

SINTESIS ETIL ESTER DARI MINYAK BIJI KEMIRI (*Aleurites molluccana*) MENGGUNAKAN METODE ULTRASONOKIMIA

Yunizar AL, Aisyah, dan Suriani
Jurusan Kimia, Fakultas Sains dan Teknologi, UIN Alauddin Makassar
Email: aisyah.alwi@uin-alauddin.ac.id

Abstract: *The availability of the fuel oil in the world are declining, so that alternative energy is needed to meet the needs of the fuel. One of the alternative energy is biodiesel (ethyl/methyl ester). The research aimed to determine the optimal conversion value of ethyl ester, to identify ester components and their concentration. The biodiesel was produced from candlenut oil (*Aleurites molluccana*) ethanol by the ratio of 1:6 using 0.5% KOH catalyst which reacted by utilizing ultrasonic wave (47 kHz) for 45, 60 and 75 minutes. Biodiesel conversion value were 3.9%, 1.6% and 1.2% respectively. The biodiesel obtained then were analyzed by FTIR and result the pattern of fatty acid ethyl esters. In addition, analysis by GC-MS revealed the concentration under variation times of ethyl palmitate, ethyl linoleic, ethyl oleic and ethyl stearic from variation time 45, 60 and 75 minutes. They were 6.34%, 1.76% and 1.56%, (25.94%, 6.46% and 7.46%), (31.42%, 8.17% and 8.79%) and 2.13%.*

Keywords: *biodiesel, candlenut seed, transesterification, ultrasonic wave.*

1. PENDAHULUAN

Penggunaan bahan bakar saat ini semakin meningkat dengan bertambahnya jumlah alat transportasi baik roda dua maupun roda empat. Namun, hal ini tidak sejalan dengan ketersediaan minyak bumi untuk kehidupan di masa yang akan datang. Oleh karena itu dibutuhkan energi alternatif lain untuk dapat menggantikan minyak bumi yang semakin menipis. Energi alternatif yang dimaksudkan ialah energi yang terus menerus disediakan oleh alam yang dapat diperbaharui.

Peningkatan konsumsi bahan bakar minyak (BBM) di Indonesia berkisar 10% per tahun. Peningkatan ini mengakibatkan krisis bahan bakar di Indonesia. Oleh sebab itu, pemerintah melakukan regulasi penghematan energi dan pengembangan energi alternatif untuk menekan meningkatnya konsumsi BBM. Pengembangan energi alternatif dapat dilakukan dengan melakukan produksi biodiesel.

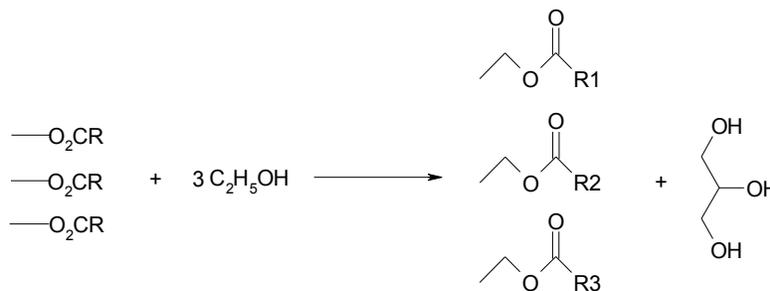
Biodiesel dapat diproduksi secara terus menerus karena bahan bakunya yaitu minyak nabati yang dapat diperbaharui secara terus menerus (Prihandana,

dkk, 2006). Minyak nabati di Indonesia dapat diperoleh dari 50 jenis tanaman baik pangan maupun non pangan. Akan tetapi yang dapat dimanfaatkan untuk membuat biodiesel hanya beberapa diantaranya ialah jarak pagar, jarak kaliki, kecipir, kelapa, kemiri, sawit dan nyamplung (Zandy, 2007).

Salah satu tanaman yang dapat dimanfaatkan sebagai bahan baku pembuatan biodiesel ialah kemiri karena bijinya yang mengandung minyak nabati. Minyak nabati tersebut yang diproduksi menjadi biodiesel melalui reaksi esterifikasi dan transesterifikasi. Akan tetapi terdapat beberapa kendala produksi yang menyebabkan rendahnya rendemen biodiesel yang dihasilkan. Kendala ini salah satunya berasal tingginya kadar asam lemak bebas minyak kemiri, yaitu 2% (Maulana 2011). Dengan kadar asam lemak sebesar ini proses transesterifikasi berjalan lambat karena asam lemak dan katalis akan sulit bereaksi. Oleh karena itu, untuk menurunkan asam lemak tersebut dilakukan penambahan katalis asam berupa asam sulfat (H_2SO_4).

