

## PEMBUATAN BIODIESEL DARI MINYAK NYAMPLUNG DENGAN MENGGUNAKAN KATALIS BERBASIS KALSIUM

Natalia Christina, Edwin Sungadi, Herman Hindarso\*, Yohanes Kurniawan  
Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Katolik Widya Mandala, Surabaya, Indonesia

### ABSTRAK

Konsumsi minyak bumi di Indonesia semakin lama semakin meningkat yaitu 88 juta barrel/hari, angka tersebut lebih banyak 0,7% dibandingkan pada tahun 2010 tetapi cadangan minyak bumi semakin menurun yaitu 7,73 milyar barrel pada tahun 2011. Oleh sebab itu, banyak penelitian yang merujuk pada bioenergi yang berasal dari minyak tanaman. Salah satu bahan yang dapat digunakan untuk memproduksi biodiesel adalah minyak nyamplung. Tanaman nyamplung banyak ditemui di Indonesia khususnya daerah sekitar pantai, selain itu pemanfaatan dari minyak nyamplung belum terlalu banyak. Tujuan dari penelitian ini adalah mengetahui pengaruh suhu reaksi dan kadar katalis yang digunakan pada proses transesterifikasi terhadap yield biodiesel dan mengetahui karakterisasi biodiesel pada yield terbesar serta membandingkannya dengan Standar Nasional Indonesia (SNI). Biji nyamplung pertama-tama diekstraksi dengan menggunakan pelarut heksana, selanjutnya minyak yang didapat didegumming untuk mengurangi pengotornya. Kemudian minyak tersebut dilakukan proses esterifikasi untuk menurunkan kadar Free Fatty Acid (FFA) sampai batas yang diijinkan. Selanjutnya minyak tersebut ditransesterifikasi menggunakan katalis CaO yang dipreparasi dari tulang sapi.

Dari hasil penelitian dapat disimpulkan bahwa semakin tinggi kadar katalis yang digunakan semakin tinggi yield biodiesel yang dihasilkan hingga mencapai titik optimumnya yaitu 2% b/b dengan yield biodiesel sebesar 85,94%. Sedangkan semakin tinggi suhu reaksi yang digunakan, semakin tinggi pula yield biodiesel yang dihasilkan hingga mencapai titik optimumnya yaitu 60°C dan setelah itu mengalami penurunan yield biodiesel. Karakterisasi biodiesel yang diuji meliputi: viskositas biodiesel yaitu 5,8804 mm<sup>2</sup>/s, densitas biodiesel yaitu 872,0393 kg/m<sup>3</sup>, flash point biodiesel yaitu 160°C, cetane number biodiesel yaitu 61,3. Biodiesel yang dihasilkan sudah sesuai dengan SNI, dimana viskositas biodiesel berkisar 2,3-6 mm<sup>2</sup>/s, densitas biodiesel berkisar 850-890 kg/m<sup>3</sup>, flash point biodiesel ≥ 100°C, cetane number ≥ 51.

**Kata kunci** : minyak nyamplung, ekstraksi, transesterifikasi, biodiesel, katalis heterogen, CaO

### I. Pendahuluan

Minyak bumi merupakan salah satu sumber energi yang banyak digunakan oleh berbagai negara yang ada di dunia. Hal ini dibuktikan dengan meningkatnya jumlah konsumsi minyak bumi sebanyak 88 juta barrel/hari, angka tersebut lebih banyak 0,7% dibandingkan pada tahun 2010<sup>[1]</sup>. Kebutuhan bahan bakar tersebut meningkat seiring dengan perkembangan industri maupun transportasi. Indonesia terletak dalam posisi nomor 17 dengan konsumsi minyak bumi sebanyak 1.292.000 barrel/hari pada tahun 2010<sup>[2]</sup>. Sedangkan cadangan minyak bumi di Indonesia pada tahun 2011 diperkirakan hanya sebanyak 7,73 milyar barrel. Berdasarkan fakta yang ada di atas, dapat disimpulkan bahwa saat ini dunia sedang mengalami krisis bahan bakar minyak. Krisis tersebut mendorong untuk mencari sumber energi alternatif yang dapat digunakan.

Sumber energi alternatif dapat berasal dari: energi matahari, biomassa, bioenergi, energi panas bumi, energi pasang surut, energi angin, dan energi nuklir<sup>[3]</sup>. Dari sumber energi alternatif tersebut yang cukup banyak dikembangkan adalah pemanfaatan bioenergi yaitu dengan menggunakan minyak yang

diambil dari tanaman. Minyak yang dimanfaatkan biasanya adalah minyak dari *Pongamia pinnata* (pohon besi pantai), *Jatropha curcas* (jarak pagar), *Madhuca indica* (Mahua), dan *Calophyllum inophyllum linn* (nyamplung)<sup>[4]</sup>.

Pada penelitian ini, bahan baku utama yang digunakan adalah biji nyamplung. Biji nyamplung dipilih karena merupakan tanaman liar yang biasanya tumbuh di sekitar daerah pesisir pantai. Indonesia merupakan negara kepulauan yang sebagian besar terdiri dari lautan, sehingga tanaman nyamplung dapat tumbuh dan mudah didapat serta dibudidayakan.

Saat ini penelitian tentang biji nyamplung sebagai sumber energi alternatif telah banyak dilakukan. Pada umumnya preparasi biodiesel dilakukan melalui reaksi transesterifikasi dengan menggunakan katalis basa cair (NaOH dan KOH) dan enzim (lipase), dan melalui proses esterifikasi dengan menggunakan katalis asam cair (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dan H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)<sup>[5]</sup>. Hasil konversi pembentukan biodiesel dengan menggunakan katalis basa cair mencapai 98%, katalis asam cair mencapai 99% dan dengan menggunakan enzim dapat mencapai 91%<sup>[6]</sup>. Namun penggunaan katalis cair memiliki kekurangan

\*corresponding author

E-mail : hermanhindarso@yahoo.co.id (Herman Hindarso)

sebab katalis akan terlarut sempurna di dalam gliserol dan larut sebagian di dalam biodiesel, sehingga diperlukan proses tambahan yang digunakan untuk memisahkan campuran tersebut. Selain itu, katalis cair pada proses produksi tersebut tidak dapat digunakan kembali dan memerlukan *treatment* khusus agar tidak mencemari lingkungan<sup>[7]</sup>. Oleh sebab itu, perlu dikembangkan katalis padat yang dapat membantu dalam reaksi transesterifikasi yang lebih ramah lingkungan, pemisahannya lebih mudah, dan dapat digunakan kembali.

