesel pada berbagai rasio molar metanol-minyak. hasil proses transesterifikasi dengan NaOH 1%, kecepatan pengadukan 400 rpm, suhu 60° C dan waktu 30 menit.

Figure 3. Viscosity at various of ratios of methanol-oil at transesterification NaOH catalyst 1%, time 30 minutes, mixing speed 400 rpm, temperature 60° C and time 30 minutes

Berdasarkan parameter viskositas produk setelah proses transesterifikasi ternyata ada perbedaan yang nyata penggunaan rasio molar metanol-minyak dalam proses transesterifikasi. Rasio molar metanol-minyak 3:1 menghasilkan viskositas yang masih relatif tinggi dibandingkan dengan rasio molar metanol-minyak 6:1 dan 9:1 dan tidak ada perbedaan yang nyata antara rasio molar metanol-minyak 6:1 dan 9:1. Pada rasio molar 6:1 menghasilkan kadar FFA dan viskositas yang paling baik, karena memang untuk kesempurnaan reaksi diperlukan metanol yang berlebih guna menghindari reaksi bolak-balik, tetapi pada kondisi rasio yang terlalu tinggi juga tidak efektif (tidak meningkatkan reaksi antar molekul). Rasio molar metanol-minyak 6:1 digunakan juga untuk proses transesterifikasi oleh Freedman *et al.* (1986), Nouredini dan Zhu (1997), Darnoko dan Cheryan (2000) serta Cheng *et al.* (2004).

3. Pengaruh kecepatan pengadukan

Kecepatan pengadukan berkaitan dengan kebutuhan energi untuk proses tumbukan supaya reaksi dapat berlangsung dengan sempurna. Kecepatan Pengadukan yang dicobakan adalah 100 rpm, 200 rpm, 300 rpm, 400 rpm dan 500 rpm pada suhu, waktu, rasio molar metanol-minyak, dan konsentrasi katalis yang sama masing-masing adalah 60°C, 30 menit, 6:1 dan 1% seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.



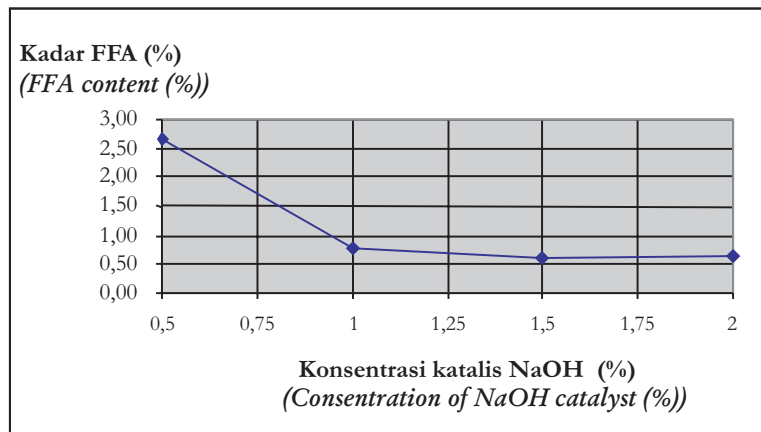
Gambar 4. Kadar FFA pada berbagai kecepatan pengadukan setelah proses transesterifikasi pada suhu 60°C, NaOH 1%, rasio molar metanol-minyak 6:1 dan waktu 30 menit

Figure 4. FFA content at various mixing speeds of temperature process transesterification 60°C, NaOH catalyst 1%, time 30 minutes and molar ratio methanol-oil 6:1

Berdasarkan Gambar 4 ternyata semakin tinggi intensitas pengadukan sampai dengan 400 rpm kadar FFA akhir transesterifikasi semakin kecil akan tetapi antara 400 rpm dan 500 rpm tidak ada perbedaan yang nyata. Dengan demikian kecepatan Pengadukan 400 rpm dipilih untuk perancangan proses transesterifikasi. Kecepatan pengadukan yang digunakan untuk proses transesterifikasi bervariasi tergantung dari bahan baku yang digunakan. Cheng *et al.* (2004) menggunakan kecepatan pengadukan 350 rpm, sedangkan Nouredini dan Zhu (1997) menggunakan kecepatan 400 - 600 rpm.

