

PEMBUATAN BIODIESEL DARI BIJI NYAMPLUNG

(The Manufacture of Biodiesel from Nyamplung Seed)

Oleh/By :

R. Sudradjat, Sahirman & D. Setiawan

ABSTRACT

*The aim of this experiment is to produce biodiesel using nyamplung (*Callophyllum inophyllum* Linn) that could meet the SNI standard of biodiesel. Nyamplung is a low grade raw material for making biodiesel due to its high free fatty acid (FFA 29%). During transesterification reaction, FFA is converted into soap and able to reduce biodiesel yield of about 30%. So, the most important step in this experiment is to reduce the FFA content down to about 2% in order to accelerate transesterification reaction properly.*

This experiment consists of pretreatment, degumming, esterification followed by transesterification reaction. Esterification process aims to find the optimum of methanol-FFA mol ratio, HCl percentage and reaction temperature. Esterification temperature used was 40, 50, 60 and 80°C, mol ratio of methanol-HCl are 0 : 1 until 50 : 1, which consists of 11 variable levels, while HCl percentage consists of 7 level starting from 0 to 18%. Optimization analysis for esterification used surface response method according to Montgomery (1991) and Box (1978).

The results shown that optimum esterification process obtained at temperature of 60°C, HCl of 6 percent and methanol-FFA mol ratio of 20 : 1, reaction time 1 hour and rotating speed 400 rpm. At this condition the FFA was reduced from 28.7% to 4.7%. Biodiesel produced has not been stable yet since acid number was around 0.6172 - 1.8403 mg KOH/gram, viscosity at 40°C is around 8.1 - 8.4 cp (8.67 - 8.99 cSt). Methyl ester of biodiesel comprised of methyl palmitat 17.29%, methyl stearat 23.55%, methyl oleat 36.67% and methyl linoleat 22.49%. Optimization using surface response method obtained reaction equation regression of the FFA at the end of esterification is $(Y) = 14,6349 - 0,36339R - 0,309218K - 0,195846T + 0,00847999R^2 + 0,0279677K^2 + 0,00194431T^2 - 0,00352917RK - 6,19167E-04RT + 0,00224167KS$.

Keywords: Nyamplung oil, free fatty acid, degumming, esterification, transesterification

ABSTRAK

Penelitian ini bertujuan untuk menghasilkan biodiesel dengan bahan baku minyak nyamplung (*Callophyllum inophyllum* Linn) yang kualitasnya sesuai dengan persyaratan Standar Nasional Indonesia (SNI). Biji nyamplung umumnya berkualitas rendah karena kadar asam lemak bebasnya (FFA) tinggi, yaitu mencapai 29%. Pada proses transesterifikasi FFA akan diubah menjadi sabun/gel yang bisa mengurangi rendemen biodiesel sampai 30%. Oleh karena itu, salah satu tahapan penting dalam penelitian ini adalah menurunkan kadar FFA dari minyak nyamplung sampai sekitar 2% agar proses transesterifikasi dapat berlangsung dengan baik.

Penelitian ini meliputi perlakuan pendahuluan dengan proses degumming, proses esterifikasi dan proses transesterifikasi. Optimasi proses esterifikasi dilakukan dengan mencari kondisi optimum penggunaan rasio mol metanol-FFA, persen asam klorida sebagai katalis dan suhu esterifikasi. Suhu esterifikasi yang digunakan adalah 40, 50, 60 dan 80°C, rasio mol metanol yang digunakan adalah 0 : 1 sampai 50 : 1 yang terbagi menjadi 11 taraf percobaan dan konsentrasi katalis HCl teknis yang

digunakan adalah 0 - 18% yang terbagi menjadi 7 taraf percobaan. Optimasi proses esterifikasi dilakukan dengan menggunakan metode permukaan respon (Montgomery, 1991 dan Box, 1978).

Hasil penelitian menunjukkan proses esterifikasi minyak nyamplung yang optimum diperoleh pada suhu 60°C, asam klorida 6% dan rasio mol metanol-FFA 20 : 1, lama reaksi 1 jam dengan kecepatan pengadukan 400 rpm. Pada kondisi tersebut dapat menurunkan kandungan asam lemak bebas dari 28,7% menjadi 4,7%. Biodiesel yang dihasilkan mempunyai kualitas yang belum stabil dengan bilangan asam berkisar antara 0,6172 - 1,8403 mg KOH/gram dan viskositas pada suhu 40°C adalah 8,1 - 8,4 cp (8,67 - 8,99 cSt). Komposisi metil ester biodiesel tersebut adalah metil palmitat 17,29%, metil stearat 23,55%, metil oleat 36,67% dan metil linoleat 22,49%.

Optimasi dengan metode respon permukaan menghasilkan model persamaan reaksi = Kadar FFA pada akhir esterifikasi adalah $(Y) = 14,6349 - 0,36339R - 0,309218K - 0,195846T + 0,00847999R^2 + 0,0279677K^2 + 0,00194431T^2 - 0,00352917RK - 6,19167E-04RT + 0,00224167KS$.

Kata kunci : Minyak nyamplung, asam lemak bebas, degumming, esterifikasi, transesterifikasi

I. PENDAHULUAN

Kebutuhan solar Indonesia dari tahun ke tahun terus naik, pada tahun 1995 sebesar 15,84 miliar liter, tahun 2000 sebesar 21,39 miliar liter, tahun 2005 sebesar 27,05 miliar liter dan pada tahun 2010 diperkirakan akan meningkat menjadi 34,71 miliar liter (Reksowardoyo, 2005). Pemerintah Indonesia menargetkan pada tahun 2005 - 2010 memproduksi biodiesel 2% dari konsumsi solar (0,72 KL) dan pada tahun 2016 - 2025 memproduksi 5% dari konsumsi solar yaitu sekitar (4,7 juta KL (PP No 5 tahun 2006). Indonesia memiliki banyak jenis tanaman penghasil minyak yang dapat digunakan sebagai bahan baku biodiesel, akan tetapi sebagian minyak nabati memiliki kualitas jelek karena kandungan asam lemak bebas (FFA) yang tinggi. Salah satu jenis minyak tersebut adalah minyak nyamplung (bintangur) yang kadar FFA nya sekitar 29%.