Katalis padatan yang sering digunakan adalah kalsium oksida (CaO) karena memiliki kekuatan basa yang relatif tinggi, ramah lingkungan, kelarutan yang rendah dalam metanol, dan dapat dipreparasi dengan menggunakan sumber yang mengandung kalsium karbonat<sup>[8]</sup>. Sumber kalsium yang terdapat di alam antara lain cangkang telur, tulang, cangkang moluska, sehingga dengan memanfaatkan limbah tersebut dapat mengurangi sampah.

Pada penelitian kali ini, katalis yang akan digunakan bersumber dari bahan alam yaitu tulang sapi. Penggunaan katalis berbasis kalsium dari tulang sapi dipilih karena limbahnya di Indonesia cukup tinggi sehingga mudah didapat. Selanjutnya, untuk mempreparasi CaO dilakukan dengan proses kalsinasi.

Penelitian ini secara khusus dilakukan dengan tujuan untuk mengetahui pengaruh suhu reaksi dan kadar katalis CaO yang digunakan dalam proses transesterifikasi dan menguji karakteristik biodiesel dari minyak nyamplung pada *yield* terbesar serta membandingkannya dengan SNI.

## II. Tinjauan Pustaka

### II.1. Tanaman Nyamplung

Tanaman nyamplung berbuah sepanjang tahun dan tersebar cukup luas di Indonesia. Tanaman ini biasanya tumbuh di kawasan pantai, dan dapat hidup dengan baik pada ketinggian 500 meter dari permukaan laut. Nyamplung yang dikenal dengan *Calophyllum inophyllum L.* memiliki taksonomi sebagai berikut<sup>[9]</sup>:

Divisi : Spermatophyta  
 Sub Devisi : Angiospermae  
 Kelas : Dicotyledonae  
 Bangsa : Guttiferales  
 Suku : Guttiferales  
 Marga : *Calophyllum*  
 Jenis : *Calophyllum inophyllum L.*

Buah dari pohon nyamplung dapat dipanen sepanjang tahun, rata-rata tiap tahun per pohon mampu menghasilkan biji kurang lebih sebanyak 250 kg<sup>[9]</sup>. Biji nyamplung memiliki kandungan minyak yang tinggi yaitu 55% pada biji segar dan 70,5% pada biji kering<sup>[10]</sup>. Kandungan dari minyak yang terdapat di dalam biji nyamplung disajikan pada .

Tabel 1.

**Tabel 1.** Kandungan Minyak Biji Nyamplung<sup>[9]</sup>

No	Komponen	Persentase (% berat)
1.	Asam lemak jenuh	29,415
	Asam palmitat	14,318
	Asam stearat	15,097
2.	Asam lemak tidak jenuh	70,325
	Asam palmitoleat	0,407
	Asam oleat	35,489
	Asam linoleat	33,873
	Asam linolenat	0,557

Minyak nyamplung mempunyai kandungan asam lemak jenuh yang sedikit sehingga akan berbentuk cair pada suhu kamar<sup>[11]</sup>. Minyak nabati biasanya juga mengandung *phospholipids* yang dapat dihilangkan dengan menggunakan proses *degumming*<sup>[12]</sup>.

### II.2. Biodiesel

Biodiesel merupakan bahan bakar yang terdiri dari campuran mono-alkyl ester dari rantai panjang asam lemak, yang dipakai sebagai alternatif bagi bahan bakar dari mesin *diesel* dan terbuat dari sumber terbarukan seperti minyak sayur atau lemak hewan<sup>[13]</sup>. Biodiesel dibuat melalui suatu proses kimia yang disebut transesterifikasi, esterifikasi ataupun transesterifikasi. Pada dasarnya, biodiesel dipilih karena memiliki sifat yang *biodegradable*, *non-toxic* dan rendah emisi<sup>[9]</sup>.

Biodiesel mempunyai rantai karbon berkisar antara 12 hingga 20 serta mengandung oksigen. Hal itulah yang membedakannya dengan *petroleum diesel* yang komponen utamanya adalah hidrokarbon. Dengan adanya oksigen, akan mempengaruhi *flash point*-nya yang menjadi lebih tinggi, sehingga tidak mudah terbakar<sup>[14]</sup>. Standar yang ditetapkan oleh SNI 04-7182-2006 mengenai karakteristik dari biodiesel disajikan pada Tabel 2. Dari tabel tersebut, dapat diketahui karakteristik dari biodiesel yang ditetapkan, sehingga dalam pembuatan biodiesel dengan bahan baku minyak nabati, standar yang ditetapkan oleh SNI harus dipenuhi. Analisis karakteristik yang dilakukan

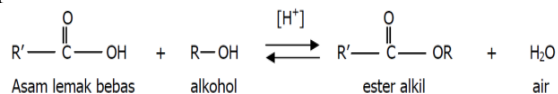
meliputi: densitas, viskositas kinematik, bilangan setana, titik nyala, dan kadar ester alkil.

**Tabel 2.** Standar Biodiesel Menurut SNI 04-7182-2006<sup>[14]</sup>

No.	Parameter	Nilai
1.	Massa jenis	850-890 kg/m <sup>3</sup>
2.	Viskositas kinematik	2,3-6 mm <sup>2</sup> /s
3.	Bilangan setana	Min. 51
4.	Titik nyala	Min. 100 °C
5.	Bilangan asam	Maks. 0,8 mg KOH/g
6.	Kadar ester alkil	Min. 96,5%
7.	Bilangan iodium	Maks. 115

### II.3. Reaksi Esterifikasi

Esterifikasi adalah tahap konversi dari asam lemak bebas menjadi ester. Esterifikasi mereaksikan minyak lemak dengan alkohol. Katalis-katalis yang cocok adalah zat berkarakter asam kuat seperti asam sulfat<sup>[15]</sup>, reaktan metanol harus ditambahkan dalam jumlah yang sangat berlebih. Reaksi esterifikasi dari asam lemak menjadi metil ester disajikan pada Gambar 1.



**Gambar 1.** Reaksi Esterifikasi

Kadar *Free Fatty Acid* (FFA) dari minyak nyamplung harus dikurangi hingga mencapai  $\leq 2\%$ . Hal tersebut disebabkan karena jika kadar FFA dalam minyak nyamplung terlalu tinggi mengakibatkan munculnya reaksi penyabunan.