4. Pengaruh konsentrasi katalis

Konsentrasi katalis yang digunakan sebaiknya tepat karena konsentrasi katalis yang berlebih menyebabkan pemborosan sebaliknya jika konsentrasi kurang mengakibatkan reaksi transesterifikasi tidak berjalan sempurna sehingga kadar asam lemak bebas akhir masih tinggi. Konsentrasi katalis yang dicobakan adalah 0,5%; 1%; 1,5% dan 2% pada suhu, waktu, rasio molar metanol-minyak, kecepatan pengadukan yang sama masing-masing adalah 60° C, 30 menit, 6:1 dan 400 rpm seperti yang ditunjukkan pada Gambar 5.



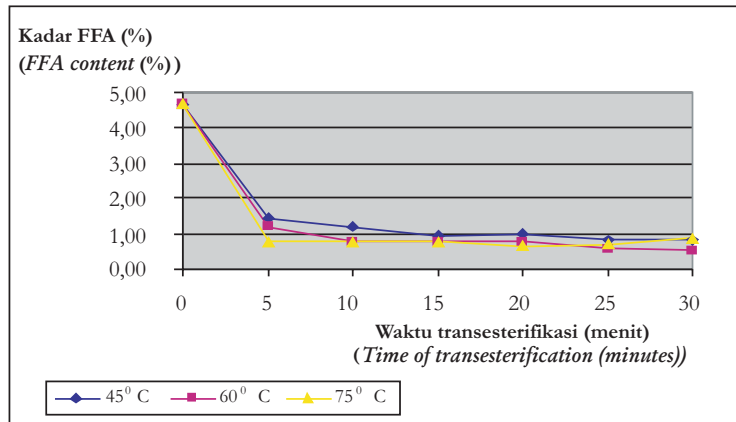
Gambar 5. Kadar FFA biodiesel pada berbagai konsentrasi katalis NaOH pada proses transesterifikasi dengan kecepatan pengadukan 400 rpm, suhu 60° C, rasio molar metanol-minyak 6:1, waktu 30 menit

Figure 5. FFA Content at various NaOH catalysts of transesterification process by mixing speed 400 rpm, temperature 60° C, molar ratio of methanol-oil 6:1 and time 30 minutes

Berdasarkan Gambar 5 ada perbedaan nyata pemakaian katalis NaOH 0,5% dengan pemakaian katalis 1%, 1,5% dan 2% namun pemakaian katalis 1%, 1,5% dan 2% tidak berbeda. Dengan demikian pemakaian katalis 1% adalah paling sesuai dengan konsentrasi lainnya. Konsentrasi katalis NaOH 1% disarankan untuk proses transesterifikasi oleh (Fredman *et al.*, 1984; Nouredini dan Zhu, 1997; Gerpen *et al.*, 2004; dan Lele, 2005).

5. Pengaruh waktu

Waktu transesterifikasi yang dicobakan adalah 5 menit, 10 menit, 15 menit, 20 menit, 25 menit dan 30 menit. Kadar FFA setelah proses transesterifikasi 45° C, 60° C dan 75° C pada konsentrasi katalis, waktu, rasio molar metanol-minyak, kecepatan pengadukan yang sama masing-masing berturut-turut adalah 1%, 30 menit, 6:1 dan 400 rpm. Hasil pengamatan kadar FFA ditunjukkan pada Gambar 6.



Gambar 6. Kadar FFA pada berbagai waktu dan suhu transesterifikasi dengan kecepatan pengadukan 400 rpm, konsentrasi katalis NaOH 1%, suhu 60° C, rasio molar metanol-minyak 6:1

Figure 6. FFA content at various time and temperature with mixing speed of 400 rpm, catalyst NaOH 1%, temperature 60° C, molar ratio methanol oil 6:1