Sulistyo pada tahun 2009 memproduksi biodiesel dari minyak kemiri dan etanol dengan menggunakan bantuan katalis KOH. Namun, terlebih dahulu Sulistyo melakukan penghilangan kadar air dan penurunan kadar FFA. Setelah itu, dilanjutkan pada proses esterifikasi dengan bantuan katalis asam. Hal ini dilakukan untuk meningkatkan rendemen biodiesel melalui metode konvensional menggunakan *shaker* dengan kecepatan 600 rpm. Konversi optimal etil ester yang diperoleh adalah 97,88% pada perbandingan rasio molar antara minyak biji kemiri dengan etanol 7,5:1 dengan KOH 1,5% selama satu jam reaksi pada suhu ruang.

Penelitian dilakukan dengan mereaksikan minyak kemiri dan etanol menggunakan katalis KOH. Etanol pada umumnya jarang digunakan karena karbonnya lebih banyak dibanding metanol sehingga lebih sulit untuk diputuskan saat direaksikan, hasilnya cenderung kurang stabil dan residu karbon yang dihasilkan lebih besar. Hal ini dapat dilihat pada reaksi di bawah ini.



Gambar 1. Reaksi Transesterifikasi

Pencampuran antara minyak dan etanol pada saat reaksi transesterifikasi dibantu menggunakan perangkat ultrasonik pada panjang gelombang 47 kHz. Ultrasonik digunakan karena memiliki kelebihan diantaranya dapat mengoptimalkan pencampuran antara minyak nabati dengan etanol sehingga menghasilkan produk dengan rendemen yang tinggi dan mengefesienkan waktu reaksi. Hal ini berbeda dengan metode konvensional seperti metode *batch* yang memerlukan waktu reaksi yang lama dan rendemen yang dihasilkan juga kecil.

2. METODE PENELITIAN

Alat

Peralatan yang digunakan yaitu Spektrofotometer IR Shimadzu Prestige 21, GC-MS Merk Agilent GC type 7890 A MS type 5975, perangkat ultrasonik Krisbow 47 kHz, sentrifugator, *magnetik stirrer* dan alat gelas lainnya.

Bahan

Bahan-bahan yang digunakan yaitu asam asetat (CH_3COOH), asam klorida (HCl), akuades, etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), biji kemiri yang berasal dari Kabupaten Maros Sulawesi Selatan, indikator fenoftalein (pp), kalium hidroksida (KOH), kertas saring, kain halus dan kertas lakmus merah.

Prosedur Kerja

Pembuatan dan Pemurnian Minyak Kemiri

Sebanyak 5 kg kemiri yang telah dirajang dan dikeringkan, dikempa hingga mengeluarkan minyak kemiri. Minyak kemudian disaring menggunakan kain blacu dan dimurnikan dengan karbon aktif sebanyak 2 gram untuk setiap 100 mL minyak.

Penentuan Angka Asam

a. Standarisasi KOH

Sebanyak 50 mL HCl 0.1N dimasukkan ke dalam buret asam dan sebanyak 20 mL KOH 0.1N dimasukkan ke dalam erlenmeyer kemudian dititrasi dengan HCl hingga berwarna merah muda dan dicatat volumenya untuk digunakan dalam perhitungan konsentrasi.

b. Angka Asam

Sebanyak 10 gram minyak kemiri ditambahkan dengan etanol 95% sebanyak 25 mL kemudian direfluks hingga mendidih. Hasil refluks dititrasi menggunakan KOH 0.1 N yang terlebih dahulu ditambahkan dengan indikator PP kemudian catat volume titrasi untuk menghitung angka asam.

Netralisasi

Sebanyak 100 gram minyak kemiri ditambahkan dengan KOH sebanyak 0.0599 gram. Selain itu, juga ditambahkan etanol sebanyak 20 mL kemudian dipanaskan menggunakan magnetik stirer selama 10 menit. Hasilnya dimasukkan ke dalam corong pisah dan ditambahkan n-hexan kemudian didiamkan selama 1x24 jam hingga terbentuk dua fase. Fase atas yang merupakan fase non polar (minyak) diekstraksi menggunakan pelarut n-hexan kemudian dipekatkan.

