



**REAKSI METANOLISIS MINYAK BIJI JARAK PAGAR MENJADI METIL
ESTER SEBAGAI BAHAN BAKAR PENGGANTI MINYAK DIESEL
DENGAN MENGGUNAKAN KATALIS KOH**

TUGAS AKHIR II

**Diajukan Dalam Rangka Penyelesaian
Studi Strata I Untuk Mencapai
Gelar Sarjana Sains**

Oleh

Lusiana Widyastuti

NIM 4350402018

**JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG
2007**

PERSETUJUAN PEMBIMBING

Tugas Akhir II ini telah disetujui oleh pembimbing untuk diajukan ke Sidang Panitia Ujian Tugas Akhir II pada:

Hari :

Tanggal :

Semarang, April 2007

Pembimbing I

Pembimbing II

Drs. Sigit Priatmoko, M. Si
NIP. 131965839

Ratna dewi K, ST, MT
NIP. 132281601

HALAMAN PENGESAHAN

Tugas Akhir II ini telah dipertahankan di depan Sidang Panitia Ujian Tugas Akhir II Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Negeri Semarang pada :

Hari :

Tanggal :

Panitia Ujian

Ketua

Drs. Kasmadi I. S, M.S
NIP. 130781011

Pembimbing I

Drs. Sigit Priatmoko, M. Si
NIP. 131965839

Pembimbing II

Ratna dewi K, ST, MT
NIP. 132281601

Sekretaris

Drs. Sigit Priatmoko, M. Si
NIP. 131965839

Penguji I

Dr. Supartono, M. Si
NIP. 131281224

Penguji II

Drs. Sigit Priatmoko, M. Si
NIP. 131965839

Penguji III

Ratna Dewi K, ST, MT
NIP. 132281601

PERNYATAAN

Saya menyatakan bahwa yang tertulis di dalam Tugas Akhir II ini benar-benar hasil karya saya sendiri, bukan jiplakan dari karya tulis orang lain. Pendapat atau temuan yang terdapat dalam Tugas Akhir II ini dikutip atau dirujuk berdasarkan kode etik ilmiah.

Semarang, April 2007

Lusiana Widyastuti
NIM. 4350402018

MOTTO

- ❖ *“Hai orang-orang yang beriman, jadikanlah sabar dan sholat sebagai penolongmu, sesungguhnya Allah beserta orang-orang yang sabar” (QS 2:153).*
- ❖ *“Dan sungguh akan Kami berikan cobaan kepadamu, dengan sedikit ketakutan, kelaparan, kekurangan harta, jiwa, dan buah-buahan. Dan berikanlah berita gembira kepada orang-orang yang sabar” (QS 2:155).*
- ❖ *“(Yaitu) orang-orang yang apabila ditimpa musibah, mereka mengucapkan, “Innalillahi wa innaa ilaihi raaji’uun” (QS 2:156).*
- ❖ *“Mereka itulah yang mendapat keberkahan yang sempurna dan rahmat dari Rabbnya, dan mereka itulah orang-orang yang mendapat petunjuk” (QS 2:157).*

PERSEMBAHAN

- *Allah Rabbul 'Alamin, penguasa alam semesta atas segala limpahan rahmatNya*
- *Mama dan papa tercinta atas doa dan jasanya selama ini, Uci tak kan pernah bisa membalasnya dengan yang sebanding*
- *Adik dan keluarga besar di Batang, terima kasih atas dukungannya*

KATA PENGANTAR

Syukur Alhamdulillah penulis panjatkan kehadirat Allah SWT atas segala limpahan rahmat, taufik dan hidayahNya, sehingga penulis dapat menyelesaikan Tugas Akhir II yang berjudul **“Reaksi Transesterifikasi Minyak Biji Jarak Pagar Menjadi Metil Ester Sebagai Bahan Bakar Pengganti Minyak Diesel Dengan Menggunakan Katalis KOH ”** ini dengan baik.

Tugas Akhir II ini disusun sebagai syarat untuk mencapai gelar Sarjana Sains pada Jurusan Kimia FMIPA UNNES.

Dalam kesempatan ini, perkenankanlah penulis mengucapkan terima kasih kepada semua pihak yang telah membantu, baik dalam penelitian maupun penyusunan Tugas Akhir II. Ucapan terima kasih penulis sampaikan kepada:

1. Rektor Universitas Negeri Semarang
2. Dekan FMIPA Universitas Negeri Semarang
3. Ketua Jurusan Kimia FMIPA Universitas Negeri Semarang
4. Drs. Sigit Priatmoko, M.Si sebagai pembimbing I yang telah membimbing dan memberikan bantuan baik moril maupun materiil kepada penulis, sehingga penulis dapat menyelesaikan Tugas Akhir II ini dengan baik.
5. Ratna Dewi K, ST, MT sebagai Pembimbing II yang telah memberikan masukan, arahan, motivasi, dukungan serta bimbingan kepada penulis dalam penyusunan Tugas Akhir II ini, sebagai mahasiswa bimbingannya yang pertama.
6. Dr. Supartono, M.Si sebagai Penguji yang telah memberi saran dan motivasi yang membangun dan dorongan semangat kepada penulis untuk berkarya dengan lebih baik lagi, sehingga penulis dapat menyelesaikan Tugas Akhir II ini dengan baik pula.
7. Seluruh dosen jurusan Kimia yang telah menyampaikan ilmunya kepada penulis selama penulis menimba ilmu di bangku perkuliahan ini.
8. Teknisi dan Laboran Laboratorium Jurusan kimia FMIPA Universitas Negeri Semarang
9. Mama dan papa tercinta yang telah mencurahkan kasih sayang, doa, serta perjuangan dan pengorbanannya selama ini demi putra-putrinya.

10. Adik Keluarga besarku (Ibu, om Jajus, om Didik, genduk Betty, bulek Ninik, bulek Nana, serta keponakan-keponakanku Panji, Ayu, Sera, Asa, Zahra) yang menjadi salah satu sumber motivasiku.
11. Teman-teman seangkatan dan seperjuangan saat penelitian di Laboratorium Kimia FMIPA UNNES (Rina, Eti chay, Titin, Rosi, Iva, Mislina, Syamsul, Beng-beng, Wirda, Ute, Wahyu, Sari, Wiwik, Ucup, Tuti, Yuli, Yuan, Ferdi, Ryan).
12. Semua pihak yang telah membantu dalam penyusunan Tugas Akhir II ini.
Semoga Tugas Akhir II ini bermanfaat bagi para pembaca dan bagi perkembangan dunia sains di Indonesia, khususnya di bidang biodiesel.

Semarang, 2007
penulis

SARI

Lusiana Widyastuti. 2007. **Reaksi Transesterifikasi Minyak Biji Jarak Pagar Menjadi Metil Ester Sebagai Bahan Bakar Pengganti Minyak Diesel Dengan Menggunakan Katalis KOH**. Program Studi Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Semarang. Pembimbing I: Drs. Sigit Priatmoko, M.Si, Pembimbing II: Ratna Dewi, ST, MT.

Bahan bakar minyak bumi adalah salah satu sumber energi utama yang digunakan di banyak negara di dunia saat ini. Kebutuhan akan bahan ini semakin meningkat, seiring dengan penggunaannya di bidang industri dan transportasi, sehingga mendorong diperlukannya sumber energi alternatif baru.

Minyak tumbuhan merupakan bahan yang potensial sebagai sumber energi terbarukan untuk dapat menghasilkan metil ester (biodiesel) sebagai bahan pengganti minyak diesel. Penelitian ini menggunakan minyak jarak pagar sebagai bahan mentahnya. Minyak ini mengandung kadar asam lemak bebas yang tinggi, sehingga proses esterifikasi diperlukan untuk mengurangi kandungannya, dan mengubah minyak biji menjadi SVO. Penelitian ini membandingkan jenis katalis KOH, zeolit alam, dan zeolit sintetik 4A yang digunakan dalam reaksi transesterifikasi. Hasil metil ester yang didapatkan diujikan sifat fisisnya untuk dibandingkan dengan standar sifat fisis biodiesel, dan juga diujikan jumlah senyawa yang terkandung di dalamnya serta komposisinya masing-masing dengan menggunakan alat GC. Proses esterifikasi dijalankan pada kondisi operasi 4:1 perbandingan volume minyak dan metanol, massa katalis H_2SO_4 0,5% dari berat minyak, suhu $60\text{ }^{\circ}C$, kecepatan pengadukan 500 rpm, dan selama 2 jam. Kemudian proses transesterifikasi dijalankan untuk mereaksikan SVO dan metanol menjadi metil ester dan gliserol. Proses dijalankan pada kondisi operasi 4:1 perbandingan minyak dan metanol, massa katalis 1% dari berat minyak, suhu $75\text{ }^{\circ}C$, kecepatan pengadukan 500 rpm, dan selama 1 jam.

Dari hasil penelitian dapat disimpulkan bahwa KOH memberikan hasil yang lebih baik sebagai katalis pada reaksi transesterifikasi dibandingkan dengan zeolit alam maupun zeolit sintetik 4A. Hal ini dikarenakan volume diameter zeolit lebih kecil dibandingkan dengan ukuran molekul trigliserida, sehingga zeolit tidak mampu memberikan cukup ruang bagi reaktan untuk saling bereaksi. Tidak semua sifat fisis metil ester dapat memenuhi standar sifat fisis biodiesel, sehingga diperlukan perlakuan tambahan guna memperbaiki sifat-sifat fisis tersebut. Dengan menggunakan metode acetin sebanyak dua kali perhitungan, diperoleh konversi metil ester sebesar 41,4% dan 50,4%. Dari hasil GC, diperoleh hasil berupa puncak tertinggi muncul pada waktu retensi 6,475 menit dan konsentrasinya sebesar 76,1861%, dan kemungkinan senyawa tersebut adalah metil ester yang merupakan produk utama dari reaksi transesterifikasi.

Kata kunci: minyak biji, esterifikasi, transesterifikasi, katalis, metil ester

ABSTRACT

Lusiana Widyastuti. 2007. **Transesterification Of Jatropha Seed oil Into Methyl Ester As The Substitute Of Diesel Fuel Using KOH Catalyst.** Chemistry Department, Mathematic and Natural Science Faculty, Semarang State University. Counsellor I: Drs. Sigit Priatmoko, M.Si, Counsellor II: Ratna Dewi K, ST, MT.

Petroleum fuel is one of the main source energy used by many countries in the world at this time. The necessity of this has been increased, balanced with their used in industrial and transportation fields. So, the alternative energy source was needed to be found.

Plant oil (such as coconut oil, jatropha oil, palm oil, peanut oil, etc) are potential matter as renewable energy source to produce methyl ester (biodiesel) as the substitute of diesel fuel based petroleum fuel. This research used Jatropha seed oil as the raw material. It contains a high free fatty acids, so the esterification process was needed to reduce it, and changed the seed oil into straight vegetable oil (SVO). This research compared three kind of catalyst, such as KOH, natural zeolite, and synthetic zeolite 4A. Methyl ester product tested about its physical properties, for compared with biodiesel physical properties standard, and also examined its kind of compound and its composition by GC device. The esterification process was operated in 4:1 volume ratio of oil and methanol, 0,5% H₂SO₄ catalyst wt, 60 °C of temperature, 500 rpm of agitation, and for 2 hours. Then the transesterification process was conducted to react SVO and methanol to produce methyl ester and glycerin. The process was operated in 4:1 volume ration of oil and methanol, 1% catalyst wt, 75 0C, 500 rpm of agitation, and for 1 hour.