Menurut Martawijaya *et al.* (1981), nyamplung (*Callophyllum inophyllum* Linn) mempunyai nama daerah lain seperti bintangor, mentangur, penanga, bunut, punaga, bataoh, bentangur, butoo, jampelung, jinjit, mahadingan, maharunuk, betau, bintula, dinggale, pude, wetai dan lain-lain serta daerah penyebarannya di Indonesia meliputi Sumatera Barat, Riau, Jambi, Sumatera Selatan, Lampung, Jawa, Kalimantan Barat, Kalimantan Tengah, Sulawesi, Maluku dan Nusa Tenggara Timur. Berdasarkan pengamatan di Kebumen, nyamplung banyak tumbuh di 6 kecamatan khususnya di daerah dekat pantai yaitu kecamatan Ambal, Mirit, Bulus Pesantren, Klirong, Puring dan Petanahan. Biji bintangur mempunyai kadar minyak yang sangat tinggi yaitu 75% (Dweek dan Meadowsi, 2002) dan 71,4% (Nijverheid dan Handel dalam Heyne, 1987). Menurut Heyne (1987), inti biji mengandung air 3,3% dan minyak 71,4%. Greshoff dalam Heyne (1987) menyatakan bahwa kadar minyak biji bintangur 55% pada inti biji yang segar dan 70,5% pada biji yang benar-benar kering. Minyak bintangur di beberapa daerah digunakan untuk penerangan (Dweek dan Meadowsi, 2002) dan (Lele, 2005).

Minyak nyamplung tidak bisa diproses menjadi biodiesel tanpa perlakuan esterifikasi terlebih dahulu. Perlakuan netralisasi tidak memungkinkan karena akan terjadi kehilangan minyak yang sangat tinggi minimal sebesar kadar FFA yang ada di dalam minyak (Sudradjat,

2006). 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 Van Gerpen, 2001). Reaksi esterifikasi dipengaruhi oleh beberapa faktor diantaranya adalah jumlah pereaksi (metanol) asam lemak bebas, waktu reaksi, suhu, konsentrasi katalis dan kadar air pada minyak. Menurut Sudradjat *et al.* (2005), perlakuan terbaik proses esterifikasi minyak jarak diperoleh pada penggunaan katalis HCl 1% (v/v), waktu reaksi 120 menit dan jumlah metanol sebanyak 10% (v/v).

Menurut Canakci dan Van Gerpen (2001), esterifikasi terhadap minyak kedele yang mengandung FFA 20% dengan menggunakan rasio mol metanol : FFA = 9 : 1 yang dilakukan pada suhu 60°C selama 1 jam dan katalis asam sulfat 5% dari FFA dapat menurunkan bilangan asam dari 41,33 menjadi 1,77. Sedangkan apabila kadar FFA awal 40% (bilangan asam 91,73), setelah esterifikasi bilangan asam menjadi 18,82. Menurut Canakci *et al.* (2003), esterifikasi dengan katalis asam terhadap minyak FFA tinggi dan telah dikeringkan terlebih dahulu memerlukan alkohol tinggi 20 : 1, suhu 60°C, waktu 1 - 2 jam. Apabila suhu dinaikan menjadi 135°C, maka waktu dapat dipersingkat menjadi 45 menit. Lemak dengan FFA 39,6% dilakukan esterifikasi dengan 10% asam sulfat dan rasio mol metanol 20 : 1 yang keduanya dihitung berdasarkan jumlah FFA, diesterifikasi selama 1 jam pada suhu 55 - 60°C menghasilkan minyak dengan bilangan asam 6,96 mgKOH/g (FFA = 3,5%) apabila setelah proses tersebut dilakukan pengendapan, kemudian bagian bawah diesterifikasi kembali dengan 10% asam sulfat dan rasio mol metanol 40 : 1 dari jumlah FFA selama 1 jam pada suhu 55 - 60°C, maka diperoleh FFA kurang dari 1% dengan bilangan asam 1,54 mg KOH/g (Canakci dan Van Gerpen, 2003).

Transesterifikasi minyak kedele dilakukan dengan NaOH 1%, temperatur 60°C, rasio molar minyak metanol 6 : 1 (Freedman *et al.*, 1984). Minyak sawit dilakukan transesterifikasi dengan katalis KOH 1%, temperatur 60°C, rasio metanol 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°C, tekanan 1 atmosfer, rasio molar metanol-minyak 6 : 1 dan dengan pengadukan 5 - 10 menit setelah penambahan metanol (Lele, 2005). Minyak kedele dilakukan transesterifikasi dengan rasio metanol-minyak 6 : 1, NaOH 2%, waktu 3 menit (Mao *et al.*, 2004). Proses transesterifikasi minyak jarak pagar dilakukan pada NaOH 0,5%, suhu 60°C, waktu 30 menit dan metanol 10% (Sudradjat *et al.*, 2005). Menurut Canakci dan Van Gerpen (2003), transesterifikasi terhadap minyak yang mempunyai bilangan asam 1,54 mgKOH/g dilakukan dengan menggunakan katalis NaOCH₃ 0,82% dengan rasio metanol minyak 6 : 1 yang keduanya dihitung dari jumlah minyak, suhu 55 - 60°C, waktu 1 jam, kemudian dilanjutkan dengan pencucian sebanyak empat kali dan setiap kali pencucian menggunakan air panas bersuhu 60°C sebanyak 50% dari berat ester.

Berdasarkan hasil penelitian Sudradjat dan Setiawan (2003), dapat diketahui bahwa proses esterifikasi-transesterifikasi (*estrans*) terbukti berhasil mengkonversi asam lemak bebas, berupa trigliserida yang ada di dalam minyak bintangur secara maksimal menjadi metil ester (biodiesel). Dengan proses baku yaitu transesterifikasi, konversi asam lemak tidak berhasil karena tingginya kadar asam lemak bebas (FFA). Variasi konsentrasi metanol berpengaruh terhadap bilangan asam, kerapatan dan kekentalan. Penurunan bilangan asam dan kekentalan

terjadi secara bermakna, sehingga memenuhi kriteria kualitas biodiesel. Konsentrasi metanol yang optimal adalah 40%, hal tersebut sangat tinggi oleh karena itu perlu ditingkatkan efisiensi melalui beberapa perubahan pada perlakuan.