### II.4. Faktor-faktor yang Mempengaruhi Reaksi Esterifikasi

Faktor-faktor yang mempengaruhi reaksi esterifikasi adalah sebagai berikut :

#### a. Waktu Reaksi

Semakin lama waktu reaksi, maka kontak antar zat semakin besar, sehingga akan menghasilkan biodiesel dengan konversi yang besar. Jika kesetimbangan reaksi sudah tercapai, maka dengan bertambahnya waktu reaksi tidak akan menguntungkan karena tidak akan menaikkan konversi..

#### b. Pengadukan

Pengadukan akan menambah frekuensi tumbukan antara molekul zat pereaksi dengan zat yang bereaksi, sehingga mempercepat reaksi. Semakin besar tumbukan, maka semakin besar pula nilai konstanta kecepatan reaksi (k). Sehingga dalam hal ini pengadukan sangat penting mengingat larutan minyak

katalismetanol merupakan larutan yang *immiscible*.

#### c. Katalisator

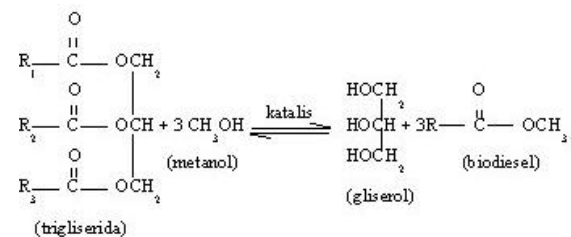
Katalisator berfungsi untuk mengurangi tenaga aktivasi pada suatu reaksi sehingga pada suhu tertentu nilai konstanta kecepatan reaksi semakin besar. Pada reaksi esterifikasi yang sudah dilakukan biasanya menggunakan konsentrasi katalis antara 1 - 4 % berat sampai 10 % berat campuran pereaksi.

#### d. Suhu Reaksi

Semakin tinggi suhu yang dioperasikan maka semakin tinggi konversi yang dihasilkan, hal ini sesuai dengan persamaan Arrhenius. Bila suhu naik, maka nilai konstanta kecepatan reaksi (k) makin besar, sehingga reaksi berjalan cepat dan konversi biodiesel makin tinggi.

### II.5. Reaksi Transesterifikasi

Transesterifikasi adalah tahap konversi dari trigliserida menjadi alkil ester, melalui reaksi dengan alkohol, dan menghasilkan produk samping yaitu gliserol. Reaksi transesterifikasi trigliserida menjadi metil ester disajikan pada Gambar 2.



**Gambar 2.** Reaksi Transesterifikasi

Reaksi transesterifikasi juga menggunakan katalis. Tanpa adanya katalis, konversi yang dihasilkan bisa mencapai maksimum, namun reaksi berjalan dengan lambat<sup>[16]</sup>. Katalis yang biasa digunakan pada reaksi transesterifikasi adalah katalis basa, karena katalis ini dapat mempercepat reaksi.

### II.6. Faktor-faktor yang Mempengaruhi Reaksi Transesterifikasi

Tahapan reaksi transesterifikasi pada pembuatan biodiesel selalu diinginkan agar didapatkan produk biodiesel dengan jumlah yang maksimum. Beberapa kondisi reaksi yang mempengaruhi konversi serta perolehan biodiesel melalui transesterifikasi adalah sebagai berikut:

#### a. Pengaruh air dan asam lemak bebas

Minyak nabati yang akan ditransesterifikasi harus memiliki angka asam yang lebih kecil daripada 2%. Selain itu, semua bahan yang akan digunakan harus bebas dari air karena dapat bereaksi dengan katalis, sehingga jumlah katalis

menjadi berkurang. Katalis harus terhindar dari kontak dengan udara agar tidak mengalami reaksi dengan uap air dan karbon dioksida.

b. Pengaruh perbandingan molar alkohol dengan minyak

Secara stoikiometri, jumlah alkohol yang dibutuhkan pada reaksi stoikiometri adalah 3 mol metanol untuk setiap 1 mol trigliserida agar diperoleh 3 mol alkil ester dan 1 mol gliserol.

c. Pengaruh jenis alkohol

Metanol akan memberikan perolehan ester yang tertinggi dibandingkan menggunakan etanol atau butanol.

d. Pengaruh jenis katalis

Alkali katalis (katalis basa) akan mempercepat reaksi transesterifikasi bila dibandingkan dengan katalis asam. Katalis basa yang sering digunakan untuk reaksi transesterifikasi adalah natrium hidroksida (NaOH), kalium hidroksida (KOH), natrium metoksida (NaOCH<sub>3</sub>), dan kalium metoksida (KOCH<sub>3</sub>). Penggunaan katalis akan lebih baik jika jumlahnya dibatasi sebab jika jumlah katalis yang ditambahkan terlalu banyak maka proses akan kurang efektif karena banyak katalis yang akan terbuang.

e. Metanolisis *Crude* dan *Refined* Minyak Nabati

Perolehan metil ester akan lebih tinggi jika menggunakan minyak nabati *refined*. Namun apabila produk metil ester akan digunakan sebagai bahan bakar mesin diesel, cukup digunakan bahan baku berupa minyak yang telah dihilangkan getahnya dan disaring.

f. Pengaruh temperatur

Reaksi transesterifikasi dapat dilakukan pada temperatur 30 – 65°C (titik didih metanol sekitar 65°C). Semakin tinggi temperatur, konversi biodiesel yang diperoleh akan semakin tinggi untuk waktu reaksi yang lebih singkat.

### II.7. Katalis CaO

Katalis CaO merupakan katalis heterogen. CaO dapat dipreparasi dengan melakukan kalsinasi kalsium karbonat pada suhu yang tinggi. CaO yang digunakan berukuran ± 100 mesh, semakin kecil ukuran CaO yang digunakan semakin luas luas permukaan katalis. Luasnya permukaan katalis dapat mempercepat laju reaksi.

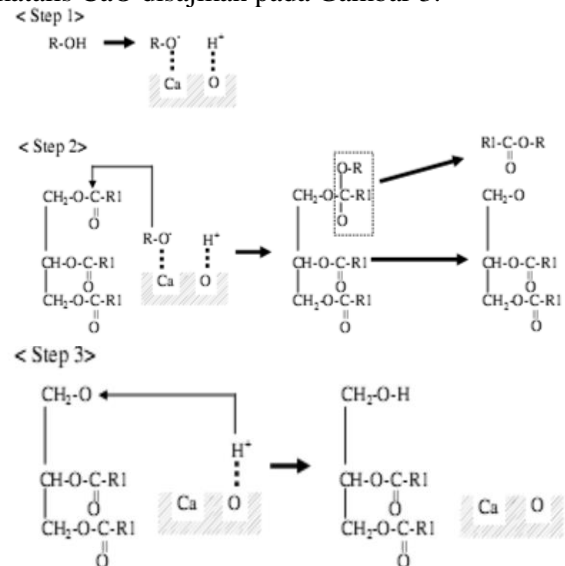
Kalsium karbonat didapat dari endapan batu gamping marmar, kapur (*chalk*), dolomit atau kulit kerang, cangkang telur, dan tulang sapi. CaO dapat digunakan sebagai katalis dengan kalsinasi CaCO<sub>3</sub> pada suhu 900°C, dengan reaksi seperti yang disajikan pada Persamaan 1.