From the result it could be concluded that KOH was better used as catalyst than natural zeolite and synthetic zeolite 4A in transesterification process. It was caused of the volume of diameter porous zeolit was smaller than the size of trygliceride compound, so it could not provide an enough space for reactan to collide each other. Not all the physical characteristic of methyl ester product could fulfill the biodiesel physical properties standard. So, it needs additional steps in the process in order to repair the quality of product. From acetin method in twice calculating, it was obtained that the conversion of methyl ester are 41,4% and 50,4%. While from GC, it showed that the highest peak appeared in 6.475 minutes of retention time and 76.1861% of concentration, which was predicted that this was methyl ester, the main product of transesterification process.

Key words : seed oil, esterification, transesterification, catalyst, methyl ester.

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL.....	i
PERSETUJUAN PEMBIMBING.....	ii
HALAMAN PENGESAHAN.....	iii
PERNYATAAN.....	iv
MOTTO.....	v
PERSEMBAHAN.....	vi
KATA PENGANTAR.....	vii
SARI.....	ix
ABSTRACT.....	x
DAFTAR ISI.....	xi
DAFTAR TABEL.....	xiii
DAFTAR GAMBAR.....	xiv
DAFTAR LAMPIRAN.....	xv

BAB I PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Permasalahan.....	5
1.3 Tujuan Penelitian.....	6
1.4 Manfaat Penelitian.....	6

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Bahan Bakar Diesel.....	7
2.2 Biodiesel.....	12
2.3 Minyak jarak Pagar.....	21
2.4 Transesterifikasi.....	29
2.5 Esterifikasi (Estrans).....	37
2.6 Zeolit.....	39
2.7 Kromatografi Gas.....	47

BAB III METODE PENELITIAN

3.1 Lokasi Penelitian.....	51
3.2 Variabel Penelitian.....	51
3.3 Bahan.....	53
3.4 Alat.....	54
3.5 Prosedur Penelitian.....	55
3.6 Skema Penelitian.....	56
3.7 Prosedur Penelitian.....	59
3.8 Metode Analisis Data.....	63

BAB IV PEMBAHASAN

4.1 Aktivasi Zeolit Alam Dengan Larutan HCl 6M.....	64
4.2 Aktivasi zeolit Alam dan Zeolit 4A dengan Pemanasan pada Suhu Tinggi.....	66
4.3 Aktivasi Zeolit 4A dengan Larutan KOH 3M.....	66
4.4 Mekanisme Reaksi Esterifikasi Dengan Katalis H ₂ SO ₄	70
4.5 Mekanisme Reaksi Transesterifikasi Dengan Katalis KOH.....	73
4.6 Hasil Uji GC.....	74
4.7 Sifat-Sifat Fisis Metil Ester.....	76

BAB V KESIMPULAN

5.1 Simpulan.....	79
5.2 Saran.....	80

Daftar Pustaka.....	81
---------------------	----

Lampiran.....	85
---------------	----

DAFTAR TABEL

Tabel	Halaman
1. Keberlanjutan Produksi Minyak Bumi Dunia.....	2
2. Standar ASTM untuk Bahan Bakar Biodiesel.....	7
3. Masalah Kinerja mesin dan Kemungkinan Penyebabnya.....	10
4. Sifat-sifat Fisis Minyak Diesel dan Pengaruhnya Pada Mesin.....	11
5. Produksi Global dari Biodiesel di Seluruh Dunia.....	15
6. Penurunan Tingkat Polusi dengan Menggunakan Campuran Biodiesel.....	17
7. Komposisi Asam lemak Minyak Jarak Pagar.....	25
8. Komposisi Bahan Kimia dari Biji, Kulit, dan Buah Jarak Pagar.....	25
9. Perbandingan Kandungan Minyak Beberapa Tanaman.....	26
10. Parameter Kimia Dan Fisika Minyak Jarak Pagar, Metil Ester, dan Etil Ester.....	27
11. Penelitian Biodiesel dari Beberapa Minyak Nabati.....	36
12. Sifat Fisika dan Kimia Biodiesel Beberapa Minyak Nabati.....	36
13. Pengelompokan Zeolit Sintesis Berdasarkan Rasio Si/Al-Nya.....	44
14. Klasifikasi Zeolit Sintesis Berdasarkan Jumlah Ring Dan Ukurannya.....	44
15. Analisis Kromatografi GC Metil Ester.....	75
16. Sifat-Sifat Fisis Metil Ester dari Minyak Jarak Pagar.....	75

DAFTAR GAMBAR

Gambar	Halaman
1. Campuran Biodiesel dan Gliserin.....	14
2. Struktur Kimia minyak jarak pagar.....	22
3. Struktur Kimia minyak jarak kepyar.....	22
4. Buah Jarak Pagar (<i>Jatropha curcas L</i>).....	25
5. Unit Bangun primer dan sekunder Zeolit.....	40
6. Pembentukan Struktur Zeolit X-(Y-) dan zeolit A.....	45
7. Satu unit sel (<i>Pseudo cell</i>) Zeolit 4A.....	46
8. Bagian Dasar Kromatografi Gas.....	48
9. Kromatogram Metil Ester.....	49
10. Rangkaian Alat Untuk Menghasilkan Biodiesel.....	62
11. Kromatogram Metil Ester Minyak Jarak Pagar.....	75

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran	Halaman
1. Standarisasi Larutan KOH.....	84
2. Standarisasi Larutan HCl.....	85
3. Metode Penentuan Densitas Minyak Jarak Pagar.....	86
4. Metode Penentuan Kadar Asam Lemak Total dalam Minyak.....	87
5. Metode Penentuan Kadar Asam Lemak Bebas dalam Minyak.....	89
6. Perhitungan konversi.....	91
7. Hasil uji sifat-sifat fisis metil ester.....	95
8. Hasil uji GC.....	96

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Bahan bakar minyak bumi adalah salah satu sumber energi utama yang banyak digunakan berbagai negara di dunia pada saat ini. Kebutuhan bahan bakar ini selalu meningkat, seiring dengan penggunaannya di bidang industri maupun transportasi. Ketersediaan bahan bakar minyak bumi terbatas dan sifatnya tidak terbarukan, sehingga diprediksikan akan ada kelangkaan bahan bakar minyak. Keadaan inilah yang menimbulkan adanya krisis energi, sebuah topik yang banyak dikemukakan di dunia.

Dua buah laporan terbaru dari *Congressional Research Services* (CRS) pada tahun 1985 dan 2003 kepada Komisi Energi di Kongres Amerika Serikat, menyebutkan bahwa jika tingkat penggunaan bahan bakar fosil masih terus seperti sekarang (tanpa peningkatan dalam efisiensi produksi, penemuan cadangan baru, dan peralihan ke sumber-sumber energi alternatif terbarukan), cadangan sumber energi bahan bakar fosil dunia khususnya minyak bumi, diperkirakan hanya akan cukup untuk 30-50 tahun lagi (Nugroho, 2006). Hal ini dapat dilihat pada Tabel 1, yang menunjukkan cadangan minyak bumi dari beberapa negara di dunia, termasuk negara-negara anggota OPEC. Sebagaimana negara-negara lain di dunia, di Indonesia sendiri kebutuhan bahan bakar minyak mengalami peningkatan. Pada tahun 2007 atau paling tidak 2015 diperkirakan bahwa Indonesia akan menjadi negara pengimpor minyak bumi (*Directorat General Oil And Gas*, 2000).

Tabel 1 Keberlanjutan Produksi Minyak Bumi Dunia

Cadangan minyak	Negara
< 10 tahun	Amerika Serikat, Kanada, Inggris, Indonesia* , Norwegia, Mesir, Argentina, Australia, Ekuador
< 50 tahun	Cina, Nigeria*, Aljazair*, Malaysia, Kolombia, Oman, India, Qatar*, Angola, Rumania, Yaman, Brunei
< 100 tahun	Saudi Arabia*, Rusia, Iran*, Venezuela*, Meksiko, Libya*, Brasil, Azerbaijan, Trinidad
> 100 tahun	Iraq*, Emirat Arab*, Kuwait*, Kazakhstan, Turkmenistan, Tunisia, Uzbekistan

(Diolah dari U.S. Geological Survey Oil and Gas Journal, 1995-2000)

Keterangan: *) Anggota OPEC

Di antara produk minyak bumi, bahan bakar diesel adalah yang paling banyak digunakan, karena penggunaannya yang cukup luas pada peralatan transportasi, pertanian, mesin-mesin yang besar di pabrik, dan juga generator listrik. Secara keseluruhan, konsumsi BBM selama tahun 2004 mencapai 61,7 juta kilo liter, dengan rincian 16,2 juta kilo liter premium; 11,7 juta kilo liter minyak tanah; 26,9 juta kilo liter minyak solar; 1,1 juta kilo liter minyak diesel; dan 5,7 juta kilo liter minyak bakar (Nugroho, 2006)

Penggunaan minyak bumi juga membawa dampak yang negatif terhadap lingkungan. Kajian ekologi modern dan lingkungan hidup (*environmental studies*) yang dilakukan oleh para ilmuwan menerangkan bahwa pembakaran bahan bakar fosil sangat mungkin mengubah susunan dan kandungan gas-gas yang berada di lapisan atas atmosfer bumi. Kondisi ini kemungkinan akan meningkatkan suhu rata-rata permukaan bumi. Peringatan tersebut mulai terbukti pada tahun 1957, ketika ditemukan adanya peningkatan kandungan gas-gas karbondioksida (CO₂) di puncak gunung api Mauna Lowa di kepulauan Hawaii. Pada tahun 1995, suatu panel para pakar terkemuka dunia yang diorganisir oleh program lingkungan

hidup PBB (UNEP) dan Organisasi Meteorologi di Inggris dan Universitas East Anglia melaporkan bahwa suhu permukaan bumi telah mencapai $14,84^{\circ}\text{C}$ lebih panas dari rata-rata suhu permukaan bumi selama ini (Nugroho, 2006). Kondisi di atas semakin membuka peluang penggunaan bahan bakar terbarukan.

Minyak nabati, seperti minyak sawit, minyak kelapa, minyak biji jarak pagar, minyak kacang tanah, telah menarik perhatian para peneliti sebagai sumber energi terbarukan yang potensial untuk menghasilkan bahan bakar minyak. Beberapa produk yang telah dihasilkan dari minyak nabati telah diajukan sebagai bahan bakar alternatif untuk mesin, seperti minyak nabati mentah, campuran minyak nabati dengan bahan bakar minyak, dan metil ester atau etil ester dari minyak nabati, yang merupakan energi alternatif yang menjanjikan.

Penelitian ini menggunakan minyak biji jarak pagar sebagai bahan mentahnya, karena minyak yang diambil dari biji jarak pagar dapat menggantikan peranan dan fungsi solar, yaitu sebagai bahan bakar pengganti minyak diesel dan untuk sistem pembangkit tenaga listrik. Pengembangan tanaman jarak pagar (*Jatropha curcas Linn*) sebagai bahan baku biodiesel mempunyai potensi yang sangat besar, karena selain menghasilkan minyak dengan produktivitas tinggi, tanaman ini juga mempunyai nilai ekonomi yang rendah karena merupakan tanaman nonpangan, dan mampu memproduksi banyak buah sepanjang tahun. Tanaman jarak memiliki kandungan minyak yang relatif besar, yaitu 30-35% berat (www.jatropha.de). Minyak jarak (*Jatropha oil*) tergolong minyak yang tidak mengering meskipun terkena oksidasi (Ketaren, 1986).