II. METODOLOGI

A. Lokasi

Penelitian dilaksanakan di Laboratorium Kimia dan Energi, Pusat Litbang Hasil Hutan Bogor dan Laboratorium SBRC (*Surfactant & Bioenergy Research Centre*) IPB Bogor, yang meliputi persiapan bahan baku, pengujian/analisis komponen dan karakteristik minyak nyamplung serta biodiesel dari biji nyamplung.

B. Bahan dan Alat

Biji nyamplung (*Callophyllum inophyllum* Linn) yang digunakan untuk penelitian berasal dari daerah Kebumen Jawa Tengah. Bahan kimia yang digunakan antara lain metanol, etanol, asam klorida, natrium hidroksida, indikator phenolphthalein, asam fosfat, air suling dan bahan kimia lainnya.

Peralatan yang digunakan yaitu satu rangkaian reaktor esterifikasi yang terdiri atas labu mulut/leher dua, pendingin balik, termometer, pengaduk, statif, klem penjepit dan hot plate stirrer, pompa vakum, alat distilasi, erlenmeyer, tabung reaksi, desikator, labu ukur, timbangan digital, pipet, corong pemisah, buret, hot plate, pengaduk (stirrer) dan lain-lain.

C. Prosedur Kerja

Minyak nyamplung diproses menjadi biodiesel melalui beberapa tahapan yaitu degumming, esterifikasi dan transesterifikasi.

1. Degumming

Degumming bertujuan untuk menghilangkan kotoran yang ada di dalam minyak. Minyak disaring dengan alat penyaring vakum pada kondisi hangat. Hasil proses penyaringan dilakukan degumming dengan cara ditimbang 500 gram minyak kemudian dipanaskan di atas *hotplate* hingga mencapai suhu 80°C sambil diaduk dengan menggunakan magnetik stirrer. Larutan asam fosfat konsentrasi 20% ditambahkan sebanyak 0,2 - 0,3% (v/w) dan diaduk selama 15 menit. Kemudian minyak dimasukkan dalam corong pemisah 500 ml dan ditambahkan air hangat dengan cara penyemprotan. Corong pemisah digoyang sebentar agar air menyebar mengikat gum lalu didiamkan agar air dengan gum yang terikat turun dan terpisah dari minyak. Penyemprotan air dilakukan sampai air buangan pada kisaran pH 6,5 - 7. Minyak hasil proses degumming dikeringkan dengan pemanasan pada suhu 80°C disertai vakum selama 20 menit dilanjutkan dengan pengeringan vakum selama 10 menit.

2. Esterifikasi

Sebanyak 50 ml minyak nyamplung dimasukkan dalam erlenmeyer labu bermulut ganda 500 ml, ditambahkan metanol dengan rasio mol tertentu dan HCl teknis dengan konsentrasi

tertentu. Labu mulut ganda dipasang pada kondensor untuk mengkondensasi uap metanol agar masuk kembali ke dalam erlenmeyer. Reaksi dilakukan pada suhu 60°C selama 1 jam. Setelah proses esterifikasi selesai, campuran dimasukkan dalam tabung reaksi, diendapkan selama 8 jam dan kemudian diukur kadar FFA nya pada lapisan bawah.

3. Transesterifikasi

Sebanyak 200 ml minyak nyamplung hasil esterifikasi dimasukkan dalam labu bermulut ganda 500 ml, ditambahkan metanol dengan rasio mol tertentu dan didalam metanol dilarutkan NaOH teknis Labu mulut ganda dipasang pada kondensor untuk mengkondensasi uap metanol agar masuk kembali ke dalam erlemeyer. Reaksi dilakukan pada suhu 60°C selama 1 jam. Setelah proses transesterifikasi selesai, campuran dimasukkan dalam corong pemisah, kemudian diendapkan semalam. Setelah 12 jam gliserol akan mengendap pada bagian bawah corong pemisah sehingga mudah untuk dipisahkan. Biodiesel yang terbentuk selanjutnya dicuci dengan air panas sampai pH netral dan dikeringkan dengan pemanasan pada suhu 80°C disertai vakum selama 20 menit dilanjutkan dengan pengeringan vakum pada suhu 90°C selama 10 menit.

C. Rancangan Percobaan dan Pengolahan Data

Rancangan percobaan yang digunakan dalam penelitian ini terdiri dari :

1. Percobaan pengaruh perlakuan suhu esterifikasi, rasio mol metanol dan konsentrasi katalis terhadap kadar asam lemak bebas akhir esterifikasi, masing-masing dilakukan secara terpisah dengan menggunakan rancangan acak lengkap (RAL) dengan analisis keragaman satu arah dan untuk mengetahui taraf perlakuan yang berbeda digunakan uji Duncan. Suhu esterifikasi yang digunakan adalah $40, 50, 60$ dan 80°C , rasio mol metanol yang digunakan adalah $0 : 1 - 50 : 1$ yang terbagi menjadi 11 taraf percobaan dan konsentrasi katalis HCl teknis yang digunakan adalah $0 - 18\%$ yang terbagai menjadi 7 taraf percobaan.
2. Optimasi proses esterifikasi dilakukan dengan menggunakan metode permukaan respon (Montgomery, 1991 dan Box, 1978) dengan input variabel masing-masing yaitu rasio mol metanol (taraf percobaan $10 : 1 ; 20 : 1$ dan $30 : 1$), katalis HCl teknis (taraf percobaan $3\%, 6\%$ dan 9%) dan suhu esterifikasi (taraf percobaan $45^{\circ}\text{C}, 60^{\circ}\text{C}$ dan 75°C). Optimasi kondisi proses percobaan didapatkan berdasarkan model persamaan yang telah teruji.

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

A. Karakterisasi Minyak Nyamplung

Hasil analisa karakteristik minyak nyamplung yang berasal dari Kebumen ditampilkan pada Tabel 1. Minyak nyamplung tersebut mempunyai kualitas jelek karena mengandung kadar asam lemak bebas yang sangat tinggi mencapai $29,53\%$ setara dengan bilangan asam $59,94 \text{ mg KOH/g minyak}$.