Pembuatan Biodiesel

KOH dan etanol dicampurkan kemudian ditambahkan dengan minyak kemiri dengan perbandingan 1:6 (minyak : etanol) kemudian direaksikan dalam reaktor ultrasonik dengan variasi waktu 45, 60 dan 75 menit. Setelah direaksikan dimasukkan dalam corong pisah dan diamkan selama 1x24 jam kemudian dipisahkan antara fase atas berupa fase organik dengan fase bawah berupa fase air.

Setelah dipisahkan, fase organik dicuci dengan air panas dan diuji dengan kertas lakmus merah kemudian disentrifugasi dan didekantasi. Biodiesel yang diperoleh selanjutnya dipanaskan pada suhu 105°C dan ditambahkan dengan Na₂SO₄ untuk menghilangkan sisa-sisa airnya. Biodiesel yang telah murni diuji dengan menggunakan alat GCMS dan spektrofotometer IR.

3. HASIL DAN PENDAHULUAN

Pembuatan dan Pemurnian Minyak Kemiri

Pada penelitian ini dilakukan proses pengeringan kemiri agar dapat menghilangkan kadar airnya. Apabila minyak kemiri yang diperoleh masih mengandung air maka dapat menyebabkan terbentuknya asam karboksilat serta timbul reaksi hidrolisis ester sehingga rendemen alkil ester mengalami penurunan. Minyak yang diperoleh dari proses pengepresan yang dihasilkan masih mengandung pengotor bahkan setelah diperas sehingga dilakukan penambahan karbon aktif untuk mengikat pengotornya. Selain itu, penambahan karbon aktif juga dapat menurunkan kadar asam lemak bebas dari minyak kemiri.

Penentuan Angka Asam

Penentuan angka asam dilakukan untuk menentukan seberapa banyak KOH yang dibutuhkan untuk melepas asam lemak bebas yang terkandung dalam minyak kemiri. Proses penentuan angka asam dilakukan dengan metode refluks. Metode refluks merupakan proses pemanasan tanpa mengurangi volume dari pelarut yang digunakan. Metode tersebut sering juga disebut pendingin balik. Angka asam yang diperoleh setelah dilakukan pengukuran ialah sebesar 0.5 mg KOH/ g minyak. Angka asam yang diperoleh telah sesuai dengan teori yang ada, yakni angka asam minyak kemiri untuk dapat dijadikan biodiesel ialah sebesar 0.56 mg KOH/ g minyak (Yulianti, 2007).

Proses Netralisasi

Angka asam yang diperoleh sangat membantu dalam proses netralisasi karena dapat diketahui banyaknya penambahan KOH di dalam minyak untuk melepas asam lemak bebas. Selain itu, juga dilakukan penambahan etanol yang berfungsi untuk melarutkan minyak dalam campuran yang direaksikan menggunakan *magnetic stirrer*. Hasilnya kemudian dimasukkan dalam corong pisah dengan penambahan n-heksan yang berfungsi untuk mengikat senyawa non-polar yaitu minyak pada fase atas dan membuang fase bawahnya yang berupa asam lemak bebas. Penguapan n-heksan dilakukan agar diperoleh minyak yang murni.

Pembuatan Biodiesel

Pembuatan biodiesel dilakukan dengan menggunakan reaksi transesterifikasi. Reaksi ini menggunakan alkohol berupa etanol meskipun akan lebih sulit dan lebih lama direaksikan dengan trigliserida dibandingkan dengan metanol. Hal tersebut disebabkan karena jumlah karbon yang dimiliki oleh etanol lebih banyak dibanding metanol sehingga lebih sulit untuk diputuskan. Rasio perbandingan mol minyak dan etanol yang digunakan ialah 1:6, penggunaan etanol berlebih diperlukan saat reaksi karena dapat meningkatkan rendemen biodiesel sebab sabun dan garam alkali asam lemak yang dihasilkan tidak berbentuk padat. Selain itu, yang perlu diperhatikan juga ialah penggunaan katalis. Bila katalis yang digunakan berlebih maka akan terbentuk sabun yang dapat mengurangi kemurnian biodiesel yang diperoleh karena sulit dipisahkan dengan gliserol. Hal inilah yang menyebabkan sehingga digunakan katalis dengan konsentrasi 0.5% (Pamata, 2008: 53-54).