Sebagaimana ditunjukkan pada persamaan 1, reaksi kalsinasi tersebut bersifat *reversible*. Pada suhu dibawah 650°C tekanan keseimbangan CO<sub>2</sub> hasil dekomposisi cukup rendah. Akan tetapi pada suhu diantara 650 dan 900°C, tekanan dekomposisi itu cukup meningkat<sup>[17]</sup>.

CaO memiliki sisi-sisi yang bersifat basa dan CaO telah diteliti sebagai katalis basa yang kuat dimana untuk menghasilkan biodiesel menggunakan CaO sebagai katalis basa mempunyai banyak manfaat, misalnya aktivitas katalis yang tinggi, masa penggunaan katalis yang lama, serta biaya katalis yang rendah.

Mekanisme reaksi transesterifikasi dengan katalis CaO disajikan pada Gambar 3.



**Gambar 3.** Mekanisme Reaksi Transesterifikasi Trigliserida dengan Methanol Menggunakan Katalis CaO<sup>[18]</sup>

Pada Gambar 3 dapat dilihat bahwa pada *step 1*, katalis CaO akan mengikat alkohol dan menunggu terjadinya kontak dengan trigliserida. Setelah terjadi kontak antara alkohol dengan trigliserida, maka asam lemak yang terdapat pada trigliserida akan pecah begitu juga dengan alkohol ini terjadi pada *step 2*, sehingga membentuk senyawa alkil ester (biodiesel). *Step 3*, H<sup>+</sup> yang dihasilkan dari pecahnya alkohol akan berikatan dengan O<sup>-</sup>, sehingga membentuk gliserol.

### III. Metode Penelitian

Penelitian ini diawali dengan proses ekstraksi minyak nyamplung dari biji nyamplung yang telah dikeringkan dengan menggunakan heksana sebagai *solvent*. Minyak nyamplung yang sudah didapat kemudian

dihilangkan getahnya dengan menggunakan amonium karbonat. Proses ini disebut dengan *degumming* yang bertujuan untuk menghilangkan getah dan pengotor pada minyak. Minyak nyamplung yang akan digunakan sebagai bahan baku dalam pembuatan biodiesel dianalisis densitas, viskositas, dan kadar FFA-nya. Selanjutnya, dilakukan proses esterifikasi untuk mengurangi kadar FFA pada minyak hingga mencapai  $\leq 2\%$  b/b dengan cara mereaksikan metanol dan minyak dengan perbandingan mol sebesar 20:1. Pada proses ini digunakan katalis asam yaitu HCl dengan jumlah 10% b/b. Minyak tersebut kemudian dianalisis kembali densitas, viskositas, dan kadar FFA-nya. Setelah kadar FFA dari minyak sudah memenuhi standar SNI, maka proses esterifikasi dihentikan.

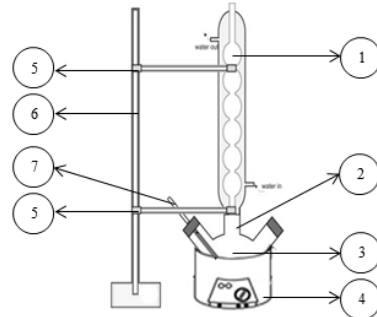
Katalis yang digunakan pada proses transesterifikasi adalah CaO yang dipreparasi dari tulang sapi. Pertama, tulang sapi dicuci dengan menggunakan akuades hangat dan dikeringkan. Setelah kering tulang sapi tersebut dihancurkan kemudian dikeringkan kembali dengan menggunakan oven. Tahap selanjutnya adalah tahap kalsinasi tulang sapi dengan menggunakan *furnace* pada suhu  $900^{\circ}\text{C}$  selama 1,5 jam. Bubuk katalis yang terbentuk kemudian dibasakan dengan menggunakan amonium karbonat dengan konsentrasi  $0,12\text{g/mL}$  selama 30 menit. Katalis yang basah tersebut dikeringkan dengan menggunakan oven, setelah kering, katalis CaO tersebut kemudian dikalsinasi lagi pada suhu  $900^{\circ}\text{C}$  selama 1,5 jam. katalis yang sudah terbentuk disimpan ke dalam desikator.

Tahap reaksi transesterifikasi dilakukan dengan menggunakan katalis CaO yang telah disiapkan dengan jumlah katalis yang divariasi yaitu: 1,5% b/b; 2% b/b; dan 2,5% b/b minyak nyamplung. Suhu reaksi transesterifikasi yang digunakan adalah 45, 50, 55, 60,  $65^{\circ}\text{C}$ . Rasio mol minyak dan metanol yang digunakan adalah 1:23 agar kesetimbangan menuju ke arah produk, karena reaksi transesterifikasi merupakan reaksi bolak-balik.

Rangkaian alat transesterifikasi yang digunakan dalam penelitian ini disajikan pada Gambar 4.

Hasil transesterifikasi meliputi campuran antara metil ester, gliserol, dan sisa reaktan (minyak nyamplung dan metanol) serta katalis. Katalis CaO yang digunakan merupakan katalis heterogen, sehingga mudah dipisahkan dengan cara penyaringan saja, sedangkan campuran

antara biodiesel dengan pengotor lainnya dilakukan dengan menggunakan corong pisah dengan prinsip gaya gravitasi. Selanjutnya, biodiesel yang terbentuk dipisahkan dengan menggunakan *vacuum evaporator*.



Keterangan Gambar:

1. *Bulb condenser*
2. Labu leher tiga
3. *Magnetic stirrer*
4. Jaket pemanas
5. Klem
6. Statif
7. Termometer

**Gambar 4.** Rangkaian Alat Transesterifikasi

Analisis biodiesel dilakukan pada kondisi operasi yang menghasilkan *yield* biodiesel tertinggi. Analisis tersebut meliputi: analisis densitas, viskositas kinematis, *flash point*, bilangan setana, dan kandungan metil esternya.