Tabel 1. Karakteristik minyak nyamplung
Table 1. Characteristics of nyamplung oil

Jenis analisa (<i>Analyses</i>)	Satuan (<i>Unit</i>)	Hasil (<i>Value</i>)
1. Air (<i>Moisture</i>)	%	0,25
2. Densitas (<i>Density</i>)	G/ml	0,944
3. Kekentalan (<i>Viscosity</i>)	Cp	21,97
4. Bilangan asam (<i>Acid number</i>)	mg KOH/g	59,94
5. Asam lemak bebas (<i>Free fatty acid</i>)	%	29,53
6. Bilangan penyabunan (<i>Saponification number</i>)	mg KOH/g	198,1
7. Bilangan iod (<i>Iod number</i>)	mg/g	86,42

Minyak nyamplung tersebut tidak bisa langsung dibuat biodiesel, karena selain kotor juga mempunyai kadar FFA sangat tinggi. Agar dapat diproses menjadi biodiesel, minyak tersebut harus dibersihkan dengan proses degumming terlebih dahulu dan diturunkan kadar FFAnya dengan proses esterifikasi. Penurunan kadar FFA dengan proses netralisasi tidak mungkin, karena hasil penelitian pendahuluan menunjukkan banyaknya kehilangan minyak karena proses penyabunan.

Minyak nyamplung mengandung asam lemak yang terdiri asam lemak jenuh (tidak mempunyai ikatan rangkap) dan asam lemak tidak jenuh (mempunyai ikatan rangkap). Komposisi asam lemak penyusun minyak nyamplung dibanding komposisi asam lemak minyak nabati lainnya dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Komposisi asam lemak minyak nyamplung dibandingkan minyak nabati lain

Table 2. Fatty acid composition of nyamplung compare with other vegetable oils

Komponen (<i>Component</i>)	Minyak nyamplung (<i>Calophyllum oil</i>) ^{a)}	Minyak jarak pagar (<i>Jatropha oil</i>) ^{b)}	CPO ^{c)}	Minyak kedele (<i>Soybean oil</i>) ^{d)}
Asam miristat (C 14)	0,09	-	0,7	0,1
Asam palmitat (C 16)	15,89	11,9	39,2	10,2
Asam stearat (C 18)	12,30	5,2	4,6	3,8
Asam oleat (C 18:1)	48,49	29,9	41,4	22,8
Asam linoleat (C 18:2)	20,70	46,1	10,5	51,0
Asam linolenat (C 18:3)	0,27	4,7	0,3	6,8
Asam arachidat (C 20)	0,94	-	-	0,28
Asam erukat (C 20:1)	0,72	-	-	0,2

Keterangan (*Remarks*) : a = Hasil analisis (*Results of experiment*); b = Haas dan Mittelbach 2000; c = Darnoko, 2005; d = Hui, 1996

Minyak nyamplung tersusun oleh empat jenis asam lemak utama yaitu asam palmitat (16%), asam stearat (12%), asam oleat (49%) dan asam linoleat (21%). Total keseluruhan dari empat jenis asam lemak utama tersebut mencapai 97%. Jumlah empat jenis asam lemak utama yaitu asam palmitat, asam stearat, asam oleat dan asam linoleat pada minyak jarak pagar 92%, minyak kelapa sawit 94% dan minyak kedele 85%. Dengan demikian, minyak nyamplung mempunyai kemiripan dengan minyak-minyak tersebut. Minyak jarak pagar, CPO dan minyak kedele sudah terbukti dapat digunakan sebagai bahan baku pembuatan biodiesel dan karena minyak nyamplung mempunyai kemiripan, maka diduga minyak nyamplung dapat digunakan sebagai bahan baku pembuatan biodiesel.

B. Esterifikasi

1. Pengaruh suhu

Esterifikasi dipengaruhi oleh kondisi minyak, waktu, suhu, kadar metanol dan katalis. Kadar FFA akhir esterifikasi yang dilakukan pada rasio mol metanol 30 : 1, katalis HCl 6%, waktu 60 menit dan kecepatan pengadukan 400 rpm pada berbagai suhu esterifikasi dapat dilihat pada Tabel 3 dan Gambar 1.

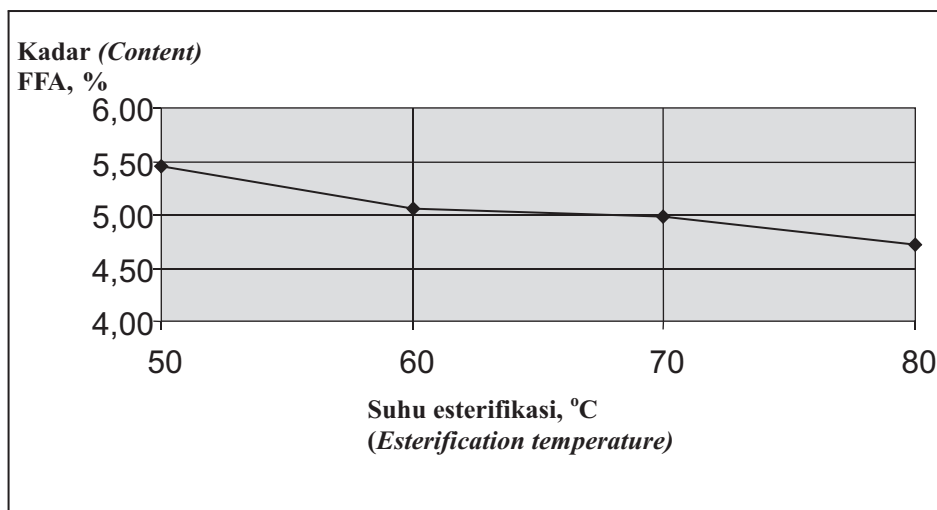
Tabel 3. Rata-rata kadar FFA akhir esterifikasi pada berbagai suhu

Table 3. FFA average value in the end of esterification at different temperature

Suhu esterifikasi (<i>Esterification temperature</i>), °C	FFA setelah esterifikasi (<i>FFA after esterification</i>), %
50	5,4602 a
60	5,0519 b
70	4,9735 bc
80	4,7203 c

Keterangan (*Remarks*): Angka dengan kode huruf sama tidak berbeda nyata pada α 5% (*Value with the same letter code is not significant at a 5%*). Bahan baku minyak nyamplung hasil degumming dengan kadar FFA 28,7% (*Raw material is callophyllum oil which contains FFA of 28.7%*)

Kadar FFA akhir esterifikasi menunjukkan perbedaan yang signifikan antar perlakuan, suhu esterifikasi 60°C lebih efektif dibandingkan dengan 50°C, namun tidak ada perbedaan dengan suhu esterifikasi 70°C dan 80°C. Walaupun secara grafik (Gambar 1) menunjukkan ada kecenderungan semakin tinggi suhu estrifikasi, kadar FFA akhir esterifikasi semakin kecil, tetapi berdasarkan pengolahan data statistik (Tabel 3) ternyata antara suhu esterifikasi 60 dan 70°C tidak ada perbedaan secara nyata. Suhu esterifikasi 60°C digunakan juga untuk esterifikasi minyak kedele oleh Canakci dan Van Gerpen (2001), Canakci dan Van Gerpen (2003), serta untuk minyak jarak pagar oleh Sudradjat *et al.* (2005).