Penggunaan biodiesel memberikan banyak keuntungan (Tickell, 2000), misalnya tidak perlu memodifikasi mesin, menghasilkan lebih sedikit emisi CO₂, CO, SO₂, karbon, dan hidrokarbon dibandingkan dengan bahan bakar diesel dari fraksi minyak bumi, tidak memperparah efek rumah kaca karena rantai karbon yang terlibat dalam siklus merupakan rantai karbon yang pendek, kandungan energinya mirip dengan bahan bakar minyak (sekitar 80% dari kandungan bahan bakar minyak), mempunyai angka setana lebih tinggi dari bahan bakar minyak, penyimpanannya mudah karena titik nyalanya tinggi, *biodegradable*, dan tidak beracun.

Minyak nabati mempunyai viskositas 20 kali lebih tinggi daripada viskositas bahan bakar diesel fosil. Viskositas yang tinggi ini mengakibatkan proses atomisasi bahan bakar yang buruk sehingga menghasilkan pembakaran yang tidak sempurna. Kekentalan minyak nabati dapat dikurangi dengan memotong cabang rantai karbon dengan proses transesterifikasi dengan menggunakan alkohol rantai pendek, seperti etanol atau metanol. Penggunaan metanol lebih disukai karena lebih reaktif. Untuk mendapatkan hasil yang sama, penggunaan etanol adalah 1,4 kali lebih besar dari metanol (<http://journeytoforever.org/biodiesel>). Selain itu metanol juga lebih murah.

Biodiesel dihasilkan dari minyak nabati dengan mengkonversi trigliserida menjadi metil ester dengan suatu proses yang disebut dengan transesterifikasi. Proses ini berjalan lambat, sehingga membutuhkan katalis untuk mengurangi energi aktivasi, dan untuk selanjutnya mempercepat laju reaksi. Umumnya, katalis berada dalam bentuk asam, basa, atau penukar ion. Penelitian ini akan

membandingkan jenis katalis KOH, zeolit alam yang diaktivasi dengan larutan HCl 6M (untuk selanjutnya disebut dengan ZA), ZA yang diaktivasi dengan pemanasan pada suhu tinggi (disebut dengan ZA kering), zeolit 4A yang diaktivasi dengan larutan KOH 3M (disebut dengan Z-KOH), dan Z-KOH yang diaktivasi dengan pemanasan pada suhu tinggi (disebut dengan Z-KOH kering).

Biodiesel perlu diuji sifat fisisnya untuk menghindari kerusakan pada mesin atau kerugian lain yang mungkin timbul selama penggunaan bahan bakar ini. Sifat biodiesel kemudian dibandingkan dengan standar kualitas bahan bakar diesel dengan menggunakan metode ASTM (*American Standard Technology Methods*). Uji tersebut meliputi kekentalan, titik lebur, titik nyala, *conradson carbon residue*, nilai kalor, serta warna.

Diharapkan penelitian ini akan memberikan kontribusi yang cukup berarti bagi ilmu pengetahuan, khususnya di bidang energi, dalam hal penemuan sumber energi alternatif.

1.2 Permasalahan

Atas dasar pemikiran di atas, permasalahan yang diambil peneliti adalah:

1. Jenis katalis yang manakah di antara katalis KOH, ZA, ZA kering, Z-KOH, dan Z-KOH kering yang memberikan hasil terbaik pada reaksi transesterifikasi minyak biji jarak menjadi metil ester?
2. Apakah hasil terbaik yang diperoleh dengan menggunakan salah satu katalis tersebut telah memenuhi standar sifat-sifat fisis biodiesel seperti yang telah disyaratkan dengan menggunakan metode ASTM?

1.3 Tujuan Penelitian

Hasil penelitian ini diharapkan dapat digunakan untuk:

1. Mengetahui diantara jenis katalis KOH, ZA, ZA kering, Z-KOH, dan Z-KOH kering yang dapat memberikan hasil yang terbaik pada reaksi transesterifikasi minyak biji jarak menjadi metil ester.
2. Membandingkan sifat-sifat fisis metil ester yang dihasilkan dari reaksi transesterifikasi dengan menggunakan salah satu katalis tersebut dengan standar biodiesel seperti yang telah disyaratkan dengan menggunakan metode ASTM.

1.4 Manfaat Penelitian

1. Untuk memperkaya khasanah pengetahuan tentang energi alternatif pengganti minyak diesel berbasis bahan bakar fosil.
2. Menyediakan informasi ilmiah tentang reaksi transesterifikasi trigliserida dengan metanol untuk menghasilkan metil ester dan gliserol.
3. Sebagai usaha pemberdayaan tanaman jarak pagar (*Jatropha curcas Linn*).

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Bahan Bakar Diesel

Bahan bakar diesel tersusun atas ratusan rantai hidrokarbon yang berbeda, yaitu pada rentang 12 sampai 18 rantai karbon, didapat pada fraksi distilasi 250-370⁰C. Hidrokarbon yang terdapat dalam minyak diesel meliputi parafin, naftalena, olefin, dan aromatik (mengandung 24% aromatik berupa benzena, toluena, xilena, dan lain-lain), dimana temperatur penyalaannya akan menjadi lebih tinggi dengan adanya hidrokarbon volatil yang lebih banyak. Tabel berikut menunjukkan standar sifat-sifat biodiesel.

Tabel 2 Standar ASTM Untuk Bahan Bakar Biodiesel

Parameter Tes	Metode Analisa ASTM	Nilai	Satuan
<i>Gravitasi Spesifik</i>	D1298	0.86-0.90	g/cm ³ pada 15 ⁰ C
<i>Gross Heating Value</i>	D2382	17.65 min	btu/lb
<i>Cloud Point</i>	D2500	Report to customer	F
<i>Pour Point</i>	D97	28 max	F
<i>Flash Point</i>	D93	100 min	⁰ C
Viskositas Kinematik (40 ⁰ C)	D445	1.9-6.0	CSt
Air dan endapan	D2709	0.05 max	% vol
<i>Copper Strip Corrosion</i>	D130	No. 3b max	deg. Of Corrosion
Sulfur	D2622	0.05 max	% mass
Residu karbon	D4530	0.05 max	% mass
<i>Cetane number</i>	D613	40 min	-
Abu sulfat	D482	0.02 max	% mass
<i>Neutralization/acid number</i>	D664	0.80 max	mg/g
Metanol	GC	0.20 max	% mass
Gliserol bebas	GC	0.02 max	% mass
Gliserol total	GC	0.24 max	% mass
Ester minyak	GC	97.50 min	% mass

(Kep. Dirjend Migas No. 004/P/DM/1979)

Sifat-sifat bahan bakar diesel yang penting antara lain meliputi :

1. Viskositas

Viskositas yang tepat suatu bahan bakar diperlukan untuk operasi yang tepat pula dari suatu mesin. Pelumasan, gesekan di antara bagian-bagian yang bergerak, serta keausan mesin bergantung pada sifat ini. Sifat ini penting bagi aliran minyak ketika melewati pipa saluran dan penyuntik alat pemercik. Viskositas yang terlalu rendah akan menimbulkan kebocoran pada pipa injeksi, menyulitkan penyebaran bahan bakar, sehingga minyak tidak akan segera terbakar, menghasilkan asap yang kotor karena kelambatan aliran dan akan sulit mengalami atomisasi (Purwono, 2003). Proses atomisasi yang efektif dari suatu bahan bakar di dalam silinder memerlukan tingkat viskositas yang lebih rendah untuk menghindari tekanan pompa yang berlebihan.

2. Titik tuang

Titik tuang adalah temperatur yang paling rendah di mana bahan bakar masih dapat mengalir. Titik tuang menunjukkan kemampuan bahan bakar untuk masih dapat mengalir pada temperatur tertentu. Hal ini sangat penting, khususnya pada daerah dengan temperatur yang rendah, sehingga bahan bakar tidak akan menggumpal dengan mudah. Titik tuang yang terlalu tinggi akan menghambat penyalaan bahan bakar (Hardjono, 2000). Titik tuang digunakan sebagai syarat kualitas kontrol atau sebagai penunjuk penanganan temperatur rendah bagi penyimpanan bahan bakar dalam skala besar pada tangki-tangki dan pipa saluran kilang dan pangkalan minyak.

3. Titik nyala

Titik nyala adalah temperatur bahan bakar terendah, di mana campurannya dengan udara masih dapat menyala. Jika penyalaan terjadi dengan kontinu, maka temperaturnya disebut 'titik api'. Sifat ini menunjukkan adanya materi-materi yang volatil dan mudah terbakar. Titik nyala secara tidak langsung terkait dengan kerja mesin. Namun ini sangat berkaitan dengan keamanan, khususnya pada penanganan dan penyimpanan (ASTM, 1958).

Titik nyala yang tinggi akan memudahkan penyimpanan bahan bakar, karena minyak tidak akan mudah terbakar pada temperatur ruang. Namun titik nyala yang rendah akan berbahaya dalam hal penyimpanannya karena resiko penyalaan, dan ini akan menimbulkan terjadinya denotasi sebelum bahan bakar memasuki ruang perapian (Hardjono, 2000). Titik nyala digunakan untuk menaksir keseluruhan materi yang mempunyai resiko mudah terbakar.

4. *Conradson Carbon Residue*

Residu karbon berhubungan dengan jumlah deposit karbon pada ruang pembakaran. Residu karbon yang tinggi menyebabkan silinder mengalami kerusakan dengan cepat, membuat endapan kokas dan bahan elastis pada piston dan silinder. Ini akan menyebabkan lekatnya ring piston dan sistem valve (Maleev, 1951). Deposit karbon akan menghambat saluran bahan bakar. Ini juga akan menghambat pengoperasian mesin, dan semua bagian pada pipa injeksi bahan bakar akan rusak dengan cepat. Jadi, semakin rendah residu karbon, efisiensi mesin juga akan semakin baik (Azis, 2005).

5. Nilai Kalor

Nilai kalor adalah ukuran energi yang tersedia di dalam suatu bahan bakar, dan menentukan tingkat konsumsi bahan bakar tiap satuan waktu. Semakin tinggi nilai kalor, maka semakin ekonomis bahan bakar tersebut (Setyawardhani, 2003). Namun sampai saat ini belum ada standar khusus untuk menentukan nilai kalor yang harus dimiliki oleh bahan bakar diesel.

6. Warna

Warna dari suatu bahan bakar tidak secara langsung terkait dengan kerja mesin diesel. Namun jika warnanya terlalu terang, terdapat kemungkinan untuk menambahkannya dengan beberapa warna lain, sehingga standar warna dapat terpenuhi. Penggunaan zat warna yang mengandung material korosif akan mempengaruhi *performance* mesin.

Tabel 3 Masalah Kinerja Mesin dan Kemungkinan Penyebabnya

Masalah Kinerja Mesin	Kemungkinan Penyebab Berhubungan dengan Bahan Bakar
Pembakaran yang buruk, asap	Angka setana yang kurang Kontaminasi air Titik tuang yang tidak tepat Lebih banyak kontaminasi bahan bakar
Keausan silinder	Terlalu cairnya bahan bakar Kandungan sulfur yang tinggi Kontaminasi silikon
Penyumbatan mulut pipa penyuntik	Kontaminasi logam yang dapat larut Pengotor yang berlebihan Pembentukan kembali getah pengotor
Buruknya Pompa Penyuntik	Tingginya kandungan sulfur dan hetero atom Pengotor yang berlebihan Viskositas yang rendah
Penyumbatan saringan	Kontaminasi air Pengotor bahan bakar Titik tuang yang tidak tepat
Deposit Mesin yang Berlebihan	Terlalu banyak pengotor Angka setana yang lebih rendah Kandungan sulfur/hetero atom yang lebih tinggi

(Srivasta, 1998)

Masalah kinerja mesin dan kemungkinan penyebabnya ditampilkan pada Tabel 3 di atas, sedangkan sifat-sifat fisis penting minyak diesel yang lain serta pengaruhnya pada mesin ditampilkan pada Tabel 4.