Pada produksi biodiesel diketahui bahwa minyak dan alkohol sulit menyatu secara optimal. Oleh sebab itu, digunakan bantuan alat ultrasonik

untuk meningkatkan pembentukan gelembung (*bubble*). Ketika gelembung tersebut pecah akan terbentuk emulsi yang dapat mempercepat jalannya reaksi.

Proses transesterifikasi dengan bantuan ultrasonik akan memberikan hasil konversi metil ester atau etil ester yang lebih tinggi dan hanya memerlukan waktu reaksi yang singkat dibandingkan menggunakan metode konvensional. Hal tersebut terjadi karena energi aktivasi dapat ditekan oleh energi yang besar yang diperoleh dari proses kavitasasi ultrasonik dan termal yang dihasilkan terhadap molekul-molekul (Putri, dkk, 2012: 23).

Hasil reaksi yang diperoleh membentuk dua fase yakni fase biodiesel dan fase gliserol kemudian keduanya dipisahkan. Biodiesel yang diperoleh dicuci untuk menghilangkan sisa gliserol, sisa KOH dan etanol yang masih terkandung didalamnya. Pencucian dengan menambahkan air akan membentuk emulsi yang stabil. Namun, emulsi yang terbentuk tersebut sulit untuk dipisahkan sehingga digunakan alat sentrifugasi untuk mempercepat terjadinya pemisahan antara ester asam lemak dan air. Biodiesel yang diperoleh tersebut diuapkan pada suhu 105°C.

Selain dilakukan penguapan, biodiesel juga ditambahkan dengan Na₂SO₄ untuk kembali mengikat kadar air yang kemungkinan masih tersisa. Na₂SO₄ kemudian dipisahkan dari biodiesel melalui proses penyaringan sehingga diperoleh biodiesel yang benar-benar murni. Biodiesel yang diperoleh dari variasi waktu berbeda yakni 45, 60 dan 75 menit dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Nilai Konversi Minyak Kemiri Menjadi Ester Asam Lemak Dari Beberapa Variasi Waktu

Waktu Reaksi (menit)	Nilai Konversi (%)
45	3,9
60	1,6
75	1.2

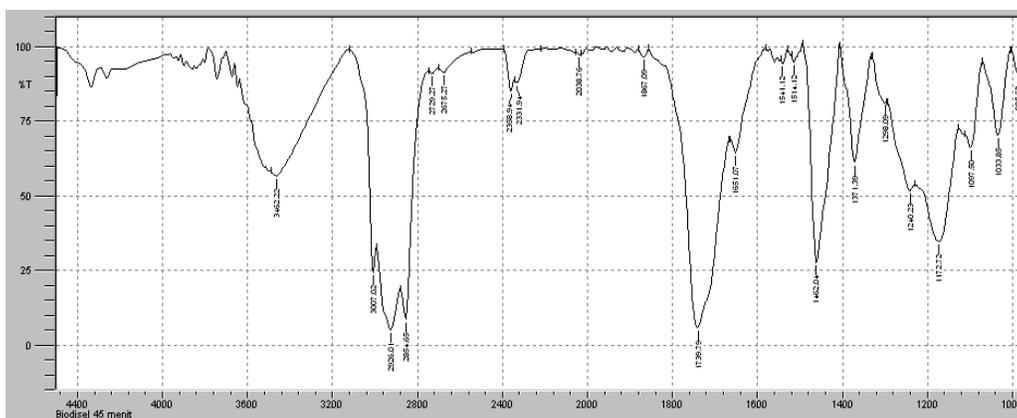
Identifikasi Produk Biodiesel

Analisis FTIR

Biodiesel murni yang telah diperoleh dilanjutkan dengan analisis menggunakan alat FTIR. Identifikasi dengan menggunakan spektrofotometer Infra Red (IR) berfungsi untuk mengidentifikasi gugus fungsi dari biodiesel yang dihasilkan berdasarkan spektrum serapan infra merahnya. Untuk variasi waktu 45 menit ditunjukkan dengan munculnya regang C=O yang sangat jelas dan kuat pada daerah 1739.72 cm⁻¹ yang berada tepat ditengah spektrum. Pita

tersebut sangat mudah dikenali karena intensitasnya kuat dan jelas serta posisinya sangat istimewa. Frekuensi 3007.02 cm^{-1} diidentifikasi sebagai regang $=\text{C-H}$ (sp^2), sedangkan 2926.01 dan 2854.65 cm^{-1} untuk regangan C-H (sp^3). Regangan yang teridentifikasi pada frekuensi 1651.07 cm^{-1} ialah vibrasi dari regang C=C. Pita khas dari asam lemak rantai panjang ditunjukkan pada vibrasi regang C-O pada frekuensi 1298.09 ; 1240.25 dan 1172.72 cm^{-1} .