Gambar 1. Rata-rata kadar FFA akhir esterifikasi pada berbagai suhu

Figure 1. FFA Average content in the end of esterification at different temperature

2. Pengaruh rasio mol (molekul)

Kadar FFA pada akhir esterifikasi yang dilakukan pada suhu 60°C, katalis HCl 6%, waktu 60 menit, kecepatan pengadukan 400 rpm pada berbagai rasio mol dapat dilihat pada Tabel 4 dan Gambar 2. Kadar FFA akhir esterifikasi menunjukkan perbedaan yang signifikan antar perlakuan, rasio mol metanol 20 : 1 lebih efektif dibandingkan dengan rasio mol yang lebih rendah namun tidak ada perbedaan dengan rasio mol yang lebih tinggi.

Secara grafik (Gambar 2), menunjukkan ada kecenderungan semakin tinggi rasio mol metanol semakin rendah kadar FFA akhir esterifikasi yang dihasilkan, tetapi berdasarkan pengolahan data statistik (Tabel 4), ternyata tidak ada perbedaan secara nyata rasio mol 20 : 1 dengan rasio mol yang lebih besar. Dengan demikian, rasio mol 20 : 1 merupakan rasio mol yang lebih baik untuk proses esterifikasi. Esterifikasi yang dilakukan oleh Canakci dan Van Gerpen (2003) terhadap lemak dengan FFA 39,6% dengan 10% asam sulfat dan rasio mol metanol 20 : 1 yang keduanya dihitung berdasarkan jumlah FFA, selama 1 jam pada suhu 55 - 60°C menghasilkan minyak dengan bilangan asam 6,96 mgKOH/g (FFA = 3,5%) apabila setelah proses tersebut dilakukan pengendapan, kemudian bagian bawah diesterifikasi kembali dengan 10% asam sulfat dan rasio mol metanol 40 : 1 oleh FFA kurang dari 1% dengan bilangan asam 1,54 mg KOH/g.

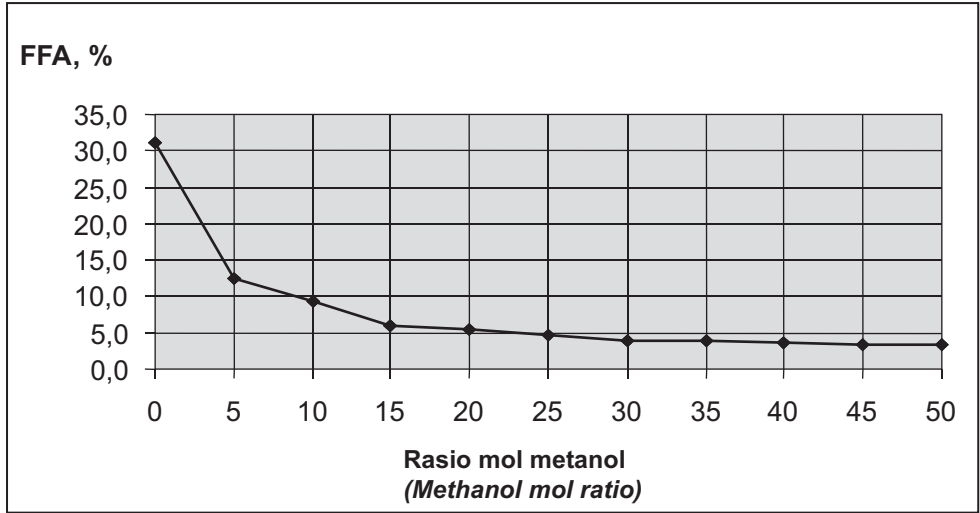
3. Pengaruh konsentrasi katalis

Kadar FFA pada akhir esterifikasi yang dilakukan pada suhu 60°C, katalis HCl 6%, waktu 60 menit, dan kecepatan pengadukan 400 rpm pada berbagai konsentrasi katalis dapat dilihat pada Tabel 5 dan Gambar 3. Kadar FFA akhir esterifikasi menunjukkan perbedaan yang signifikan antar perlakuan, konsentrasi katalis HCl 3% dari FFA lebih efektif untuk

Tabel 4. Rata-rata kadar FFA akhir esterifikasi pada berbagai rasio mol metanol
Table 4. FFA average value in the end of esterification at different methanol mol ratio

Rasio mol (<i>Mol ratio</i>)	Rata-rata kadar FFA (<i>FFA average value</i>), %
0	31,0655 ^a
5	12,3464 ^b
10	9,3171 ^c
15	6,0509 ^d
20	5,3843 ^{d e}
25	4,6457 ^{d e}
30	3,9155 ^{d e}
35	3,8284 ^{d e}
40	3,7254 ^{d e}
45	3,2926 ^e
50	3,3247 ^e

Keterangan (*Remarks*) : Angka dengan kode huruf sama tidak berbeda nyata pada α 5% (*Value with the same letter code is not significant at a 5%*). Bahan baku minyak nyamplung hasil degumming dengan kadar FFA 28,7% (*Raw material is callophyllum oil after degumming which contains FFA of 28.7%*)



Gambar 2. Rata-rata kadar FFA akhir esterifikasi pada berbagai rasio mol metanol
Figure 2. FFA average value in the end of esterification at different methanol mol ratio

penurunan kadar FFA dan tidak ada perbedaan yang signifikan dengan penggunaan konsentrasi katalis HCl yang lebih besar (6% - 18%). Pada konsentrasi katalis 18% kadar FFA pada akhir esterifikasi justru lebih tinggi. Karena tidak ada perbedaan antara penggunaan katalis 6% dengan 3% begitu pula dengan penggunaan katalis yang lebih besar, maka konsentrasi katalis 6% yang dipilih karena apabila proses esterifikasi dilakukan pada skala kecil penggunaan katalis 3% sulit dalam pengukuran.