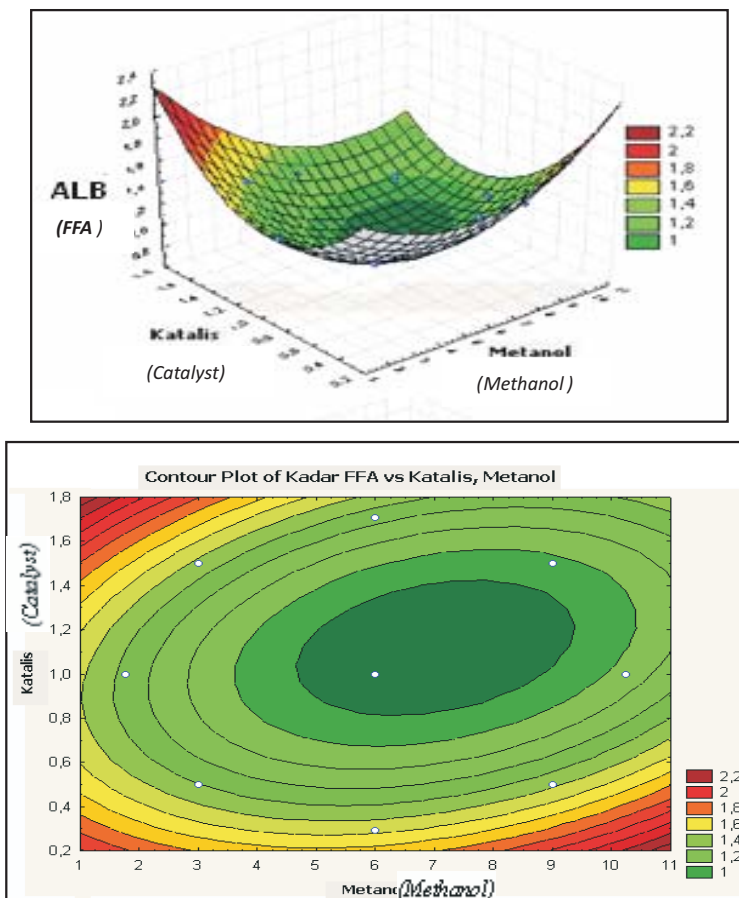
Berdasarkan Gambar 6 menunjukkan bahwa penurunan kadar FFA pada suhu 45° C dan 60° C hampir sama yaitu sangat cepat sampai pada 5 menit awal kemudian melambat dan mendekati konstan setelah 20 menit sedangkan untuk suhu 75° C sudah konstan setelah 5 menit proses transesterifikasi. Berdasarkan kadar FFA, waktu esterifikasi 20 menit sudah cukup untuk proses transesterifikasi pada suhu 60° C, akan tetapi untuk lebih memantapkan proses maka waktu transesterifikasi dlebihihkan 10 menit menjadi 30 menit. Nouredini and Zhu (1997), Sudradjat *et al.* (2005) dan Gerpen *et al.* (2005) menggunakan waktu esterifikasi 60 menit, sedangkan Darnoko dan Cheryan (2000) serta Cheng *et al.* (2004) menggunakan waktu transesterifikasi 30 menit.

B. Optimasi Proses Transesterifikasi

Optimasi proses transesterifikasi diperlukan untuk menentukan kondisi proses yang paling sesuai sehingga diperoleh hasil yang optimum. Tahapan ini merupakan sintesis hasil penelitian pengaruh perlakuan terhadap proses esterifikasi yang telah dibahas sebelumnya. Optimasi proses transesterifikasi dilakukan dengan metode permukaan respon (*Respon Surface Method*). Hasil penelitian pengaruh perlakuan menunjukkan bahwa proses transesterifikasi dipengaruhi oleh kecepatan pengadukan, suhu esterifikasi, konsentrasi katalis, rasio molar metanol-minyak dan waktu esterifikasi. Titik optimum dari masing-masing faktor tersebut adalah kecepatan pengadukan 400 rpm, suhu esterifikasi 60° C, konsentrasi katalis 1%, rasio molar metanol-minyak terhadap FFA 6:1 dan waktu transesterifikasi 30 menit. Titik-titik tersebut digunakan untuk optimasi proses esterifikasi dengan menggunakan metode RSM. Dipilih dua faktor untuk dilakukan optimasi yang didasarkan pada tingkat pengaruh faktor dan pertimbangan ekonomi. Faktor yang dimaksud adalah konsentrasi katalis dan rasio molar metanol-minyak, sedangkan faktor lain dibuat sama yaitu waktu esterifikasi 30 menit, suhu 60° C dan kecepatan pengadukan 400 rpm. Hasil estimasi koefisien regresi dan analisis

varian dari optimasi respon produk oleh dua input variabel yaitu rasio molar metanol-minyak dan katalis NaOH yang dilakukan pada kecepatan pengadukan 400 rpm, suhu 60° C dan waktu 30 menit terhadap parameter kadar asam lemak bebas (FFA) disajikan pada Gambar 7 dan Tabel 2.