Berdasarkan pita-pita serapan yang dihasilkan seluruhnya menunjukkan kekhasan suatu ester asam lemak dari biodiesel. Akan tetapi, selain kelima vibrasi regang yang telah dijelaskan terdapat juga pita khas regang O-H yang muncul pada frekuensi 3462.22 cm^{-1} . Munculnya regang O-H diduga karena masih terdapat kandungan air di dalam sampel biodiesel. Hasil identifikasi IR untuk biodiesel dengan waktu reaksi 60 dan 75 menit tidak jauh berbeda dari biodiesel dengan waktu reaksi 45 menit. Salah satu hasil identifikasi spektrum IR dapat dilihat pada gambar di bawah ini:



Gambar 2. Spektrum Serapan IR Dari Biodiesel Reaksi 45 Menit

Analisis GCMS

Setelah biodiesel diidentifikasi menggunakan spektrofotometer IR dilanjutkan dengan analisis GC-MS yang bertujuan untuk menunjukkan komponen-komponen dan kadar dari masing-masing komponen ester asam lemak rantai panjang. Berdasarkan hasil analisis diperoleh beberapa puncak yang menunjukkan komponen-komponen dari biodiesel dengan waktu yang bervariasi. Namun, dari beberapa puncak hanya ada empat puncak yang menunjukkan komponen-komponen dari etil ester. Komponen-komponen dan kadarnya dari biodiesel yang diperoleh dapat diidentifikasi dengan melihat nilai

waktu retensi, luas puncak tiap komponen dan berat molekul dari pola fragmentasi dari berbagai variasi waktu yang dapat dilihat pada Tabel 2.

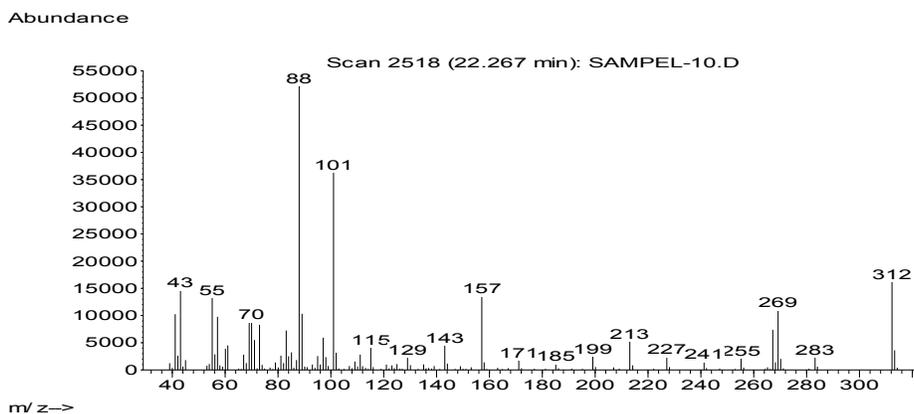
Tabel 2. Nilai Waktu Retensi dan Luas Puncak Tiap Komponen Biodiesel Variasi Waktu 45, 60 dan 75 Menit

No.	Waktu Reaksi (menit)	Puncak	Waktu Retensi (menit)	Luas Puncak (%)
1	45	1	20.43	6.34
		2	22.02	25.94
		3	22.07	31.42
		4	22.26	2.13
2	60	1	20.43	1.76
		2	22	6.4
		3	22.06	8.17
3	75	1	20.43	1.56
		2	22	7.46
		3	22.06	8.79