Tabel 5. Rata-rata kadar FFA akhir esterifikasi pada berbagai konsentrasi katalis HCl

Table 5. FFA average value in the end of esterification at different HCL concentration

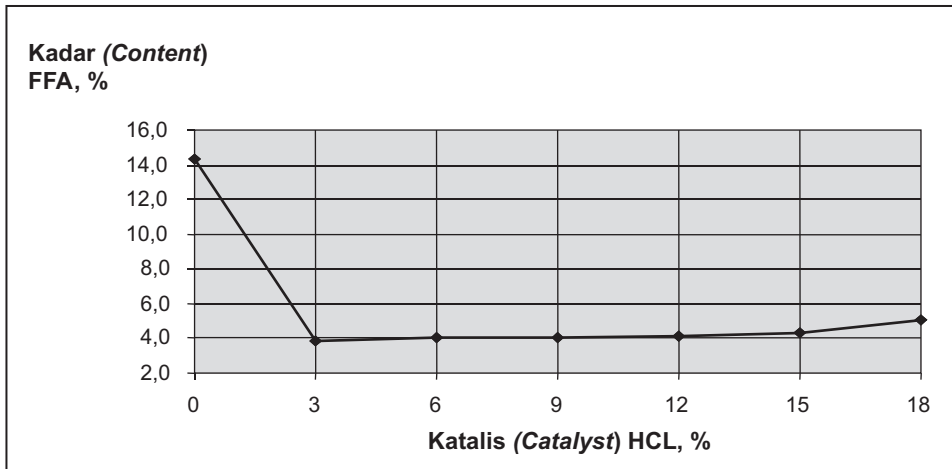
Persentase HCl dari FFA minyak (HCL percentage from oil's FFA), %	Rata-rata kadar FFA setelah esterifikasi (FFA average after Esterification), %
0	14,3232 ^a
3	3,8502 ^b
6	4,0455 ^b
9	4,0659 ^b
12	4,1016 ^b
15	4,3024 ^b
18	5,0762 ^{b c}

Keterangan (*Remarks*) : Angka dengan kode huruf sama tidak berbeda nyata pada α 5% (*Value with the same letter code is not significant at a 5%*). Bahan baku minyak nyamplung hasil degumming dengan kadar FFA 28,7% (*Raw material is callophyllum oil after degumming which contains FFA of 28.7%*)

Secara grafik (Gambar 3), menunjukkan bahwa katalis sangat diperlukan dalam proses esterifikasi dibuktikan dengan perbedaan yang signifikan antara penggunaan katalis 3% dengan tanpa katalis. Keperluan katalis untuk proses esterifikasi sangat kecil, hal itu dibuktikan tidak ada perbedaan yang signifikan penggunaan katalis 3% dengan 6 - 15%, penggunaan katalis 18% justru menunjukkan kadar FFA akhir esterifikasi yang lebih besar. Menurut Canakci dan Van Gerpen (2001), esterifikasi terhadap minyak kedele yang mengandung FFA 20% dengan menggunakan rasio mol metanol : FFA = 9 : 1 yang dilakukan pada suhu 60°C selama 1 jam dan katalis asam sulfat 5% dari FFA dapat menurunkan bilangan asam 41,33 menjadi 1,77. Sedangkan apabila kadar FFA awal 40% (bilangan asam 91,73), setelah esterifikasi bilangan asam menjadi 18,82.

4. Optimasi proses esterifikasi

Optimasi proses esterifikasi dilakukan dengan metode permukaan respon (RSM). Hasil estimasi koefisien regresi dan analisis varian dari optimasi respon pengukuran kadar FFA akhir esterifikasi oleh tiga input variabel masing-masing yaitu rasio mol metanol (taraf percobaan 10 : 1, 20 : 1 dan 30 : 1), katalis HCl (taraf percobaan 3%, 6% dan 9%), serta suhu esterifikasi (taraf percobaan 45°C, 60°C dan 75°C) disajikan pada Gambar 4, sedangkan hasil optimasinya disajikan pada Tabel 6 dan Gambar 5 dan 6.



Gambar 3. Rata-rata kadar FFA akhir esterifikasi pada berbagai konsentrasi katalis HCl
Figure 3. Average of FFA content in the end of esterification process at different HCl concentration

Uji parameter model menunjukkan variabel rasio mol, suhu, rasio mol kuadrat, suhu kuadrat dan katalis kuadrat memiliki pengaruh penting terhadap FFA akhir esterifikasi, karena p-value pada variabel-variabel tersebut cukup kecil kurang dari 0,05. Nilai p-value untuk masing-masing variabel tersebut adalah rasio mol = 0.002 ; suhu = 0.020; rasio mol kuadrat = 0.000; suhu kuadrat = 0,004 dan katalis kuadrat = 0,061. Berdasarkan Tabel 5 dan pengujian model, maka dapat ditarik kesimpulan bahwa optimasi esterifikasi didapatkan pada suhu 60°C, katalis 6% dari FFA dan rasio mol metanol dengan FFA 20 : 1.

5. Pembuatan biodiesel melalui proses esterifikasi

Minyak nyamplung hasil esterifikasi masih mengandung FFA cukup tinggi yaitu sekitar 4,8%, oleh karena itu proses esterifikasi dilakukan menggunakan dua tahap masing-masing esterifikasi dilakukan pada rasio mol metanol minyak 6 : 1, waktu 30 menit, suhu 60°C, katalis NaOH 1% dan kecepatan pengadukan 400 rpm. Biodiesel yang dihasilkan mempunyai kualitas yang belum stabil dengan bilangan asam berkisar antara 0,6172 - 1,8403 mg KOH/gram dan viskositas pada suhu 40°C adalah 8,1 - 8,4 cp (8,67 - 8,99 cSt). Komposisi metil ester biodiesel tersebut adalah metil palmitat 17,29%, metil stearat 23,55%, metil oleat 36,67% dan metil linoleat 22,49%.