Berdasarkan *analysis of varians (Anova)* kadar FFA khususnya dilihat dari nilai p ternyata model regresi kuadratik menunjukkan nilai $p < 0,05$. Nilai p model regresi kuadratik kadar FFA adalah 0,000 ; sedangkan untuk nilai p model linier adalah 0,011. Hal tersebut menunjukkan bahwa model regresi kuadratik lebih baik dari pada model regresi linier.



Gambar 7. Optimasi proses transesterifikasi berdasarkan respon kadar FFA biodiesel
Figure 7. Optimisation of transesterification process based on biodiesel FFA content

Uji *lack of fit* yang digunakan untuk menguji kecukupan model berdasarkan tabel ANOVA menunjukkan bahwa P-value *lack of fit* kadar FFA adalah $= 0,383 > \alpha = 0,05$ maka tidak ada *lack of fit* artinya model yang dibuat telah sesuai dengan data. Uji kecukupan model juga dilakukan dengan cara menganalisis residual yaitu menguji kenormalan residual dengan menggunakan statistik Kolmogorov-Smirnov. Nilai Statistik Kolmogorov-Smirnov untuk kadar FFA adalah $0,202 <$ nilai statistik tabel Kolmogorov-Smirnov dengan 13 pengamatan yaitu 0,361. Kesimpulan dari uji kenormalan residual adalah model regresi linier yang dibuat telah mengikuti distribusi normal, sehingga kenormalan residual pada suatu model regresi telah dipenuhi, dengan demikian model bisa digunakan. Analisis residual juga dilakukan dengan memeriksa plot antara residual dengan taksiran model yang menunjukkan bahwa titik-titik telah membentuk pola acak, sehingga dapat disimpulkan bahwa model regresi cukup tepat dengan data.

Tabel 2. Rata-rata kadar asam lemak bebas hasil percobaan dan perhitungan model pada optimasi proses transesterifikasi

Table 2. The average of free fatty acid (FFA) content on observation results and model calculation of transesterification process optimization

Rasio molar metanol (<i>Methanol molar ratio</i>)	Konsentrasi katalis (<i>Catalyst concentration</i>)	Kadar asam lemak bebas (<i>Free fatty acid content</i>)	
		H a s i l (<i>Result</i>)	Model *) (<i>Model</i>)
-1	-1	1,243	1,292
1	-1	1,332	1,378
-1	1	1,479	1,434
1	1	1,043	0,996
-1,414	0	1,276	1,273
1,414	0	1,023	1,024
0	-1,414	1,552	1,485
0	1,414	1,251	1,316
0	0	0,725	0,831
0	0	0,841	0,831
0	0	0,880	0,831
0	0	0,819	0,831
0	0	0,891	0,831

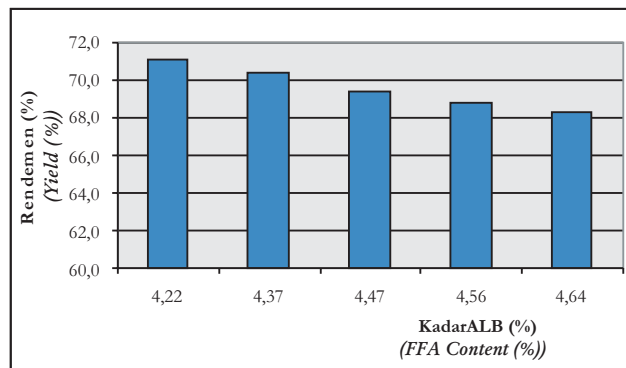
Keterangan (*Remarks*): *) $Y = 0,8310,088M + 0,059K + 0,159M^2 + 0,285K^2 + -0,131MK$

Uji parameter model menunjukkan bahwa kuadrat rasio molar metanol-minyak dan kuadrat konsentrasi katalis memiliki pengaruh penting terhadap model kadar FFA. Nilai p dari pengaruh variabel kuadrat rasio molar metanol-minyak terhadap kadar FFA adalah 0,001. Nilai p dari pengaruh variabel rasio molar metanol-minyak terhadap kadar FFA adalah 0,010 ; dengan demikian pengaruh kuadrat variabel mempunyai pengaruh penting terhadap model persamaan regresi. Berdasarkan parameter kadar FFA dapat diambil kesimpulan bahwa rasio molar metanol-minyak 6:1 dan kosenstrasi katalis NaOH 1% masuk dalam kondisi optimum.