Tabel 4 Sifat-sifat Fisis Minyak Diesel dan Pengaruhnya Pada Mesin

Sifat Bahan Bakar	Pengaruh
Angka setana	Ukuran kualitas penyalaan minyak diesel Angka setana yang tinggi menunjukkan pendeknya kelambatan penyalaan dan memungkinkan menimbulkan ketukan Alkana dengan berat molekul yang lebih tinggi mempunyai angka setana yang tinggi pula Mempengaruhi emisi partikel dan gas
Spesifik gravitasi	Diperlukan pada pengukuran index setana
Pengotor (air/endapan)	Menyebabkan korosi pada peralatan Menyebabkan masalah pada kinerja mesin
Korosi kepingan tembaga	Ukuran untuk menilai tingkat korosi relatif Mengindikasi adanya komponen sulfur
Zat partikulat	Mengindikasi kemungkinan adanya emisi zat-zat partikulat Mengandung terutama partikel karbon Partikel arang (partikel karbon yang terbentuk dari proses fase gas) menyerap dan membawa materi-materi karsinogenik ke lingkungan sebagai bahan buangan dan dapat menyebabkan penyakit pada manusia. Partikel arang yang berlebihan memungkinkan penyumbatan pada katup knalpot
Abu	Dihasilkan dari minyak, komponen logam yang larut air atau padatan asing, seperti kotoran dan karat
Sulfur	Diatur untuk memperkecil kemungkinan terjadinya korosi pada mesin Menyebabkan masalah lingkungan dari hasil pembakaran produknya Bersifat korosif dan menyebabkan masalah fisik terhadap bagian-bagian mesin

(Srivasta, 1998)

2.2 Biodiesel

Telah diketahui bahwa penggunaan minyak nabati sebagai bahan bakar diesel pada mesin diesel konvensional berperan pada timbulnya sejumlah masalah yang berhubungan dengan jenis dan tingkat minyak serta kondisi iklim lokal. Sifat penginjeksian, atomisasi, dan pembakaran minyak nabati pada mesin diesel sama sekali berbeda dengan hidrokarbon dari minyak diesel. Tingginya viskositas minyak nabati mengganggu proses injeksi dan menyebabkan buruknya atomisasi bahan bakar.

Pencampuran minyak dan udara yang tidak efisien turut menyumbang masalah terhadap pembakaran yang tidak sempurna. Tingginya titik nyala menyebabkannya mempunyai tingkat volatilitas yang rendah. Hal ini mendorong terbentuknya lebih banyak endapan, karbonisasi pada ujung alat injektor, munculnya potongan cincin dan pelumasan lelehan minyak dan degradasi. Perpaduan antara tingginya viskositas dan rendahnya volatilitas dari minyak nabati menyebabkan penyalaan mesin yang buruk, macet, dan terhambatnya pengapian.

Polimerisasi termal dan oksidatif dari minyak nabati menyebabkan timbulnya endapan pada injektor membentuk sebuah lapisan yang akan berlanjut untuk menjebak bahan bakar dan mengganggu pembakaran. Pengoperasian dalam jangka waktu yang lama dari minyak nabati akan menyebabkan endapan, pembentukan kokas pada injektor, dan batangan cincin. Masalah lainnya adalah ketidaksesuaiannya dengan mesin diesel konvensional. Oleh karena itu, sebuah mesin harus lebih dimodifikasi sesuai dengan kondisi penggunaan minyak yang

digunakan. Sebagai contoh, mesin yang telah dimodifikasi diciptakan oleh Elsbett di Jerman dan Malaysia dan Diesel Morten und Gerastebau Gm6H (DMS) di USA menunjukkan kinerja yang bagus ketika diisi bahan bakar minyak nabati dengan tingkat dan komposisi yang berbeda (Srivasta *et al.*, 1998).

Sifat biodiesel mirip dengan sifat minyak diesel, sehingga biodiesel menjadi bahan utama pengganti bahan bakar diesel. Konversi trigliserida menjadi metil atau etil ester melalui proses transesterifikasi mengurangi berat molekul trigliserida hingga sepertiganya, mengurangi viskositas hingga seperdelapannya, dan sedikit meningkatkan titik nyalanya. Viskositas biodiesel mendekati viskositas minyak diesel. Esternya mengandung 10-11% berat oksigen, yang mana mendorong pembakaran pada mesin lebih baik dibanding hidrokarbon dari minyak diesel.

Biodiesel termasuk bahan bakar diesel yang terbakar dengan sempurna, dihasilkan dari beberapa minyak nabati pengganti minyak bumi. Vicente dkk., (2006) juga mendefinisikan biodiesel sebagai metil ester yang diproduksi dari minyak tumbuhan atau hewan dan memenuhi kualitas untuk digunakan sebagai bahan bakar di dalam mesin diesel. Selanjutnya Soeradjaja (2005) mendefinisikan minyak lemak mentah sebagai minyak yang didapatkan langsung dari pemerahan atau pengempaan biji sumber minyak (*oilseed*), yang kemudian disaring dan dikeringkan (untuk mengurangi kadar air). Minyak lemak mentah yang diproses lanjut guna menghilangkan kadar fosfor (*degumming*) dan asam-asam lemak bebas (dengan netralisasi dan *steam refining*) disebut dengan *refined fatty oil* atau *straight vegetable oil* (SVO) (Soeradjaja, 2005a). SVO inilah yang kemudian

dipakai sebagai bahan untuk memproduksi biodiesel atau metil ester asam lemak. Biodiesel terdiri dari metil ester minyak nabati, di mana rantai hidrokarbon trigliserida dari minyak nabati mentah diubah secara kimia menjadi ester asam lemak. Ini dihasilkan dari reaksi transesterifikasi, yaitu reaksi antara alkohol dengan minyak untuk melepaskan tiga rantai ester dan gliserin dari tiap triserida. (Von Wedel, 1999). Campuran tersebut meninggalkan gliserin di lapisan bawah dan biodiesel di lapisan atas. Gliserin selanjutnya dapat dimurnikan untuk dijual kepada industri kosmetika ataupun farmasi. Gambar 1 menunjukkan campuran biodiesel dengan gliserin yang terbentuk.



Gambar 1 Campuran Biodiesel dan Gliserin

Rantai hidrokarbon biodiesel pada umumnya terdiri dari 16-20 atom karbon. Beberapa sifat kimia biodiesel membuatnya dapat terbakar dengan sempurna, dan meningkatkan pembakaran pada campurannya dengan bahan bakar diesel dari minyak bumi. Selain itu, biodiesel juga *renewable*, *nontoxic*, dan *biodegradable*.

Rantai karbon biodiesel bersifat sederhana, berbentuk lurus dengan dua buah atom oksigen pada tiap cabangnya (mono alkil ester), sehingga lebih mudah didegradasi oleh bakteri dibandingkan dengan rantai karbon petrodiesel, yang bersifat lebih kompleks, dengan ikatan rangkap dan banyak cabang.

Peningkatan penggunaan biodiesel akan memberikan lebih banyak keuntungan dibandingkan dengan penggunaan minyak nabati secara langsung sebagai bahan bakar. Biodiesel dari metil ester minyak nabati tidak mengandung senyawa organik volatil. Kandungan sulfur dari minyak nabati mendekati angka nol. Tidak adanya sulfur berarti penurunan hujan asam oleh emisi sulfur.

Penurunan sulfur dalam campuran juga akan mengurangi tingkat korosif asam sulfur yang terkumpul pada mesin dalam satu rentang waktu tertentu. Berkurangnya sulfur dan aromatik yang karsinogenik (seperti benzena, toluena, dan xilena) dalam biodiesel juga berarti pembakaran campuran bahan bakar dengan gas akan mengurangi dampak pada kesehatan manusia dan lingkungan. Angka setana biodiesel yang tinggi (berkisar dari 49) adalah ukuran keuntungan lain untuk meningkatkan efisiensi pembakaran. Produksi global dari biodiesel ditunjukkan pada tabel 5.

Tabel 5 Produksi Global dari Biodiesel di Seluruh Dunia

Negara	Jumlah tanaman	Jumlah kapasitas tahunan (ton)	Asal minyak
Austria	11	56.200-60.000	Minyak goreng bekas
Belgia	3	241.000	-
Cekoslowakia	17	42.500-45.000	-
Hongaria	17	18.880	-
Irlandia	1	5000	Minyak goreng bekas
Italia	9	779.000	Minyak biji bunga matahari
Nikaragua	1	-	Minyak jarak pagar
Slovakia	10	50.500-51.500	-
Spanyol	1	500	-
Swedia	3	75.000	-
Switzerland	1	2000	-
Inggris	1	-	-
Amerika	4	190.000	Minyak goreng bekas
Yugoslavia	2	5000	-

(Srivasta, A. 1998)

Tidak seperti bahan bakar lain dengan pembakaran yang sempurna seperti gas alam (LNG), biodiesel dan biofuel lain dihasilkan dari tanaman yang mengasimilasi karbondioksida (CO_2) dari atmosfer untuk membentuk minyak nabati. CO_2 yang dilepaskan tahun ini dari pembakaran biodiesel, akan tertangkap lagi tahun depan oleh tanaman untuk menghasilkan minyak nabati kembali, sehingga membentuk suatu siklus. Minyak nabati mengambil lebih banyak karbon dioksida dari atmosfer selama produksinya daripada sejumlah karbon dioksida yang dilepas pada pembakaran bahan bakar. Maka dari itu, hal ini akan mengurangi peningkatan kandungan karbon dioksida di atmosfer.

Pembakaran yang lebih efisien pada campuran biodiesel dengan petrodiesel pada mesin kapal dapat mengurangi polusi air. Pengoperasian yang lebih halus juga memungkinkan terjadinya pembakaran yang lebih sempurna. Sejumlah kecil kecelakaan pada penyimpanan akan memberi dampak yang relatif kecil terhadap lingkungan dibandingkan dengan bahan bakar diesel dari minyak bumi, yang mengandung lebih banyak komponen toksik dan aromatik.

Pada campuran 20% biodiesel, akan ada perubahan yang cukup berarti terhadap asap di udara. Tabel 6 menunjukkan penurunan bahan-bahan polusi dengan pemakaian biodiesel. Sebanyak 0.4-5% biodiesel yang dicampur dengan bahan bakar diesel minyak bumi akan meningkatkan daya lumas bahan bakar (Nogroho, 2006). Sebagai tambahan, campuran biodiesel akan menurunkan emisi hidrokarbon poliaromatik, kelompok lain dari substansi karsinogenik yang potensial yang ditemukan dalam minyak bumi.