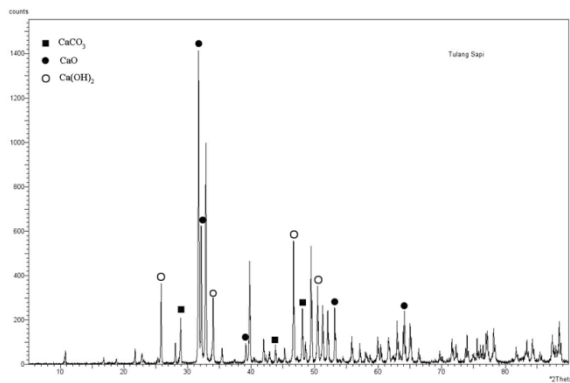
## IV. Hasil Penelitian dan Pembahasan

### IV.1. Karakterisasi Katalis

Katalis CaO katalis yang telah diaktivasi selanjutnya dianalisis dengan menggunakan *XRD* dan *EDX*.

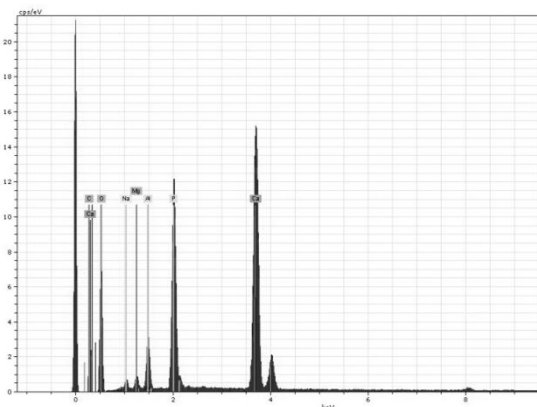
Analisis *XRD* digunakan untuk mengetahui kandungan senyawa  $\text{CaCO}_3$  dan CaO secara kualitatif yang terdapat di dalam katalis. Analisis dengan menggunakan *XRD* dilakukan pada panjang gelombang  $1,54056 \text{ \AA}$ . Hasil analisis yang dilakukan terhadap katalis yang diaktivasi dengan menggunakan ammonium karbonat teknis yang *disupply* dari UNIKA Widya Mandala disajikan pada gambar Gambar 5.

Hasil *XRD* menunjukkan komposisi dari katalis tulang sapi yang terdiri dari  $\text{CaCO}_3$ , CaO, dan  $\text{Ca(OH)}_2$ . Senyawa  $\text{CaCO}_3$  ditemukan pada  $2\theta = 28,911^{\circ}$ ;  $43,830^{\circ}$ ; dan  $48,056^{\circ}$ . Terkandungnya senyawa  $\text{CaCO}_3$  di dalam katalis disebabkan karena kalsinasi tidak berjalan dengan sempurna dalam mengkonversi  $\text{CaCO}_3$  menjadi CaO. Senyawa CaO ditemukan pada  $2\theta = 31,749^{\circ}$ ;  $32,886^{\circ}$ ;  $39,889^{\circ}$ ;  $53,317^{\circ}$ ; dan  $64,122^{\circ}$ .



**Gambar 5.** Hasil Analisis XRD pada Katalis yang Diaktivasi

Terandungnya senyawa CaO di dalam katalis sebagai hasil kalsinasi  $\text{CaCO}_3$  pada suhu tinggi. Selain itu, terdapat senyawa  $\text{Ca(OH)}_2$  yang terbentuk sebagai akibat dari reaksi antara CaO dengan  $\text{H}_2\text{O}$  dari udara. Terbentuknya senyawa  $\text{Ca(OH)}_2$  tidak dapat dihindari setelah proses kalsinasi terjadi<sup>[19]</sup>. Kehadiran senyawa  $\text{Ca(OH)}_2$  dapat dilihat pada  $2\theta = 25,852^\circ$ ;  $34,035^\circ$ ;  $46,668^\circ$ ; dan  $50,460^\circ$ .



**Gambar 6.** Hasil Analisis EDX pada Katalis yang Diaktivasi

Analisis EDX bertujuan untuk mengetahui senyawa kimia yang terdapat dalam katalis baik secara kualitatif dan kuantitatif. Analisis EDX memiliki kelemahan yaitu ketidakmampuan untuk mendeteksi unsur dengan nomor atom kurang dari 4. Hasil analisis yang dilakukan terhadap katalis yang diaktivasi dengan menggunakan ammonium karbonat disajikan pada Gambar 6 dan Tabel 3.

Dengan analisis EDX hanya diketahui atom-atom yang terdapat di dalam katalis, sehingga untuk mengetahui kandungan senyawa dalam katalis dapat dihitung menggunakan faktor gravimetri. Hasil analisis menunjukkan bahwa persentase senyawa-senyawa dalam

katalis adalah:  $\text{MgO} = 0,9\%$ ,  $\text{Na}_2\text{O} = 0,8356\%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,1355$ ,  $\text{CaCO}_3 = 27,3333\%$ ,  $\text{CaO} = 37,5293\%$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  dan  $\text{P}_2\text{O}_3 = 30,2663\%$ .

**Tabel 3.** Komponen-komponen Penyusun Katalis

No	Komponen	Presentase (%)
1.	Mg	0,54
2.	Na	0,62
3.	Ca	37,74
4.	Al	1,66
5.	C	3,28
6.	P	11,78
7.	O	44,39

#### IV.2. Analisis Bahan Baku

Proses ekstraksi dilakukan terhadap biji nyamplung yang sudah kering dan halus. Proses ini dilakukan selama kurang lebih 2 jam karena refluks yang dihasilkan pada selama itu sudah berwarna jernih, sehingga dapat diasumsi bahwa tidak ada minyak yang terekstrak lagi.

Setelah proses ekstraksi berakhir maka dilakukan pencampuran minyak yang telah didapatkan. Pencampuran dilakukan untuk menyeragamkan minyak karena biji nyamplung yang digunakan tidak berasal dari pohon yang sama. Minyak nyamplung yang diperoleh sebaiknya dimurnikan dulu, hal itu disebabkan karena kandungan getah yang terdapat di dalam minyak nabati cukup tinggi<sup>[20]</sup>. Salah satu proses pemurnian adalah *degumming*.

*Degumming* yang dilakukan yaitu dengan menggunakan asam fosfat ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), karena senyawa tersebut dapat mengikat getah. Oleh karena asam fosfat tersebut bersifat asam, maka dilakukan pencucian dengan menggunakan akuades hangat hingga dicapai pH netral. Hal itu disebabkan karena asam fosfat dapat terlarut sempurna di dalam air. Pemisahan antara aquades dan minyak selanjutnya dilakukan dengan menggunakan corong pisah.