Estimated Regression Coefficients for Kadar FFA						
Term	Coef	SE Coef	T	P		
Constant	14,6349	2,80520	5,217	0,000		
Rasio mol	-0,3634	0,08507	-4,272	0,002		
Katalis	-0,3092	0,28637	-1,080	0,306		
Suhu	-0,1958	0,07058	-2,775	0,020		
Rasio mol*Rasio mol	0,0085	0,00115	7,353	0,000		
Katalis*Katalis	0,0280	0,01323	2,114	0,061		
Suhu*Suhu	0,0019	0,00053	3,674	0,004		
Rasio mol*Katalis	-0,0035	0,00525	-0,672	0,517		
Rasio mol*Suhu	-0,0006	0,00105	-0,589	0,569		
Katalis*Suhu	0,0022	0,00350	0,640	0,536		
S = 0,4457 R-Sq = 93,4% R-Sq(adj) = 87,4%						
Analysis of Variance for Kadar FFA						
Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Regression	9	27,8877	27,8877	3,09864	15,60	0,000
Linear	3	14,9092	4,1900	1,39667	7,03	0,008
Square	3	12,7384	12,7384	4,24614	21,38	0,000
Interaction	3	0,2401	0,2401	0,08003	0,40	0,754
Residual Error	10	1,9861	1,9861	0,19861		
Lack-of-Fit	5	1,9293	1,9293	0,38585	33,92	0,001
Pure Error	5	0,0569	0,0569	0,01137		
Total	19	29,8739				
Estimated Regression Coefficients for Kadar FFA using data in uncoded units						
Term	Coef					
Constant	14,6349					
Rasio mol	-0,363399					
Katalis	-0,309218					
Suhu	-0,195846					
Rasio mol*Rasio mol	0,00847999					
Katalis*Katalis	0,0279677					
Suhu*Suhu	0,00194431					
Rasio mol*Katalis	-0,00352917					
Rasio mol*Suhu	-6,19167E-04					
Katalis*Suhu	0,00224167					

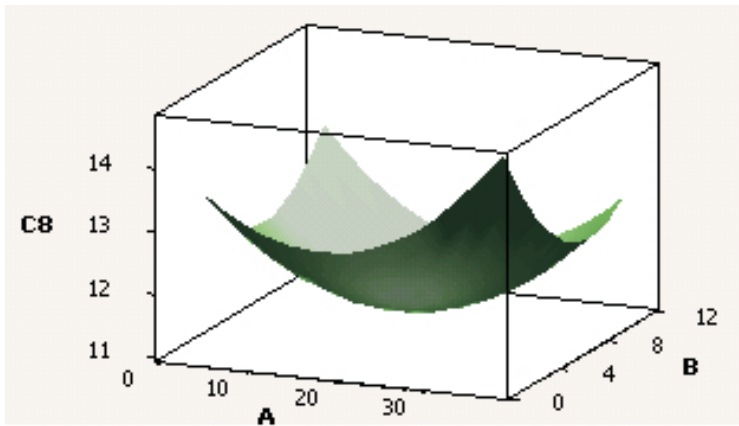
Gambar 4. Hasil estimasi koefisien regresi dan analisis varian dari optimasi respon kadar FFA

Figure 4. Regression coefficient estimation and variant analyses of FFA optimization respons

Tabel 6. Hasil optimasi respon permukaan kadar FFA akhir esterifikasi dengan input variabel rasio mol metanol, konsentrasi katalis dan suhu esterifikasi
Table 6. Respons of surface optimation of FFA in the end of esterification using variable input of methanol mol, catalyst concentrtration and esterification temperature

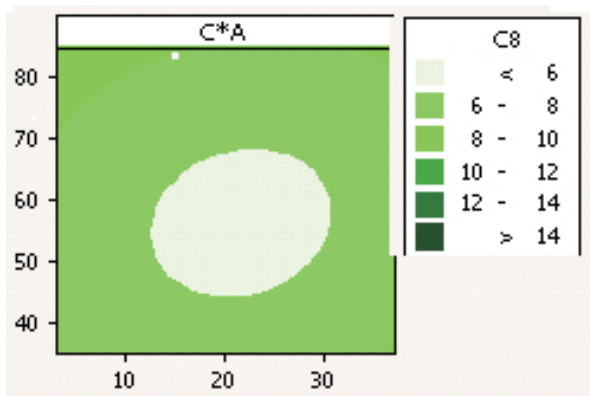
No.	Rasio mol metanol (Methanol mol ratio) R	Katalis (Catalyst) K	Suhu esterifikasi (Esterification temp.) T	Kadar FFA (FFA Content)	
				Percobaan (Experiment)	Model *
1.	10	9	75	8,484	8,311
2.	10	9	45	6,221	6,767
3.	10	3	45	6,146	6,215
4.	30	3	45	4,645	4,963
5.	10	3	75	6,695	7,355
6.	30	3	75	6,133	5,731
7.	30	9	45	5,607	5,091
8.	30	9	75	6,188	6,263
9.	20	6	60	4,751	4,800
10.	20	6	60	4,637	4,800
11.	20	6	60	4,849	4,800
12.	20	6	60	4,735	4,800
13.	20	6	60	4,850	4,800
14.	20	6	60	4,938	4,800
15.	3	6	60	9,232	8,586
16.	37	6	60	5,468	5,811
17.	20	1	60	5,365	5,048
18.	20	11	60	5,840	5,951
19.	20	6	35	5,232	5,052
20.	20	6	85	7,005	6,979

Keterangan (Remarks) : * = Model kadar FFA akhir esterifikasi (Y) = $14,6349 - 0,36339R - 0,309218K - 0,195846T + 0,00847999R^2 + 0,0279677K^2 + 0,00194431T^2 - 0,00352917 RK - 6,19167E - 04RT + 0,00224167KS$



Gambar 5. Respon permukaan dari optimasi kadar FFA akhir esterifikasi dengan perlakuan rasio mol metanol, konsentrasi katalis dan suhu esterifikasi

Figure 5. Surface respons of FFA optomization in the end of esterification using variable input of methanol mol, catalyst concentrtration and esterification temperature



Gambar 6. Respon kontur dari optimasi respon kadar FFA akhir esterifikasi dengan perlakuan rasio mol metanol, konsentrasi katalis dan suhu esterifikasi

Figure 6. Contour respons of FFA optomization in the end of esterification using methanol mol ratio treatments, HCl concentration and esterification temperature