Hasil analisis kanonik yang digunakan untuk menentukan titik optimum adalah penentuan titik stasioner terhadap nisbah molar metanol terhadap minyak dan persentase katalis NaOH terhadap minyak. Hasil analisis kanonik titik optimum diperoleh pada nilai kode peubah nisbah molar metanol terhadap minyak 0,1121 atau nilai aktual 6,3 : 1 dan kode persentase katalis NaOH terhadap berat minyak 0,1785 atau nilai aktual persentase katalis NaOH terhadap berat minyak sebesar 1,1% dari berat minyak. Model hasil percobaan dilakukan verifikasi dengan cara melakukan proses transesterifikasi sebanyak 5 kali. Hasil pengukuran parameter proses transesterifikasi kadar FFA rata-rata adalah 0,623 mg KOH/gram dari model sebesar 0,831 mg KOH/gram. Hal tersebut menunjukkan bahwa data hasil verifikasi model percobaan mendekati hasil perhitungan model.

C. Peningkatan Rendemen Biodiesel

Kadar FFA minyak nyamplung hasil esterifikasi ternyata masih tergolong besar (4,4 - 4,7%) pada hal syarat minyak nabati dapat diproses menjadi biodiesel harus mempunyai kadar FFA yang rendah yaitu $\leq 2\%$ (Lele, 2005), bahkan $\leq 1\%$ (Tyson, 2004 serta Canacki dan Gerpen, 2001). Berdasarkan hasil penelitian menunjukkan bahwa walaupun minyak nyamplung hasil esterifikasi masih sekitar 4,5%, ternyata dapat diproses menjadi biodiesel dengan menggunakan proses transesterifikasi pada rasio molar metanol-minyak 6:1, katalis NaOH 1%, kecepatan pengadukan 400 rpm dan waktu 30 menit, akan tetapi menghasilkan rendemen yang masih relatif rendah seperti ditunjukkan pada Gambar 8.



Gambar 8. Pengaruh kadar FFA awal terhadap rendemen biodiesel pada proses transesterifikasi

Figure 8. Effect FFA content raw material to yield biodiesel at transesterification process

Rendemen biodiesel yang rendah akibat kadar FFA bahan baku yang tinggi disampaikan oleh Tyson (2004) yang menyatakan bahwa minyak yang mengandung asam lemak bebas 10%, apabila diproses menjadi biodiesel dengan transesterifikasi akan kehilangan rendemen sebesar 30%. Lee *et al.* (2002) menyatakan bahwa rendemen transesterifikasi dapat ditingkatkan dari 25% menjadi 96% dengan menurunkan kadar asam lemak bebas dan air masing-masing secara berturut-turut 10% menjadi 0,23% dan 0,20% menjadi 0,02%.

Dengan melakukan esterifikasi ulang ternyata dapat meningkatkan rendemen biodiesel secara signifikan. Rendahnya rendemen biodiesel disebabkan oleh terbentuknya sabun selama proses transesterifikasi. Sabun dalam biodiesel akan menarik metil ester selama proses pencucian. Dengan demikian semakin banyak sabun yang terbentuk, akan semakin besar penurunan rendemen. Proses esterifikasi ulang dilakukan dengan rasio molar metanol-minyak yang lebih besar dari rasio molar metanol-minyak tahap 1 yaitu 40:1 dan katalis HCl 10% keduanya dihitung dari kadar FFA. Pada kondisi yang demikian rendemen biodiesel dapat ditingkatkan dari sekitar 68% menjadi sekitar 80%.

D. Kualitas Biodiesel

Biodiesel yang dihasilkan dianalisis kualitasnya menurut SNI 04-7182-2006 seperti ditunjukkan pada Tabel 3.