Analisis bahan baku dilakukan untuk mengetahui apakah minyak yang diperoleh dari hasil ekstraksi sudah memenuhi syarat sebagai bahan baku biodiesel atau belum. Analisis yang dilakukan meliputi analisis densitas, viskositas dan kadar asam lemak bebas (FFA). Hasil dari analisis bahan baku tersebut disajikan pada Tabel 4.

Dari Tabel 4 dapat diketahui bahwa kadar FFA yang terdapat di dalam minyak dari hasil ekstraksi biji nyamplung cukup tinggi karena mencapai sekitar 15,5318%. Sedangkan kadar maksimum yang diperbolehkan untuk proses

transesterifikasi adalah sebesar 2%<sup>[21]</sup>. Dengan demikian terhadap minyak nyamplung perlu dilakukannya proses *treatment* untuk mengurangi nilai *FFA* tersebut, yaitu dengan menggunakan proses esterifikasi.

Jika proses transesterifikasi tetap dilakukan pada minyak yang memiliki kadar *FFA* yang tinggi maka akan mengakibatkan terbentuknya sabun. Proses penyabunan tersebut berlangsung karena reaksi asam lemak bebas dengan katalis basa, sehingga efektifitas katalis akan menurun karena sebagian katalis bereaksi dengan asam lemak. Kondisi tersebut mengakibatkan menurunnya *yield* metil ester. Proses esterifikasi selanjutnya akan dibahas pada sub-bab selanjutnya.

**Tabel 4.** Analisis Karakteristik Minyak Nyamplung Sebelum Esterifikasi

Karakteristik	Satuan	Jumlah
Densitas	kg/m <sup>3</sup>	939,6
Viskositas	cP	80
Asam Lemak Bebas ( <i>FFA</i> )	%	15,5318

#### IV.3. Reaksi Esterifikasi

Reaksi esterifikasi dilakukan pada suhu 60°C karena dapat menghasilkan konversi metil ester yang tinggi<sup>[21]</sup>. Setelah proses esterifikasi dilakukan maka minyak tersebut dicampur kembali untuk menyeragamkan karakteristik minyak.

Selanjutnya, minyak tersebut diuji karakteristiknya. Analisis tersebut meliputi analisis densitas, viskositas, dan kadar *FFA*. Karakteristik minyak nyamplung sesudah proses esterifikasi disajikan pada Tabel 5.

**Tabel 5.** Karakteristik Minyak Nyamplung Setelah Esterifikasi

Karakteristik	Satuan	Jumlah
Densitas	kg/m <sup>3</sup>	931,9
Viskositas	cP	54
Asam Lemak Bebas ( <i>FFA</i> )	%	1,9043

Dari Tabel 5 dapat diketahui bahwa kadar *FFA* pada minyak nyamplung hasil esterifikasi juga menurun yaitu dari 15,5318 % menjadi 1,9043%. Penurunan tersebut disebabkan karena proses esterifikasi mereaksikan asam lemak bebas yang terdapat di dalam minyak dan metanol dengan bantuan katalis asam.

Kadar *FFA* yang diperoleh dari hasil esterifikasi sudah < 2%, sehingga dapat dilanjutkan pada tahap selanjutnya yaitu

transesterifikasi. Jika kadar *FFA* masih diatas 2%, maka harus dilakukan proses esterifikasi kembali.

#### IV.4. Reaksi Transesterifikasi

Proses transesterifikasi dilakukan dengan bantuan katalis CaO dengan variasi perbandingan massa katalis dan minyak 1,5%, 2%, dan 2,5% (b/b), rasio mol metanol: minyak adalah 23:1. Proses reaksi in berlangsung selama 5 jam. Reaksi transesterifikasi dilakukan pada suhu variasi suhu 45°C, 50°C, 55°C, 60°C, dan 65°C. Reaksi ini diawali dengan perendaman katalis dengan metanol teknis agar terbentuk gugus metoksi. Gugus metoksi akan menyerang karbokation pada gugus karboksilat trigliserida sehingga membentuk senyawa antara alkoksi-karbonil. Perpindahan elektron akibat resonansi yang menyebabkan gugus karboksilat terlepas sebagai metil ester dan digliserida.

Data pengaruh suhu reaksi dan perbandingan katalis yang digunakan terhadap *yield* biodiesel disajikan pada Tabel 6.

**Tabel 6** Pengaruh Suhu dan katalis terhadap *Yield* biodiesel

Suhu Reaksi °C	Yield Biodiesel, %		
	1,5% katalis	2% katalis	2,5% katalis
45	77,39	77,36	77,93
50	80,36	80,49	81,22
55	82,21	82,62	83,47
60	83,83	85,94	86,02
65	82,70	83,14	83,48

Dari hasil percobaan yang telah dilakukan variasi variabel pada suhu reaksi 45°C, 50°C, 55°C, 60°C, dan 65°C memiliki hasil *yield* biodiesel yang berbeda-beda. Sehingga dari hasil tersebut dapat dilihat suhu reaksi yang memberikan *yield* terbesar yaitu 60°C.

Suhu reaksi merupakan faktor penting yang mempengaruhi kecepatan reaksi. Berdasarkan persamaan Arrhenius menyebutkan bahwa suhu merupakan faktor yang mempengaruhi nilai konstanta kecepatan reaksi (*k*), hal itu berarti dengan meningkatnya suhu maka kecepatan reaksi akan semakin meningkat. Hal tersebut disebabkan karena suhu dan kecepatan reaksi berbanding lurus. Namun, pada perbandingan katalis berapapun menunjukkan kecenderungan yang sama yaitu pada suhu 60°C cenderung meningkat dan pada suhu diatas itu cenderung menurun. Hasil tersebut berbeda dengan persamaan Arrhenius karena pada suhu diatas suhu optimumnya *yield* yang diperoleh menjadi lebih sedikit. Sehingga yang harus dicari adalah

suhu optimum reaksi bukan suhu maksimum reaksi.

Penurunan *yield* biodiesel pada suhu diatas 60°C disebabkan karena kemungkinan menguapnya metanol akibat dari pemanasan pada suhu/titik didihnya. Pengaruh itulah yang mengakibatkan kontak antar reaktan tidak dapat berjalan dengan maksimal sehingga reaksi yang terbentuk tidak berjalan dengan sempurna.