Tabel 6 Penurunan Tingkat Polusi dengan Menggunakan Campuran Biodiesel

No	Bahan polusi	B100	B20
1.	<i>Total unburned hydrocarbon</i>	Turun hingga 93%	Turun hingga 30%
2.	<i>Carbon monooxydes</i>	Turun hingga 50%	Turun hingga 20%
3.	<i>Particulate matter</i>	Turun hingga 30%	Turun hingga 22%
4.	<i>NOx</i>	Naik hingga 13%	Naik hingga 2%
5.	<i>Sulfates</i>	Turun hingga 100%	Turun hingga 20%
6.	<i>NPAH initrated PAH's</i>	Turun hingga 90%	Turun hingga 50%
7.	<i>Ozobe potential of speciated HC</i>	Turun hingga 50%	Turun hingga 10%

(Widyanti, 2002)

Keterangan : B100 = biodiesel murni

B20 = campuran 20% biodiesel dan 80% diesel dari minyak bumi

Gliserin yang dilepaskan dari reaksi transesterifikasi dapat digunakan kembali untuk berbagai manfaat. Gliserin merupakan sumber lecitin (digunakan pada makanan sebagai pengemulsi lemak, serta merupakan komponen penting dari membran sel tubuh) dan tokoferol (Vitamin E). Ini digunakan sebagai lotion, deodorant, kosmetika, pasta gigi, permen dan kue, obat farmasi, pada industri kertas, percetakan, tinta, tekstil, dan sebagai komponen elektronika.

Gliserol (gliserin) murni dapat digunakan untuk membuat berbagai macam produk dan harganya bisa sangat mahal. Namun gliserol yang diproduksi selama proses transesterifikasi mengandung banyak bahan yang tidak murni. Sebagian besar alkohol yang tidak bereaksi akan turun ke dalam lapisan gliserol. Gliserol juga mengandung partikel bahan makanan, air, dan bahan yang tidak murni lainnya yang berasal dari minyak nabati.

Untuk menghilangkan alkohol dalam gliserol, gliserol harus dipanaskan diluar titik didih metanol (yaitu 65⁰C) dalam sebuah bejana terbuka di ruangan

yang berventilasi. Untuk menghilangkan semua air pada gliserol, gliserol harus dididihkan minimum selama 10 menit. Jika dipanaskan gliserol akan mencair. Pada skala industri, alkohol dapat diperoleh ulang dari gliserol melalui proses distilasi, dan untuk selanjutnya gliserol dapat dimurnikan dan dijual.

Keunggulan dari tinggalnya alkohol yang tidak bereaksi dalam biodiesel adalah alkohol bekerja seperti aditif bahan bakar dengan meningkatkan energi yang terkandung dalam biodiesel. Namun kelemahan dari tinggalnya alkohol yang tidak bereaksi adalah alkohol akan menurunkan titik nyala biodiesel, dan biodiesel yang mengandung alkohol lebih dari 0,2% tidak memenuhi standar ASTM (Nugroho, 2003).

Keuntungan lain dari biodiesel misalnya : a). Terbakar lebih dari 75%; b). Perusakan ozon karena emisi biodiesel hampir 50% lebih rendah dari minyak diesel konvensional; c). Penggunaan biodiesel tidak *offensive* dan tidak menimbulkan iritasi mata; d). Pelumasannya lebih baik; e). Mempunyai angka setana yang lebih tinggi, yang akan meningkatkan efisiensi mesin (sebagai contoh 20% biodiesel yang ditambahkan terhadap minyak diesel konvensional akan meningkatkan angka setana 3 poin, membuatnya menjadi bensin); f). Dapat dicampur dengan bahan bakar diesel asli dengan ukuran perbandingan berapapun, meskipun sejumlah kecil biodiesel, hal itu berarti emisi yang lebih bersih dan pelumasan mesin yang lebih baik; g). Dapat dihasilkan dari segala jenis minyak nabati, termasuk minyak goreng bekas; h). Memperpanjang masa kerja mesin, sebagai contoh, truk di Jerman memenangkan pertandingan pada *Guinness Book of Record* dengan mengendarai sejauh lebih dari 1.25 juta Km (780.000 mil) dengan

menggunakan biodiesel pada mesin aslinya (Ju *et al.*, 2000). Bernardo dkk., (2003) menggunakan minyak mentah *Camelina sativa*, yang didapatkan dengan pengepresan pada biji *Camelina sativa* dan penyaringan, sebagai bahan mesin diesel dan mengujinya pada kendaraan sejauh 426,4 Km. Kendaraan yang sama juga digunakan untuk menguji bahan bakar solar sejauh 431,4 Km guna mendapatkan perbandingan performansi antara minyak mentah *Camelina sativa* dan solar. Mereka menggunakan pemanas khusus minyak *Camelina sativa* sebelum memasuki ruang bakar. Secara umum, hasil pengujian bernardo dkk., (2003) menunjukkan bahwa minyak mentah *Camelina sativa* memiliki performansi yang sebanding dengan solar. Namun demikian, Soeradjaja (2005b) menekankan perlunya pengujian jangka panjang untuk memastikan kompatibilitas mesin diesel konvensional terhadap SVO.

SVO dapat langsung digunakan pada mesin diesel yang sudah dimodifikasi, yaitu mesin diesel yang sudah dipasang pemanas saluran bahan bakar dari tangki sampai injektor. Namun mesin perlu memiliki dua tangki bahan bakar (satu tangki solar dan satu tangki SVO). Ketika dihidupkan menggunakan solar, namun setelah beroperasi bisa dipilih antara solar atau SVO. Cara lain menggunakan SVO adalah mengubah injektor bahan bakar agar dapat menghasilkan pola aliran berputar (*swirl*) dalam kamar pembakaran (Soeradjaja, 2005)

Biodiesel dapat disimpan dalam waktu yang relatif lama pada kontainer tertutup dengan lubang udara yang kecil. Kontainer tersebut harus dilindungi dari kontaminasi air. Temperatur yang rendah dapat menyebabkan biodiesel

membentuk gel, namun akan cepat mencair kembali dengan adanya pemanasan. Pada cuaca yang dingin, bahan tambahan dapat digunakan untuk mencegah terjadinya gel pada biodiesel.

Biodiesel dapat berpeluang untuk menimbulkan mikroba dan jamur ketika bercampur dengan air. Pengumpulan sedimen dapat menjadi sangat berbahaya jika mesin tiba-tiba berhenti. Ini sangat penting untuk mendeteksi filter pada mesin diesel yang baru saja dinyalakan dengan menggunakan bahan bakar biodiesel, khususnya jika tangki sudah tua dan jarang dibersihkan.

Tangki biodiesel harus dijaga sebaik mungkin dari musim hujan atau dari waktu penggunaan, untuk mengurangi kondensasi cairan. Cairan yang mengalami pengembunan berkumpul sebagai air di bawah tangki dan memicu korosi logam dari tangki bahan bakar. Air yang terkondensasi pada tangki bahan bakar juga akan mendukung tumbuhnya bakteri dan jamur yang menggunakan biodiesel sebagai bahan makanannya. Hidrokarbon yang didegradasi bakteri dan jamur akan tumbuh sebagai film pada tangki dan terakumulasi sebagai endapan setelah kurun waktu tertentu.

Biocide tersedia untuk menjaga bahan bakar diesel dari pertumbuhan mikroba. Ini adalah bahan kimia yang akan membunuh bakteri dan jamur pada tangki bahan bakar tanpa mempengaruhi pembakaran bahan bakar ataupun pengoperasian mesin. Digunakan pada jumlah yang sangat sedikit, biocide dapat menghambat pertumbuhan bakteri dan jamur. Produk ini sangat toksik, yang bekerja membunuh bakteri namun tidak mampu memindahkan endapan yang terakumulasi (Gardner, 1999).

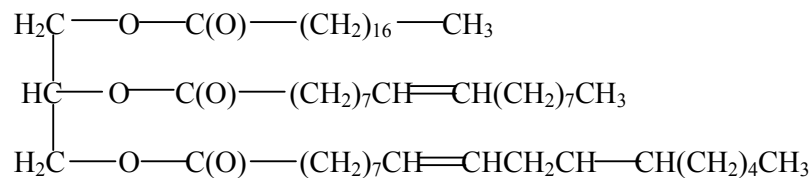
2.3 Minyak Jarak Pagar

Penggunaan minyak nabati seperti minyak sawit, minyak kedelai, minyak bunga matahari, minyak kacang tanah, dan minyak zaitun sebagai bahan bakar alternatif bagi mesin diesel telah dimulai sejak 9 dekade yang lalu. Seiring dengan berkurangnya cadangan minyak mentah secara drastis, penggunaan minyak nabati sebagai bahan bakar diesel sekali lagi diajukan di banyak negara. Bergantung pada iklim dan kondisi tanah, maka masing-masing negara menggunakan minyak nabati yang berbeda-beda sebagai bahan bakar diesel. Sebagai contoh, minyak kedelai di USA, minyak lobak dan minyak bunga matahari di Eropa, minyak kelapa sawit di Asia Tenggara (khususnya Malaysia dan Indonesia), dan minyak kelapa di Filipina dipertimbangkan sebagai bahan pengganti minyak diesel. Dibutuhkan langkah-langkah tambahan untuk meningkatkan produksi minyak biji dan juga untuk mengembangkan sumber-sumber tanaman produktif yang baru dan lebih banyak dimana benihnya mempunyai kandungan minyak yang lebih tinggi.

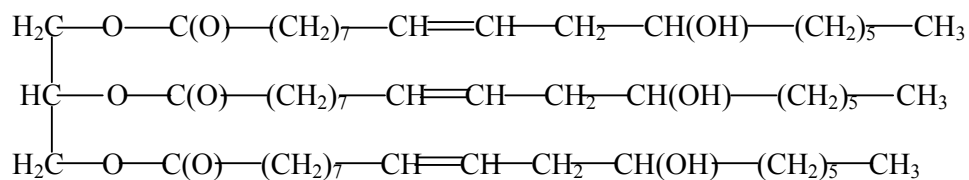
Unsur pokok dari minyak nabati adalah trigliserida. Minyak nabati terdiri dari 90-98% trigliserida dan sejumlah kecil mono dan digliserida. Trigliserida adalah ester dari tiga asam lemak dan satu gliserol. Ini mengandung sejumlah besar oksigen pada strukturnya. Asam lemak berbeda-beda dalam hal panjang rantai karbonnya, dan dalam jumlah ikatan gandanya. Pada asam lemak pada umumnya ditemukan asam stearat, asam palmitat, asam oleat, asam limoleat, dan asam linolenat. Minyak nabati mengandung asam lemak bebas (umumnya 1 sampai 5%), fosfolipid, fosfat, karoten, tokoferol, komponen sulfur dan sedikit air.

Jarak pagar (*Jatropha curcas L.*) merupakan jenis tanaman dari keluarga *Euphorbiceae* yang banyak ditemukan di Afrika Tengah dan Selatan, Asia Tenggara, dan India. Tanaman ini mirip dengan tanaman jarak kepyar, yang dalam bahasa Inggris disebut dengan *Castor Bean* dengan nama species *Ricinus communis L.* Beberapa varietas dari minyak jarak pagar telah banyak dikenal, misalnya Cape Verde, Nicaragua, Ife-Nigeria, dan Mexico yang tak beracun. Tanaman jarak *Castor Bean* banyak digunakan untuk penelitian terapi penyakit kanker dan sebagai bahan pelumas, sedangkan tanaman jarak pagar lebih banyak terkait dengan sintesis biodiesel (Sopian, 2005).

Struktur kimia dari minyak jarak pagar terdiri dari trigliserida dengan rantai asam lemak yang lurus (tidak bercabang), dengan atau tanpa rantai karbon tak jenuh, mirip dengan CPO. Struktur kimia dari minyak jarak pagar sangat berbeda dengan minyak jarak kepyar (*Ricinus communis Linn*), yang mempunyai cabang hidroksil, hal ini dapat dilihat pada gambar 2 dan 3.