Tabel 3. Pola Fragmentasi Masing-Masing Komponen Biodiesel

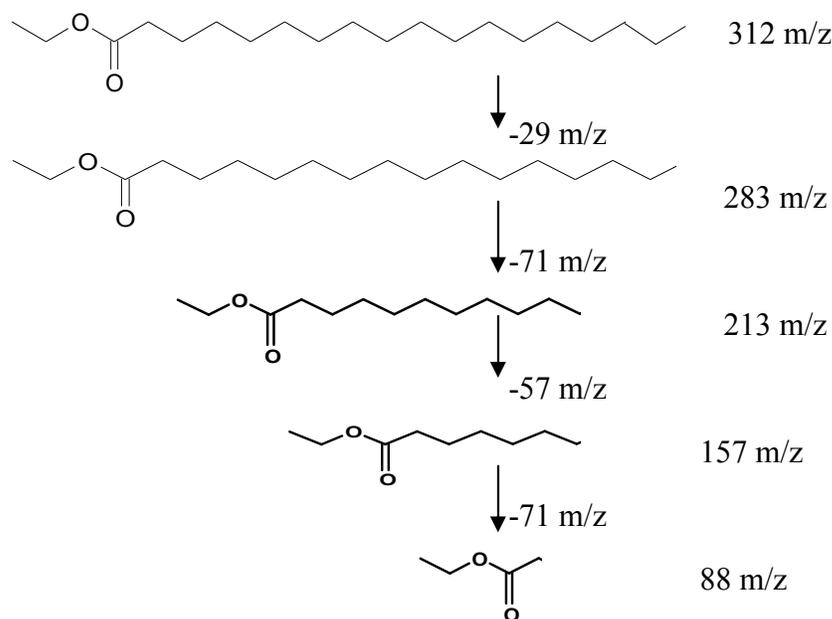
Puncak	Pola Fragmentasi	Dugaan Senyawa
1	284; 241; 185; 143; 101;95;88;45	Etil Palmitat
2	308; 263;220; 178; 150; 109; 95; 81; 61; 41	Etil Linoleat
3	310;264;222; 180;155; 111; 85;83; 69; 55;41	Etil Oleat
4	312; 264; 199;185; 157; 101;88; 55;43	Etil Stearat

Pola fragmentasi yang tampak pada Tabel 3 menunjukkan bahwa puncak ion molekul telah sesuai dengan komponen etil ester. Untuk jelasnya dapat dilihat pada gambar pola fragmentasi dari salah satu senyawa seperti di bawah ini:



Gambar 2. Pola Fragmentasi Etil Stearat

Pola fragmentasi dengan kelimpahan 312 m/z menunjukkan berat molekul dari etil stearat, yang pelepasan ion molekulnya dapat dilihat pada Gambar 3.



Gambar 3. Fragmentasi Etil Stearat

4. PENUTUP

Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang dilakukan diperoleh nilai konversi untuk variasi waktu reaksi 45, 60 dan 75 menit ialah sebesar 3,9; 1,6 dan 1,2%. Komponen utama etil ester dari masing-masing variasi waktu 45, 60 dan 75 menit antara lain etil palmitat, etil linolenat dan etil oleat dengan kadar

berturut-turut sebesar 6.34%, 1.76% dan 1.56%; 25.94%, 6.46% dan 7.46% dan 31.42%, 8.17% dan 8.79%. Selain itu terdapat juga komponen etil stearat sebesar 2.13% hanya pada waktu reaksi 45 menit.

Saran

Saran yang dapat diberikan adalah untuk peneliti selanjutnya dapat melanjutkan penelitian biodiesel dengan uji parameter fisik, diantaranya uji titik awan, angka setana dan uji lainnya untuk memenuhi Standar Nasional Indonesia (SNI).

DAFTAR PUSTAKA

- Maulana, F., 2011, Penggunaan Katalis NaOH Dalam Proses Transesterifikasi Minyak Kemiri Menjadi Biodiesel, *Jurnal Rekayasa Kimia dan Lingkungan*, **8** (2) : 75.
- Pamata, N., 2008, Sintesis Metil Ester (Biodiesel) dari Minyak Biji Kemiri (*Aleurites mollucana*) Hasil Ekstraksi Mekemudiani Metode Ultrasonokimia.” *Skripsi Sarjana*, FMIPA UI, Jakarta.
- Prihandana, R., dkk., 2006, *Menghasilkan Biodiesel Murah*, Jakarta: PT Agro Media Pustaka.
- Sulistyo, dkk., 2009, “Crude Candlenut Oil Ethanolysis to Produce Renewable Energy at Ambient Condition,” *Prosiding Kongress 1*: 6-7.
- Yulianti, D., 2006, “Studi Esktraksi dan Penentuan Sifat Fisiko Kimia Serta Komposisi Asam Lemak Penyusun Trigliserida Dari Minyak Biji Kemiri (*Aleurites mollucana*),” Karya Utama Sarjana Kimia, Departemen Kimia FMIPA UI, Jakarta.
- Zandy, A., 2007, *Intensifikasi Proses Produksi Biodiesel*, Bandung: Institut Teknologi Bandung.