Pada Tabel 6 dapat dilihat bahwa perbandingan katalis mempengaruhi perolehan *yield* biodiesel. Katalis berperan penting untuk mempercepat reaksi dalam proses pembentukan metil ester karena katalis disini berfungsi sebagai tempat bertemunya antara metanol dan minyak nyamplung sehingga reaksi akan lebih mudah terjadi.

Selain itu karena adanya energi bebas Gibbs, maka energi bebas Gibbs akan menentukan kesetimbangan yang terjadi dalam suatu sistem. Energi bebas Gibbs juga dipengaruhi oleh koefisien aktivitas yang ditunjukkan oleh Persamaan 2<sup>[22]</sup>.

$\bar{G}_i^E = RT \ln \gamma_i$ .....(2)  
dimana  $\bar{G}_i^E$  adalah energi bebas Gibbs, R adalah konstanta gas, T adalah suhu, dan  $\gamma_i$  adalah koefisien aktivitas.  $\bar{G}_i^E$  menentukan arah reaksi dimana jika  $\bar{G}_i^E$  bernilai positif maka arah reaksi ke kiri atau ke arah reaktan, jika  $\bar{G}_i^E$  bernilai negatif maka arah reaksi ke kanan atau ke arah produk, jika  $\bar{G}_i^E$  sama dengan 0, maka kesetimbangan tercapai artinya laju reaksi ke kanan sama dengan laju reaksi ke kiri.

Rumus Koefisien aktivitas disajikan pada persamaan 3<sup>[22]</sup>.

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i}{x_i \times f_i} \dots\dots\dots(3)$$

dimana  $\hat{f}_i$  adalah fugasitas i dalam larutan,  $f_i$  adalah fugasitas murni i,  $x_i$  adalah fraksi mol i dalam larutan. Simbol i disini untuk suatu reaktan berlebih yaitu metanol. Dari persamaan tersebut dapat dilihat bahwa fraksi mol metanol mempengaruhi koefisien aktivitas. Jika dilihat secara keseluruhan, semakin tinggi fraksi mol methanol, maka koefisien aktivitas semakin kecil. Kecilnya koefisien aktivitas akan memberikan hasil negatif terhadap  $\bar{G}_i^E$ . Sehingga arah reaksi akan bergeser ke kanan atau ke arah produk. Sebaliknya jika fraksi mol metanol semakin kecil, maka koefisien aktivitas semakin besar. Besarnya koefisien aktivitas akan memberikan hasil positif terhadap  $\bar{G}_i^E$ . Sehingga arah reaksi akan bergeser ke kiri atau ke arah

reaktan. Sedangkan kesetimbangan reaksi itu sendiri tercapai pada saat koefisien aktivitas bernilai 1 sehingga  $\bar{G}_i^E$  akan bernilai 0.

Pada penggunaan 1,5% katalis menunjukkan *yield* biodiesel yang diperoleh adalah sebesar 83,83%, 2% katalis menunjukkan *yield* biodiesel yang diperoleh adalah sebesar 85,94%, dan pada 2,5% katalis menunjukkan *yield* biodiesel yang diperoleh adalah 86,02%.

Perbandingan katalis yang memberikan *yield* optimum adalah 2%, karena dengan menggunakan katalis 2%, *yield* biodiesel yang diperoleh hampir sama dengan *yield* biodiesel yang diperoleh dengan katalis 2,5%, dengan menggunakan katalis yang lebih sedikit namun mendapatkan *yield* biodiesel yang hampir sama menjadi landasan teori bahwa penggunaan katalis 2% memberikan *yield* biodiesel yang optimum.

#### IV.5. Hasil Analisis Biodiesel pada Yield Biodiesel Terbesar

##### IV.5.1. Analisis Densitas

Biodiesel dari minyak nyamplung yang dihasilkan pada kondisi optimum dengan *yield* biodiesel terbesar dianalisis densitasnya untuk mengetahui apakah biodiesel memenuhi syarat sebagai biodiesel sesuai dengan SNI. Dari hasil analisis densitas dapat diketahui bahwa biodiesel pada *yield* biodiesel tertinggi itu memiliki densitas sebesar 872,0393 kg/m<sup>3</sup>. Sedangkan dari parameter SNI menyatakan bahwa biodiesel memiliki densitas dengan kisaran nilai 850 – 890 kg/m<sup>3</sup>. Dari hasil tersebut di atas densitas biodiesel pada *yield* yang tertinggi sudah memenuhi syarat.

Densitas berkaitan dengan nilai kalor dan daya yang dihasilkan oleh mesin diesel. Densitas yang rendah akan menghasilkan nilai kalor yang tinggi, dan begitu pula sebaliknya.

##### IV.5.2. Analisis Viskositas Kinematik

Viskositas biodiesel memiliki peranan yang penting dalam proses penginjeksian bahan bakar. Viskositas yang terlalu rendah dapat mengakibatkan kebocoran pada pompa injeksi bahan bakar. Viskositas yang terlalu tinggi akan mengakibatkan bahan bakar teratomisasi menjadi tetesan yang besar dan memiliki momentum yang tinggi dan bertumbukan dengan dinding silinder, sehingga pompa penginjeksian tidak dapat melakukan pengkabutan dengan baik<sup>[22]</sup>.

Biodiesel dari minyak biji nyamplung dengan *yield* biodiesel tertinggi memiliki viskositas kinematik sebesar 5,8804 mm<sup>2</sup>/s. Sedangkan berdasarkan parameter SNI



menyatakan bahwa biodiesel memiliki viskositas dengan kisaran antara 2,3 – 6 mm<sup>2</sup>/s. Dari hasil analisis tersebut dapat dilihat bahwa biodiesel dari minyak nyamplung sudah memenuhi syarat.

#### IV.5.3. Analisis Kandungan Free Acid Methyl Ester (FAME) Biodiesel

Analisis kandungan FAME yang terdapat dalam biodiesel pada *yield* tertinggi dilakukan untuk mengetahui berapa persen kandungan asam lemak yang terkonversi menjadi metil ester. Analisis FAME ini dilakukan dengan menggunakan alat *gas chromatography*.

Hasil analisis menunjukkan bahwa kandungan FAME untuk biodiesel minyak nyamplung sebesar 97,87154%. Sedangkan berdasarkan parameter SNI menyatakan bahwa biodiesel memiliki kandungan FAME 96,5%. Dari hasil analisis tersebut dapat dilihat bahwa biodiesel dari minyak nyamplung sudah memenuhi syarat SNI.