Gambar 2 Struktur Kimia Minyak Jarak Pagar



Gambar 3 Struktur Kimia Minyak Jarak Kepyar

Viskositas kinematik dari minyak nabati bervariasi pada kisaran 30 sampai 40 cSt pada suhu 38⁰C. Viskositas yang tinggi pada minyak ini sesuai dengan massa molekul dan struktur kimianya yang besar. Minyak nabati mempunyai berat molekul yang tinggi yaitu berkisar pada 600 sampai 900, yang merupakan tiga kali lebih besar dari minyak diesel. Titik nyala minyak nabati juga tinggi (diatas 200⁰C). Nilai kalor dari minyak tersebut berkisar 39 sampai 40 MJ/Kg, ini lebih rendah dibanding minyak diesel (sekitar 45 MJ/Kg). Adanya ikatan kimia oksigen pada minyak nabati menurunkan nilai kalornya sebanyak 10%. Angka setana minyak nabati berkisar pada 32 sampai 40. Bilangan iodin berkisar dari 0-200, bergantung dari derajat ketidakjenuhannya. Makin tinggi bilangan iodin, makin tinggi pula derajat ketidakjenuhannya. Titik didih dan titik tuang minyak nabati lebih tinggi daripada minyak diesel.

Minyak jarak pagar mempunyai warna kuning terang dan mempunyai bilangan iodin yang tinggi (sekitar 105,2 mg iodin/g), yang menunjukkan tingginya hidrokarbon tak jenuh. Hal ini dapat dibuktikan dari hasil uji komposisi asam lemak minyak jarak pagar. Jenis asam lemak minyak jarak pagar mirip dengan jenis minyak lainnya, namun kandungan asam oleat dan linoleatnya berkisar 90%. Struktur dan komposisi kimianya menyebabkan minyak jarak pagar lebih disukai sebagai pengganti CPO pada aplikasi non pangan.

Jarak pagar merupakan tanaman semak yang tumbuh cepat dengan ketinggian mencapai 3-5 meter. Tanaman ini tahan kekeringan dan dapat tumbuh di tempat dengan curah hujan 200-1.500 milimeter per tahun. Di Indonesia, tanaman ini dapat ditemukan tumbuh secara liar di propinsi Nusa Tenggara Timur

dan di area yang tidak subur lainnya. Sedangkan di daerah Jawa, tanaman jarak banyak digunakan sebagai pagar pembatas lahan. Buahnya berbentuk elips dengan panjang satu inci (sekitar 2,5 cm), memiliki 2 hingga 3 biji dengan kadar minyak dalam inti biji 54,2% atau sekitar 31,5% dari total berat biji (Nugroho, 2006). Tabel 7 dan 8 menunjukkan asam lemak serta komposisi bahan-bahan kimia yang terkandung dalam tanaman jarak pagar, sedangkan gambar 4 menampilkan bentuk buah jarak pagar.

Semua bagian tanaman ini berguna. Daunnya untuk makanan ulat sutera, antiseptik, dan antiradang, sedangkan getahnya untuk penyembuh luka dan pengobatan lain. Yang paling tinggi manfaatnya adalah buahnya. Daging buahnya dapat digunakan untuk pupuk hijau dan produksi gas, sementara bijinya untuk pakan ternak (dari varietas tak beracun). Sedangkan manfaatnya yang sudah terbukti adalah untuk bahan bakar pengganti minyak diesel (solar) dan minyak tanah. Minyak jarak dapat menggantikan minyak diesel untuk menggerakkan generator pembangkit listrik. Karena pohon jarak dapat ditanam di hampir seluruh wilayah di Indonesia, maka minyak jarak sangat membantu membangkitkan energi listrik daerah terpencil dan minyak ini dapat diproduksi sendiri oleh komunitas yang membutuhkan listrik.

Sebagai tanaman pagar dengan jarak tanam 20-40 cm dan pencahayaan matahari yang terbatas, produktivitas biji jarak pagar berkisar antara 1-2 Kg/pohon/tahun. Namun jika jarak pagar ditanam dengan pencahayaan, pengomposan, dan pengairan yang baik maka produktivitas bijinya dapat mencapai 5-10 pohon/tahun. Setelah 5 tahun dapat dihasilkan 5 sampai 25 ton

benih per tahun dalam setiap hektarnya. Jarak tanam yang dianjurkan adalah 2 m, sehingga pada 1 hektar lahan dapat ditanam 2500 pohon.

Tabel 7 Komposisi Asam Lemak Minyak Jarak Pagar

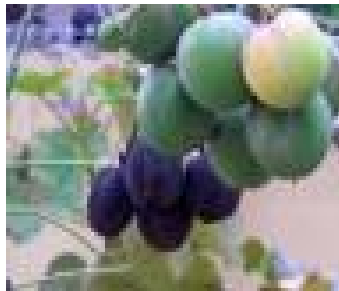
Asam Lemak	Kadar (%)	Rumus Kimia
Asam miristat	0-0,1	$C_{14}H_{28}O_2$
Asam palmitat	14,1-15,3	$C_{16}H_{32}O_2$
Asam stearat	3,7-9,8	$C_{18}H_{36}O_2$
<i>Arachidic acyd</i>	0-0,3	$C_{20}H_{40}O_2$
<i>Behedic acyd</i>	0-0,2	$C_{22}H_{44}O_2$
Asam palmitoleat	0-1,3	-
Asam oleat	34,3-45,8	$C_{18}H_{34}O_2$
Asam linoleat	29,0-44,2	$C_{18}H_{32}O_2$
Asam linolenat	0-0,3	$C_{18}H_{30}O_2$

(Trabi, 1998)

Tabel 8 Komposisi Bahan Kimia dari Biji, Kulit, dan Buah Jarak Pagar

Unsur (%)	Biji	Kulit	Buah
Protein kasar	22,2-27,2	4,3-4,5	56,4-63,8
Lemak	56,8-58,4	0,5-1,4	1,0-1,5
Abu	3,6-3,8	2,8-6,1	9,6-10,4
Serat detergen netral	3,5-3,8	83,9-89,4	8,1-9,1
Serat detergen asam	2,4-3,0	74,6-78,3	5,7-7,0
Lignin detergen asam	0,0-0,2	45,1-47,5	0,1-0,4
Jumlah energi (MJ Kg ⁻¹)	30,5-31,1	19,3-19,5	18,0-18,3

(Trabi, 1998)



Gambar 4 Buah Jarak Pagar (*Jatropha curcas L*)

Tanaman jarak pagar menghasilkan banyak liter minyak per ha tanah. Umur 5 bulan sudah mulai berbuah, dan produktivitas tertinggi dicapai ketika tanaman berumur 5 tahun. Umur produktivitas tanaman jarak mampu mencapai 50

tahun. Tabel 9 menampilkan perbandingan kemampuan produksi minyak jarak dengan minyak nabati lain, sedangkan tabel 10 menunjukkan perbandingan sifat fisis dan kimia minyak jarak, metil ester, dan etil esternya terhadap standar biodiesel.

Tabel 9 Perbandingan Kandungan Minyak Beberapa Tanaman

Nama Tanaman		Kandungan minyak per hektar		Setara US gallon/acre
Inggris	Indonesia	Kilogram	Liter	
<i>Corn</i>	Jagung	145	172	18
<i>Oats</i>	Gandum	183	217	23
<i>Cotton</i>	Kapas	273	325	35
<i>Hemp</i>	Ganja	305	363	39
<i>Soybean</i>	Kedelai	375	446	48
<i>Coffe</i>	Kopi	386	459	49
<i>Linseed (flax)</i>	Rami	402	178	51
<i>Pumpkin Seed</i>	Biji labu	449	534	57
<i>Coriander</i>	Ketumbar	450	536	57
<i>Sesame</i>	Wijen	585	696	74
<i>Cocoa</i>	Cokelat	863	1026	110
<i>Peanuts</i>	Kacang Tanah	890	1059	113
<i>Rapeseed</i>	Lobak	1000	1190	127
<i>Olives</i>	Zaitun	1019	1212	129
<i>Castor beans</i>	Jarak kepyar	1188	1413	151
<i>Pecan nuts</i>	Kemiri	1505	1791	191
<i>Jatropha</i>	Jarak pagar	1590	1892	202
<i>Avocado</i>	Avokad	2217	2638	282
<i>Coconut</i>	Kelapa	2260	2689	278
<i>Palm oil</i>	Kelapa sawit	5000	8950	635

(<http://www.libertyvegetableoil.com/products.html>)

Umumnya seluruh bagian dari pohon jarak beracun, sehingga tanaman ini hampir tidak mempunyai hama serta merupakan tanaman non pangan dengan nilai ekonomi rendah yang akan menguntungkan proses pembuatan biodiesel jika ditinjau dari harga bahan mentahnya. Tanaman jarak pagar tumbuh di dataran rendah sampai ketinggian sekitar 500 m di atas permukaan air laut. Temperatur

tahunan yang dibutuhkan jarak pagar adalah 20-28⁰C. Tanaman jarak pagar dapat tumbuh pada berbagai jenis tanah, antara lain tanah berbatu, tanah liat, dan bahkan di tanah yang kurang subur. Hal ini akan menguntungkan pembudidayaan tanaman jarak pagar di daerah yang kurang subur.

Tabel 10 Parameter Kimia Dan Fisika Minyak Jarak Pagar, Metil Ester, dan Etil Ester

Parameter	M.jarak Pagar	Metil ester	Etil ester	O-NORM dari FAME (1994)
Densitas pada 15 ⁰ C (g cm ⁻³)	0,920	0,879	0,886	0,87-0,89
Viskositas pada 30 ⁰ C (cSt)	52	4,84	5,54	3,5-5,0(20 0C)
Titik nyala (⁰ C)	240	191	190	>100
Bilangan netralisasi, (mg KOH g-1)	0,92	0,24	^0,80	0,08
Abu sulfat, (%m/m)	-	0,014	0,010	^0,02
Angka cetan*, -	-	51	59	48
Residu karbon, (%m/m)	-	0,025	0,01899,3	^0,05
Metil(etil) ester, (%m/m)	-	99,6	0,55	-
Monogliserida, (%m/m)	Nd	0,24	0,19	-
Digliserida, (%m/m)	2,7	0,07	Nd	-
Trigliserida, (%m/m)	97,3	Nd	0,05	-
Metanol, (%m/m)	-	0,06	0,16	^0,20
Air, (%m/m)	0,07	0,16	Nd	#
Gliserol bebas, (%m/m)	-	0,015	0,17	^0,02
Gliserol total, (%m/m)	-	0,088	17,5	^0,24
Posforus, (mg/Kg)	290	17,5	4,4	^20
Kalsium, (mg/Kg)	56	6,1		-

(Gubitz *et al.*, 1999)

Keterangan

- # : *The water content is limited by the definition, free from separated water*
 * : ISO 5165
 ^ : *Sum of free and bonded glycerol*
 Nd : tidak terdeteksi
 - : *No value available*

Penanaman jarak pagar juga dapat mengkonversi lahan kritis di Indonesia. Indonesia memiliki total lahan kritis 23.242.881 hektar yang dapat ditanami tanaman jarak pagar. Lahan kritis tersebut antara lain terdapat di NTT, NTB,

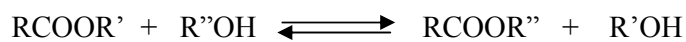
Sumatera Selatan dan Bangka, Kalimantan Timur, Sulawesi Selatan, dan Irian Jaya. Keuntungan lain dari pembudidayaan tanaman jarak pagar adalah dapat meningkatkan kegiatan ekonomi lainnya seperti perdagangan, jasa angkutan, penyimpanan, keuangan, infra struktur, industri hilir, dan perumahan.