Tabel 3. Karakteristik biodiesel minyak nyamplung dibandingkan standar SNI
Table 3. Characteristics of biodiesel nyamplung oil compared to SNI standard

No.	Parameter (Parameters)	Satuan (Unit)	Metode uji (Testing method)	Nilai (Value)	Biodiesel nyamplung (Nyamplung biodiesel)
1.	Massa jenis pada (<i>Density on</i>) 40 °C	kg/m ³	ASTM D 1298	850-890	888,6
2.	Viskositas kinematik pada (<i>Kinematic viscosity on</i>) 40 °C	mm ² /s (cSt)	ASTM D445	2,3-6,0	7,724
3.	Bilangan setana (<i>Cetane number</i>)	-	ASTM D 613	min, 51	51,9 *1
4.	Titik nyala (<i>Flash point</i>)	°C	ASTM D 93	min. 100	151
5.	Titik kabut (<i>Fog point</i>)	°C	ASTM D 2500	maks. 18	38
6.	Korosi kepingan tembaga (<i>Copper plate corosion</i>) / 3 jam pada (<i>3 hours on</i>) 50 °C		ASTM D 130	maks. no. 3	I b
7.	Residu karbon (<i>Carbon residue</i>) dalam contoh asli (<i>Original</i>) dalam 10% ampas distilasi (<i>Distillation waste 10%</i>)	%-massa	ASTM D 4530	maks. 0,05 maks. 0,30	0,434 *2
8.	Air dan sedimen (<i>Moisture and sediment</i>)	%-vol	ASTM D-1796	maks. 0,05	0
9.	Suhu distilasi (<i>Distillation temperature</i>) 90%	°C	ASTM D 1160	maks. 360	340 *3
10.	Abu tersulfatkan (<i>Sulphated ash</i>)	%-massa	ASTM D 874	maks. 0,02	0,026
11.	Belerang (<i>Sulphur</i>)	ppm-m (mg/kg)	ASTM D-1266	maks 100	16

Lanjutan (Continued)

12.	Fosfor (<i>Phosphor</i>)	Ppm-m (mg/kg)	ASTM D 1091	maks. 10	0,223 * ⁴
13.	Bilangan asam (<i>Acid number</i>)	mg-KOH /g	AOCS Cd 3d-63	maks. 0,8	0,96 * ⁵
14.	Gliserol total (<i>Total glycerol</i>)	%-massa	AOCS Ca 14-56	maks. 0,24	0,232
15.	Kadar ester alkil (<i>Alkyl ester</i>)	%-massa	SNI 04-7182-2006	min. 96,5	96,99
16.	Bilangan iodium (<i>Iodine number</i>)	%-massa (g 1 ₂ /100 g)	AOCS Cd 1-25	maks. 115	85 * ⁵

Keterangan (*Remarks*):

*¹ = Diukur pada campuran 30% biodiesel dan 70% solar (*Tested at mixture of nyamplung biodiesel and solar 30% :70%*)

*² = Diukur dengan metode ASTM D 189 (*Tested by ASTM D 189 method*)

*³ = Diukur dengan metode ASTM D 86 (*Tested by ASTM D 86 method*)

*⁴ = Diukur dengan metode ASTM D 1091 (*Tested by D 1091 method*)

*⁵ = Diukur dengan metode SNI-3555-1998 (*Tested by SNI-3555-1998 method*)

Berdasarkan Tabel 3 menunjukkan bahwa biodiesel yang telah memenuhi kelayakan teknis sesuai dengan Anonim (2006) meliputi massa jenis pada 40° C, angka setana, titik nyala mangkok tertutup, korosi kepingan tembaga, air dan sedimen, suhu distilasi 90%, kandungan belerang, kandungan fosfor, gliserol total, gliserol bebas, ester alkil dan angka iodium, akan tetapi yang belum memenuhi terhadap parameter angka asam, viskositas pada 40° C, abu tersulfatkan, titik kabut dan residu karbon. Pada kondisi demikian, penggunaan biodiesel nyamplung hingga campuran 30% disarankan.