#### IV.5.4. Analisis Flash Point

*Flash Point* (titik nyala) adalah temperatur terendah di mana bahan bakar dapat menyala ketika bereaksi dengan udara. Biodiesel yang dihasilkan pada *yield* tertinggi juga diuji titik nyalanya. Berdasarkan hasil analisis, biodiesel dari minyak nyamplung memiliki *flash point* sebesar 160°C.

Titik nyala yang terlampau tinggi menyebabkan keterlambatan penyalaan sementara titik nyala yang terlalu rendah menyebabkan ledakan kecil sebelum bahan bakar masuk ruang bakar. Semakin tinggi titik nyala dari suatu bahan bakar maka semakin aman penanganan dan penyimpanan.

Berdasarkan hasil analisis, biodiesel minyak nyamplung sesuai dengan SNI yang menyebutkan bahwa titik nyala suatu biodiesel bernilai minimal 100°C.

#### IV.5.5. Bilangan Setana

Bilangan setana menunjukkan kemampuan bahan bakar untuk menyala sendiri (*auto ignition*). Biodiesel dari minyak nyamplung memiliki angka setana 61,3 sedangkan solar memiliki angka setana sebesar 45.

Semakin tinggi angka setana maka semakin mudah bahan bakar tersebut terbakar dan semakin aman emisi gas buangnya karena bahan bakar dapat terbakar dengan sempurna.

Berdasarkan dari hasil analisis biodiesel minyak nyamplung sesuai dengan SNI yang menyebutkan bahwa bilangan setana suatu biodiesel bernilai minimal 51.

## V. Kesimpulan

Dari hasil penelitian dan pembahasan dapat disimpulkan bahwa:

1. Jumlah katalis CaO yang diperlukan dalam reaksi transesterifikasi adalah sebesar 2% b/b minyak yang menghasilkan *yield* biodiesel pada kondisi maksimum sebesar 86,02%.
2. Suhu optimum yang digunakan pada proses transesterifikasi adalah sebesar 60°C yang akan menghasilkan *yield* biodiesel maksimum.
3. Berdasarkan hasil analisis di atas dapat disimpulkan pada Tabel 7.

**Tabel 7.** Perbandingan karakteristik biodiesel dari minyak nyamplung dengan SNI

Analisis	SNI	Nyamplung
Densitas	850 – 890 kg/m <sup>3</sup>	872,0393 kg/m <sup>3</sup>
Viskositas kinematis	2,3 – 6 mm <sup>2</sup> /s	5,8804 mm <sup>2</sup> /s
FAME	96,5%	97,87154%
Flash point	Min. 100°C	160°C
Bilangan setana	Min. 51	61,1

Dari Tabel 7 dapat diketahui bahwa biodiesel dari minyak nyamplung sudah memenuhi SNI.

## Daftar Pustaka

- [1] Dudley, B. *BP statistical Review of World Energy*. 2012. 3,12.
- [2] Wikipedia *List of Countries by Oil Consumption*. 2011.
- [3] Ahira, A. *Macam-Macam Sumber Energi Alternatif*. 2012.
- [4] Venkanna, B.K. and C.V. Reddy, *Biodiesel Production and Optimization from Calophyllum inophyllum lin Oil (Honne Oil)-A Three Stage Method*. Bioresource Technology, 2009. **100**: p. 5122-5125.
- [5] Fanny, W.A., Subagjo, and T. Prakoso, *PENGEMBANGAN KATALIS KALSIMUM OKSIDA UNTUK PREPARASI BIODIESEL*. Jurnal Teknik Kimia Indonesia, 2012. **11**(2): p. 66-73.
- [6] Mittelbach, M. and C. Ramschimdt, *Biodiesel: The Comprehensive Handbook, 2nd edition* 2004, Austria: Graz.
- [7] Sigh, A.K. and S.D. Fernando, *Reaction Kinetics of Soybean Oil Trans esterification Using Heterogeneous Metal*

- Oxide Catalyst*. Chemical engineering Technology, 2007. 30(12): p. 1716-1720.
- [8] Zabeti, M., W.M.A.W. Daud, and M.K. Aroua, *Activity of Solid Catalysts for Biodiesel Production: a Review*. Fuel Process. Technol, 2009. **90**: p. 770-777.
- [9] Hadi, W.A., *Pemanfaatan Minyak Biji Nyamplung (Calophyllum inophyllum L.) sebagai Bahan Bakar Minyak Pengganti Solar*. Jurnal Riset Daerah, 2009. **8**(2).
- [10] Heyne, K., *Tumbuhan Berguna Indonesia III*1987, Jakarta: Balai Penelitian dan Pengembangan Kehutanan, Departemen Kehutanan.
- [11] Wikipedia *Asam Lemak*. 2012.
- [12] Sudrajat, R., Sahirman, and D. Setiawan, *Pembuatan Biodiesel dari Biji Nyamplung*. Jurnal Penelitian Has Hut, 2007. **7**.
- [13] Wikipedia *Biodiesel*. 2012.
- [14] Bogor, I.P., *Nyamplung*2012, Bogor: Institute Pertanian Bogor
- [15] Soerawidjaja, H.T., *Minyak Lemak dan Produk Kimia Lain dari Kelapa*, 2005: Bandung.
- [16] Mittlebach, M., Remschmidt, and Claudia, *Biodiesel The Comprehensive Handbook*2004, Vienna: Boersedruck Ges.m.bH.
- [17] Reynolds, P. and D.F. Austin *A case-control study of malignant melanoma among Lawrence Livermore National Laboratory employees*. 1984.
- [18] Kouzu, M., T. Kasuno, M. Tajika, Y. sugimoto, S. Yamanaka, and J. Hidaka, *Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production*. Fuel. Fuel, 2008. **87**: p. 2798-2806.
- [19] Tang, Y., M. Mei, X. Jie, and L. Yong, *Efficient Preparation of Biodiesel from Rapeseed Oil Over Modified CaO*. Applied Energy, 2011. **88**: p. 2735-2739.
- [20] Rachimoellah, M., O. Rachmaniah, J. Irdiansyah, and D. Asrini *Degumming Minyak Biji Nyamplung (Calophyllum inophyllum) Menggunakan Membrane Polypropylene*. -.
- [21] Usman, T., L. Ariany, W. Rahmalia, and R. Advant, *Esterification of Fatty Acid from Plam Oil Waste (Sludge Oil) by Using Alum Catalyst*. Indo. J.Chem, 2009. **9**(3): p. 475.
- [22] Hardjono, A. *Teknologi Minyak Bumi*. 2000.