Jarak pagar sebagai bahan baku biodiesel memiliki nilai ekonomi yang tinggi. Hampir semua bagian tanaman jarak pagar dan limbah yang dihasilkan, baik pada saat pengepresan biji jarak pagar maupun gliserin yang dihasilkan pada pembuatan biodiesel dapat dimanfaatkan dengan mengolahnya lebih lanjut menjadi produk-produk turunan lainnya. Pemanfaatan minyak jarak menjadi produk sabun merupakan upaya yang ekonomis. Sebagaimana minyak nabati lainnya, minyak jarak dapat dimanfaatkan sebagai bahan baku pembuatan sabun karena mampu memberikan efek pembusaan yang sangat baik dan memberikan efek positif terhadap kulit, terutama bila ditambahkan gliserin pada formula sabun tersebut. Teknologi pembuatan tersebut sangat sederhana, yaitu hanya berupa proses pencampuran (*blending*), pengadukan, dan pencetakan. Karenanya teknologi ini dapat dilakukan oleh kelompok masyarakat pedesaan.

Disamping sabun, pemanfaatan bungkil (sisa pengepresan) sebagai bahan baku arang briket dapat meningkatkan nilai tambah jarak pagar. Bungkil jarak mempunyai kandungan protein yang tinggi yaitu 58-64% (Makkar *et al.*, 1997). Namun pemanfaatannya sebagai sumber protein pakan ternak terkendala oleh adanya senyawa toksin phorbol ester dan curcin. Oleh karena itu, sebagai salah satu alternatif hal tersebut, bungkil jarak dapat dimanfaatkan untuk bahan baku pembuatan pupuk organik dan arang briket sebagai bahan bakar alternatif lainnya.

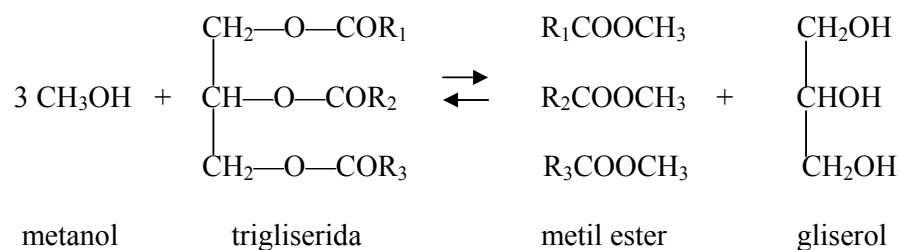
2.4 Transesterifikasi

Transesterifikasi (disebut alkoholisis) adalah pertukaran antara alkohol dengan suatu ester untuk membentuk ester lain pada suatu proses yang mirip dengan hidrolisis, kecuali pada penggunaan alkohol untuk menggantikan air. Proses ini telah digunakan secara luas untuk mengurangi viskositas trigliserida. Reaksi transesterifikasi ditampilkan oleh persamaan umum berikut ini:



Alkoholisis adalah reaksi reversibel yang terjadi pada temperatur ruang, dan berjalan dengan lambat tanpa adanya katalis. Untuk mendorong reaksi ke arah kanan, dapat dilakukan dengan menggunakan alkohol berlebih atau mengambil salah satu produk dari campuran (Hui, 1996).

Reaksi antara minyak (trigliserida) dan alkohol disebut transesterifikasi (Darnoko dan Cheryan, 2000). Alkohol direaksikan dengan ester untuk menghasilkan ester baru, sehingga terjadi pemecahan senyawa trigliserida untuk mengadakan migrasi gugus alkil antar ester. Ester baru yang dihasilkan disebut dengan biodiesel. Berikut adalah mekanisme reaksi umum trigliserida dengan metanol yang dikatalisis oleh zeolit:



Keterangan : R₁, R₂, R₃ adalah asam lemak jenuh dan tak jenuh dari rantai karbon.

Asam lemak jenuh yang terdapat pada minyak nabati akan menentukan sifat biodiesel. Perbedaan antara asam lemak jenuh dan tak jenuh terdapat pada ikatan rangkap. Asam lemak tak jenuh mempunyai ikatan rangkap cis pada rantai karbon, sedangkan asam lemak jenuh tidak punya. Ikatan rangkap cis pada rantai karbon menyebabkan senyawa tidak mampu membentuk kerapatan atom-atom, namun ia akan membentuk rantai melingkar. Ini akan membuat ikatan Van der Waals melemah, sehingga titik cair dari asam lemak tak jenuh juga rendah. Biodiesel dari kelapa mempunyai viskositas yang lebih rendah karena mempunyai rantai pendek (laurat, $C_{12}H_{24}O_2$), dibandingkan dengan biodiesel dari kedelai (mengandung linolenat, $C_{18}H_{32}O_2$), dan biodiesel dari minyak sawit (mengandung palmitat, $C_{16}H_{32}O_2$ dan stearat, $C_{18}H_{34}O_2$) (Ardiyanti, 2003).

Hampir 90-95% minyak nabati terdiri dari gliserida, yaitu ester, gliserol, dan asam lemak. Asam lemak berperan dalam menentukan sifat fisis dan kimia dari minyak nabati. Kehadiran pengotor di dalam minyak juga mempengaruhi tingkat konversi. Pada kondisi yang sama, sebanyak 67-84% konversi ester dengan menggunakan minyak nabati mentah dapat dicapai, dibandingkan dengan 94-97% jika menggunakan minyak bekas. Asam lemak bebas pada minyak nabati mentah turut mengganggu kerja katalis. Namun bagaimanapun juga pada kondisi temperatur dan tekanan yang tinggi masalah ini dapat diatasi.

Berikut adalah faktor-faktor yang mempengaruhi kecepatan transesterifikasi:

1. Suhu

Kecepatan reaksi secara kuat dipengaruhi oleh temperatur reaksi. Pada umumnya reaksi ini dapat dijalankan pada suhu mendekati titik didih metanol (60-70⁰C) pada tekanan atmosfer. Kecepatan reaksi akan meningkat sejalan dengan kenaikan temperatur. Semakin tinggi temperatur, berarti semakin banyak energi yang dapat digunakan oleh reaktan untuk mencapai energi aktivasi. Ini akan menyebabkan tumbukan terjadi lebih sering diantara molekul-molekul reaktan untuk kemudian melakukan reaksi (Rahayu, 2003), sehingga kecepatan reaksi meningkat. Setyawardhani (2003) menggunakan temperatur reaksi 60⁰C pada reaksi transesterifikasi untuk menghindari menguapnya methanol yang bertitik didih 65⁰C. Darnoko dan Cheryan (2000) juga menggunakan suhu 60⁰C untuk reaksi. Arrhenius mengatakan bahwa hubungan antara konstanta kecepatan reaksi dengan temperatur mengikuti persamaan:

$$K = A \exp (-E/RT)$$

Keterangan:

K = Konstanta kecepatan reaksi R = Konstanta gas
 A = Faktor frekuensi T =Temperatur absolut
 E = Energi aktivasi

2. Waktu reaksi

Semakin lama waktu reaksi, maka semakin banyak produk yang dihasilkan, karena ini akan memberikan kesempatan reaktan untuk

bertumbukan satu sama lain. Namun jika kesetimbangan telah tercapai, tambahan waktu reaksi tidak akan mempengaruhi reaksi.

Sofiyah (1995) mereaksikan minyak biji kapuk dengan etanol selama 60 menit untuk mencapai produk yang optimum. Darnoko dan Cheryan (2000) mendapatkan waktu tinggal yang optimum selama 60 menit untuk reaksi transesterifikasi minyak sawit dalam reaktor alir tangki berpengaduk. Penelitian lain yang juga menggunakan waktu reaksi selama 60 menit diantaranya adalah Azis (2005), Widiono (1995), dan Prakoso dkk., (2003).

3. Katalis

Katalis berfungsi untuk mempercepat reaksi dengan menurunkan energi aktivasi reaksi namun tidak menggeser letak kesetimbangan. Tanpa katalis, reaksi transesterifikasi baru dapat berjalan pada suhu sekitar 250°C . Penambahan katalis bertujuan untuk mempercepat reaksi dan menurunkan kondisi operasi. Katalis yang dapat digunakan adalah katalis asam, basa, ataupun penukar ion. Dengan katalis basa reaksi dapat berjalan pada suhu kamar, sedangkan katalis asam pada umumnya memerlukan suhu reaksi diatas 100°C (Kirk dan Othmer, 1992).

Katalis yang digunakan dapat berupa katalis homogen maupun heterogen. Katalis homogen adalah katalis yang mempunyai fase yang sama dengan reaktan dan produk, sedangkan katalis heterogen adalah katalis yang fasenya berbeda dengan reaktan dan produk. Katalis homogen yang banyak digunakan adalah alkoksida logam seperti KOH dan NaOH dalam alkohol. Selain itu,

dapat pula digunakan katalis asam cair, misalnya asam sulfat, asam klorida, dan asam sulfonat (Kirk dan Othmer, 1992).

Penggunaan katalis homogen mempunyai kelemahan, yaitu: bersifat korosif, sulit dipisahkan dari produk, dan katalis tidak dapat digunakan kembali (Nijhuis *et al.*, 2002). Saat ini banyak industri menggunakan katalis heterogen yang mempunyai banyak keuntungan dan sifatnya yang ramah lingkungan, yaitu tidak bersifat korosif, mudah dipisahkan dari produk dengan cara filtrasi, serta dapat digunakan berulang kali dalam jangka waktu yang lama (Yadav dan Thathagar, 2002). Selain itu katalis heterogen meningkatkan kemurnian hasil karena reaksi samping dapat dieliminasi (Altiokka dan Citak, 2003). Contoh-contoh dari katalis heterogen adalah zeolit, oksida logam, dan resin *ion exchange*. Katalis basa seperti KOH dan NaOH lebih efisien dibanding dengan katalis asam pada reaksi transesterifikasi. Transmetilasi terjadi kira-kira 4000x lebih cepat dengan adanya katalis basa dibanding katalis asam dengan jumlah yang sama. Untuk alasan ini dan dikarenakan katalis basa kurang korosif terhadap peralatan industri dibanding katalis asam, maka sebagian besar transesterifikasi untuk tujuan komersial dijalankan dengan katalis basa.

Konsentrasi katalis basa divariasikan antara 0,5-1% dari massa minyak untuk menghasilkan 94-99% konversi minyak nabati menjadi ester. Lebih lanjut, peningkatan konsentrasi katalis tidak meningkatkan konversi dan sebaliknya menambah biaya karena perlunya pemisahan katalis dari produk. Pada penelitian ini akan divariasikan beberapa jenis katalis, yaitu katalis KOH,

ZA, ZA kering, Z-KOH, dan Z-KOH kering. Kusmiyati (1999) menggunakan konsentrasi katalis zeolit alam sebanyak $0,0535 \text{ g/cm}^3$ minyak, sedangkan Ardiyanti dkk., (2003) menggunakan katalis KOH 2%, dan Azis (2005) menggunakan katalis KOH 1% dari massa minyak.