V. KESIMPULAN DAN SARAN

1. Minyak nyamplung hasil ekstraksi mempunyai kualitas jelek, karena bilangan asamnya tinggi yaitu 59,9 mgKOH/g atau kadar asam lemak bebas (FFA) sebesar 29,5%. Kondisi minyak yang demikian tidak dapat digunakan sebagai bahan baku biodiesel tanpa dilakukan proses esterifikasi terlebih dahulu.
2. Suhu esterifikasi 60°C tidak berbeda dengan suhu esterifikasi 70°C, namun berbeda secara nyata dengan suhu esterifikasi 50°C dan 80°C, hal itu menunjukkan suhu 60°C paling baik untuk esterifikasi.
3. Rasio mol metanol terhadap FFA 20 : 1 tidak berbeda nyata dengan rasio mol metanol yang lebih besar sedangkan rasio mol metanol FFA 15 : 1. Walaupun tidak berbeda dengan rasio mol 20 : 1 namun berbeda nyata dengan rasio mol 40 : 1 dan 45 : 1. Hal ini menunjukkan rasio mol metanol 20 : 1 paling baik untuk esterifikasi.
4. Konsentrasi katalis 6% dari FFA tidak berbeda nyata dengan konsentrasi katalis yang lebih besar dan konsentrasi katalis 3%, namun berbeda nyata dengan esterifikasi tanpa katalis.
5. Proses esterifikasi minyak yang optimum diperoleh pada kondisi rasio mol metanol terhadap FFA 20 : 1, suhu 60°C, dan katalis asam klorida 6% dari berat asam lemak bebas. Optimasi dengan metode respon permukaan menghasilkan model persamaan reaksi. Kadar FFA akhir esterifikasi yaitu : $(Y) = 14,6349 - 0,36339R - 0,309218K - 0,195846T + 0,00847999R^2 + 0,0279677K^2 + 0,00194431T^2 - 0,00352917RK - 6,19167E-04RT + 0,00224167KS$.
6. Biodiesel yang dihasilkan dari transesterifikasi mempunyai kualitas yang belum stabil dengan bilangan asam berkisar antara 0,6172 - 1,8403 mg KOH/gram dan viskositas pada suhu 40°C adalah 8,1 - 8,4 cp (8,67 - 8,99 cSt).

DAFTAR PUSTAKA

- Box, G.E.P., W.G. Hunter dan J.S. Hunter. 1978. Statistics for Experimenters. New York. John Wiley & Son.
- Canakci, M. dan Van 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 Van Gerpen, J.V. 2003. A Pilot Plant To Produce Biodiesel From High Free Fatty Acid Feedstocks. Trans Asae 46 (4) : 945 - 954.
- Dweek, A.C. dan T. Meadowsi Dweek. 2002. Tamanu (*Calophyllum inophyllum*) the African, Asian Polynesian and Pasific Panacea. International Journal of Cosmetic Science. 24 : 1 - 8.
- Darnoko, D. dan M. Cheryan. 2000. Kinectics of Palm Oil Tranesterification in Batch Reaktor. J Am Oil Chem Soc. 77 : 1263 - 1267.
- Darnoko, D., T. Herawan dan P. Guritno. 2001. Teknologi Produksi Biodiesel dan Prospek Pengembangannya di Indonesia. Warta PPKS. 9 (1) : 17 - 27.
- Freedman, B., E.H. Pryde dan T.L. Mounts. 1984. Variable Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterification Vegetable Oils. J Am Oil Chem Soc. 61 : 1638 - 1643.

- Haas, W. dan M. Mitterlbach. 2000. Detoxification Experiments with the Seed Oil from *Jatropha curcas* L. *Indust Crops Prod.* 12 : 111 - 118.
- Heyne, K. 1987. Tumbuhan Berguna Indonesia. Balai Penelitian dan Pengembangan Kehutanan. Departemen Kehutanan. Jakarta.
- Hui. 1996. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products V.1*. A Wiley-Interscience Publication. New York.
- Lee, K.T., T.A. Foglia dan K.S. Chang. 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> 27 Juli 2005. India.
- Martawijaya, A., I.K. Sujana, K. Kadir dan A.P. Soewanda. 1981. *Atlas Kayu Indonesia*. Jilid 1. Jakarta.
- Mao, V., S.K. Konar dan D.G.B. Boocock. 2004. The Pseudo Single Phase, Base-Catalyzed Trans-methylation of Soybean Oil. *J. Am Oil Chem Soc.* 81 : 803 - 808.
- Montgomery, DC. 1991. *Design and Analysis of Experiments*. New York : John Wiley & Sons. New York.
- Ozgul, S. dan S. Turkay. 2002. Vegetables Affecting the Yields of Methyl Ester Derived from in Situ Esterification of Rice Bran Oil. *J Am Oil Chem Soc.* 79 : 611 - 614.
- Pakpahan, A. 2001. *Palm Biodiesel : Its Potency, Technology, Business Prospect, and Enviromental Implication in Indonesia*. Proceedings of the International Biodiesel Workshop, Biodiesel Workshop, Enhancing Biodiesel Development and Use. Medan, Oktober 2 - 4, 2001. Jakarta : Ministry of Agriculture RI.
- Priyanto, U. 2005. *State of the Art Pengembangan Teknologi Bio Oil*. P3TPSE-TPSA BPPT. Jakarta.
- Reksowardoyo. 2005. *Melaju Kendaraan Berkat Biji-bijian*. *Trubus* November 2005 / XXXVI. Jakarta.
- Sudradjat, R. dan D. Setiawan. 2003. *Teknologi Pengolahan Biodiesel dari Minyak Biji Jarak Pagar*. Laporan Penelitian Hasil Hutan. Sumber Dana DIK-S DR Tahun 2003. Pusat Litbang Hasil Hutan. Bogor. (Tidak diterbitkan).
- Sudradjat, R., J. Indra dan D. Setiawan. 2005. Optimalisasi Proses Estrans pada Pembuatan Biodiesel dari Minyak Jarak Pagar (*Jatropha curcas* L.). *Jurnal Penelitian Hasil Hutan* 23 : 239 - 337. Bogor.
- Sudradjat, R. 2006. *Memproduksi biodiesel jarak pagar. Solusi hasilkan biodiesel berkualitas tinggi*. Penerbit Penebar Swadaya Seri Agriteknologi. Jakarta
- Tri Budiman, B. 2005. *Penggunaan Biodiesel sebagai Bahan Bakar Alternatif untuk Kendaraan Bermotor*. Makalah Seminar Star UP Program Capital. Jakarta, 12 Agustus 2005.
- Tyson, K.S. 2004. *Energy Efficiency and Renewable Energy*. US Departemen of Energy. New York.