IV. KESIMPULAN

1. Proses transesterifikasi minyak biji nyamplung hasil proses esterifikasi dipengaruhi oleh rasio molar metanol-minyak, konsentrasi katalis, kecepatan pengadukan, suhu dan waktu transesterifikasi.
2. Kondisi optimum proses transesterifikasi diperoleh pada suhu 60° C, rasio molar metanol-minyak 6:1, katalis NaOH 1% dari berat minyak, kecepatan pengadukan 400 rpm dan waktu transesterifikasi 30 menit.
3. Rendemen biodiesel dari proses esterifikasitransesterifikasi (ET) dari minyak biji nyamplung 68% dapat ditingkatkan secara signifikan melalui proses esterifikasi-esterifikasi-transesterifikasi (EET) menjadi 80%.
4. Biodiesel minyak nyamplung yang dihasilkan telah memenuhi persyaratan standar SNI, kecuali angka asam, viskositas kinematik 40° C, titik kabut, residu karbon dan abu tersulfatkan.

DAFTAR PUSTAKA

- Anonim. 2006. Standar Nasional Indonesia (SNI) Nomor 04-7182:2006 tentang Biodiesel. Badan Standardisasi Nasional (BSN). Jakarta.
- Box, G.E.P., Hunter, W.G., and Hunter, J.S. 1978. Statistics for Experimenters. John Wiley & Son. New York.
- Canakci, M. dan Gerpen, J.V. 2001. Biodiesel From Oils and Fats with High Free Fatty Acids. Trans Am Soc. Automotive Engine. 44:1429-1436.
- Canakci, M. dan Gerpen, J.V. 2003. A Pilot Plant to Produce Biodiesel From High Free Fatty Acid Feedstocks. Trans Asae 46 (4) : 945-954.
- Cheng, S.F., Choo, V.M., Ma A.N., and Chuah, C.H. 2004. Kinetics Study On Transesterification of Palm Oil. J. Oil Palm Res. 16 (2) : 19-29.
- Darnoko, D. dan Cheryan, M. 2000. Kinetics of Palm Oil Transesterification in Batch Reaktor. J Am Oil Chem Soc 77 : 1263-1267.
- Freedman, B., Pryde, E.H., and Mounts, T.L. 1984. Variable Affecting The Yields of Fatty Esters from Transesterification Vegetable Oils. J Am Oil Chem Soc. 61 : 1638-1643.
- Freedman, B., Butterfield, R.O. and Pryde, E.H. 1986. Transesterification Kinetics of Soybean Oil. JAOCS 63, 1375-1380.
- Gerpen, V.J., Shanks, B., Prusko, R., Clements, D., and Konthe, G. 2004. Biodiesel Production Technology. <http://www.nrel.gov>. Diakses pada tanggal 24 Mei 2006.
- Iriawan, N. dan S.P. Astuti. 2006. Mengolah Data Statistik dengan Mudah Menggunakan Minitab 14. Yogyakarta: ANDI Offset.
- Lee, K.T., Foglia, T.A., and Chang, K.S. 2002. Production of Alkyl Ester as Biodiesel from Fractioned Lard and Restaurant Grease. J Am Oil Chem Soc. 79 (2) : 191-195.
- Lele, S. 2005. Biodiesel in India. <http://www.svlele.com/biodiesel>. Diakses pada tanggal 27 Juli 2005.
- Montgomery, D.C. 1991. Design and Analysis of Experiments. John Wiley & Sons. New York.
- Noureddini, H., and Zhu. 1997. Kinetics of Transesterification of Soybean Oil. JAOCS. 74 (11): 1457-1463.
- Sahirman. 2008. Perancangan Proses Dua Tahap (Estrans) Untuk Produksi Biodiesel dari Minyak Biji Nyamplung. Disertasi S3 Departemen TIP. IPB. Bogor.
- Sudradjat, R., I. Jaya dan D. Setiawan, 2005. Optimalisasi Proses Esterifikasi dan Transesterifikasi pada Pembuatan Biodiesel dari Minyak Jarak Pagar (*Jatropha curcas*). Jurnal Penelitian Hasil Hutan. 23 (4) : 239-337. Pusat Litbang Hasil Hutan. Bogor.
- Sudradjat, R., Sahirman, dan D. Setiawan 2007. Pembuatan Biodiesel dari Minyak Biji Nyamplung. Jurnal Penelitian Hasil Hutan. 25 (1) : 41-56. Pusat Litbang Hasil Hutan. Bogor.
- Tyson, K.S. 2004. Energy Efficiency and Renewable Energy. U.S. Department of Energy. <http://www.osti.gov/bridge>. Diakses pada tanggal 24 Mei 2006.