4. Pengadukan

Pada reaksi transesterifikasi, reaktan-reaktan awalnya membentuk sistem cairan dua fasa. Reaksi dikendalikan oleh difusi diantara fase-fase yang berlangsung lambat. Seiring dengan terbentuknya metil ester, ia bertindak sebagai pelarut tunggal yang dipakai bersama oleh reaktan-reaktan dan sistem dengan fase tunggal pun terbentuk. Dampak pengadukan ini sangat signifikan selama reaksi. Sebagaimana sistem tunggal terbentuk, maka pengadukan menjadi tidak lagi mempunyai pengaruh yang signifikan.

Pengadukan dilakukan dengan tujuan untuk mendapatkan campuran reaksi yang bagus. Pengadukan yang tepat akan mengurangi hambatan antar massa. Untuk reaksi heterogen, ini akan menyebabkan lebih banyak reaktan mencapai tahap reaksi. Sofiyah (1995) menggunakan pengadukan 1425 rpm (*rotation per minutes*), Setyawardhani (2003) 500 rpm, Purwono (2003) 1500 rpm, Rahayu dkk., (2003) 200-250 rpm, Kusmiyati (1999) 1000 rpm, serta Azis (2003) 800 rpm.

5. Perbandingan Reaktan

Variabel penting lain yang mempengaruhi hasil ester adalah rasio molar antara alkohol dan minyak nabati. Stoikiometri reaksi transesterifikasi memerlukan 3 mol alkohol untuk setiap mol trigliserida untuk menghasilkan 3

mol ester asam dan 1 mol gliserol. Untuk mendorong reaksi transestrifikasi ke arah kanan, perlu untuk menggunakan alkohol berlebihan atau dengan memindahkan salah satu produk dari campuran reaksi.

Lebih banyak metanol yang digunakan, maka semakin memungkinkan reaktan untuk bereaksi lebih cepat. Secara umum, proses alkoholisis menggunakan alkohol berlebih sekitar 1,2-1,75 dari kebutuhan stoikiometrisnya. Perbandingan volume antara minyak dan metanol yang dianjurkan adalah 4 : 1 (<http://www.journeytoforever.org/bioidesel>). Terlalu banyak alkohol yang dipakai menyebabkan biodiesel mempunyai viskositas yang terlalu rendah dibandingkan dengan minyak solar, juga akan menurunkan titik nyala biodiesel, karena pengaruh sifat alkohol yang mudah terbakar. Purwono (2003) menggunakan perbandingan pereaksi sebesar 1:2,2 (etanol:minyak), Ardiyanti (2003) dan Kusmiyati (1999) menggunakan rasio molar alkohol-minyak 1:6, dan Azis (2005) menggunakan rasio volume 1:4 metanol-minyak. Tabel 11 dan 12 menampilkan perbandingan kondisi penelitian tentang biodiesel dari beberapa minyak nabati serta sifat fisis dan kimia dari biodiesel produk yang didapat.

Produk biodiesel yang dihasilkan dari proses metanolisis biasanya harus dimurnikan dari pengotor-pengotor seperti sisa-sisa metanol, katalis, dan gliserin. Hal ini dapat dilakukan dengan menempatkan biodiesel mentah di dalam wadah berwujud kolom dan kemudian disemprot dengan air perlahan-lahan dari bagian atas. Tetesan-tetesan air akan bergerak ke bawah sambil membersihkan biodiesel dari pengotor-pengotor tersebut. Fasa gliserol-metanol-air dapat dibebaskan dari sisa-sisa katalis dengan penetralan oleh asam sehingga membentuk garam yang

mengendap dan dapat dipisahkan dengan penyaringan. Kemudian air dan metanol dievaporasikan untuk menghasilkan gliserol murni. Terakhir, larutan metanol-air didistilasi untuk mendapatkan metanol murni untuk didaur ulang

Tabel 11 Penelitian Biodiesel dari Beberapa Minyak Nabati

Kondisi Operasi	Minyak Kacang	Minyak kelapa	Minyak Kapuk	Minyak Sawit	Minyak Goreng bekas	Minyak Goreng bekas
Proses	<i>batch</i>	<i>batch</i>	<i>batch</i>	sinambung	<i>batch</i>	sinambun g
Tekanan	1 atm	1 atm	>1 atm	1 atm	4,5 atm	1 atm
Temperatur	333 K	353 K	403 K	348 K	393 K	333 K
Katalis	KOH	KOH	Zeolit	KOH	zeolit	KOH
[katalis]	0,75% massa minyak	0,207 mgrek/g	0,0535 g/cm ³	1% massa minyak	2,31% massa minyak	1% massa minyak
Alkohol	etanol	etanol	metanol	etanol	etanol	metanol
Rasio minyak: alkohol	1 : 2,5 mgrek	1 : 2,2 mgrek	1 : 6 mgrek	1 : 8,93 mgrek	1 : 6 mgrek	1 : 5,4 mgrek
Aditif	-	-	-	urea	-	-
Waktu (menit)	60	60	60	60	60	60
Konversi	0,7542	0,6266	0,6629	0,8205	0,6988	0,8289

(Azis, 2005)

Tabel 12 Sifat Fisika dan Kimia Biodiesel Beberapa Minyak Nabati

Sifat	Minyak ¹ Kacang	Minyak ² kelapa	Minyak ³ Kapuk	Minyak ⁴ sawit	Minyak ⁵ goreng bekas	Minyak ⁶ goreng bekas
<i>Spesific gravity</i>	0,8263	0,8835	0,8891	0,8947	0,92	0,8812
<i>Kin, Viscosity, Cst</i>	1,6	5,4720	7,8942	-	-	5,6263
<i>Pour point, °F</i>	13	21	40	-	65	26,6
<i>Flash point, °F</i>	155	237	-	150	-	253,4
<i>CCR, % weight</i>	0,4945	0,0194	0,4092	0,402	-	2,3432
<i>Color</i>	1,5	0,25	1	-	6	1,5
<i>Calor value, Kal/gr</i>	5580,4	-	10354,55	10718,97	9115,93	9427,0

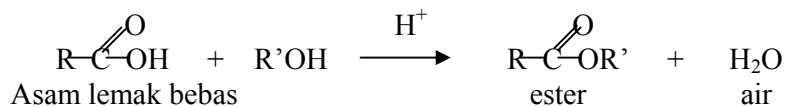
(Aziz, 2005)

2.5 Reaksi Esterifikasi (Estrans)

Untuk mengkonversi biodiesel dari minyak jarak pagar diperlukan terlebih dahulu analisa kadar asam lemak bebas atau harus ditentukan terlebih dahulu harga bilangan asamnya (*acid value*/mg KOH/g minyak). Bilangan asam didefinisikan sebagai banyaknya KOH dalam mg untuk menetralkan 1 gram lemak yang terkandung dalam persenyawaan minyak.

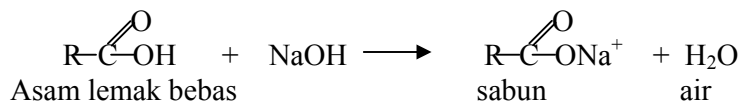
Proses transesterifikasi mensyaratkan bilangan asam minyak sebagai bahan pembuatan biodiesel berada pada kisaran 1 atau ekuivalen dengan kadar asam lemak bebas 0,5% (Prawitasari, 2006). Jika harga bilangan asam diatas 4 mg KOH/g minyak (ekivalen kadar asam lemak bebas 2%) maka pembuatan biodiesel disarankan melalui proses preesterifikasi (dengan menggunakan katalis asam kuat berupa HCl atau H₂SO₄) atau dengan menambah katalis KOH atau NaOH sesuai bilangan asam yang didapatnya. Namun penggunaan KOH atau NaOH yang berlebihan akan mendorong terbentuknya sabun.

Reaksi alkoholisis yang menggunakan reaksi esterifikasi sebagai pendahuluan transesterifikasi disebut dengan reaksi estrans (reaksi esterifikasi transesterifikasi), dimana mekanisme reaksinya ditunjukkan oleh persamaan reaksi berikut ini:



Pada umumnya minyak jarak pagar memiliki bilangan asam lebih dari 10 (ekivalen dengan kadar asam lemak bebas 5%), sehingga pada proses pembuatan biodieselnnya harus melalui proses esterifikasi terlebih dahulu. Jika prosedur-

prosedur alkoholisis diterapkan pada minyak lemak yang memiliki kadar asam lemak bebas lebih dari 0,5% berat, maka sebagian besar atau bahkan seluruh katalis akan musnah bereaksi dengan asam lemak bebas menjadi sabun (Akhirudin, 2006), dimana reaksi umumnya ditunjukkan oleh persamaan reaksi berikut ini:

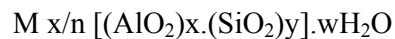


Hal lain yang juga perlu untuk diperhatikan adalah kandungan air dalam minyak. Jika minyak mengandung air, maka akan membentuk lapisan sabun yang berupa endapan putih di dasar labu, yang menyulitkan pemisahan fase gliserin dan ester. Oleh sebab itu, sebagian besar peneliti memilih untuk mengesterifikasi terlebih dahulu asam-asam lemak bebas tersebut. Sabun ini merupakan produk samping pembuatan biodiesel yang dihasilkan oleh reaksi antara ion Na^+ atau K^+ dan asam lemak. Jika pembentukan sabun terlalu banyak, menunjukkan bahwa NaOH terlebih dahulu kontak dengan air. Itulah sebabnya minyak harus tidak mengandung air, yang dapat dilakukan dengan cara pemanasan pendahuluan terhadap minyak hingga 100°C .

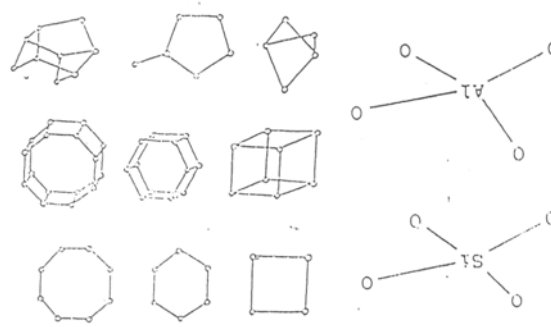
Untuk reaksi esterifikasi, Zulaikah (2005) mereaksikannya pada suhu 60°C selama 2 jam, dan Ramadhas (2005) menggunakan katalis cair H_2SO_4 sebanyak 0,5% dari massa minyak.

2.6 Zeolit

Zeolit adalah mineral yang terdiri dari kristal alumina silikat terhidrasi yang mengandung kation alkali atau alkali tanah (dapat berupa logam, seperti Natrium, Kalium, Magnesium, dan Kalsium) dalam kerangka 3 dimensi. Ion-ion logam tersebut dapat diganti oleh kation lain tanpa merusak struktur zeolit dan dapat menyerap air secara reversible (Smith, 1984). Struktur zeolit berupa kristal polimer anorganik dengan kerangka tetrahedral AlO_4 dan SiO_4 . Rumus struktur zeolit tersebut dapat dituliskan sebagai berikut:



Dengan n adalah valensi dari kation M , w adalah jumlah molekul air per unit sel, x dan y adalah total jumlah tetrahedral per unit sel. Zeolit mempunyai bermacam-macam struktur. Secara garis besar struktur zeolit dibentuk oleh 4 unit bangun utama, yaitu berupa unit bangun primer, unit bangun sekunder, unit bangun simetri polihedra dan unit struktur zeolit. Unit bangun primer pembentuk struktur zeolit adalah tetrahedral TO_4 , setiap satu kation pusat berikatan dengan 4 atom Oksigen, dalam hal ini yang menjadi kation adalah Si^{4+} dan Al^{3+} . Tetrahedral TO_4 kemudian bergabung membentuk bangun berbentuk cincin tunggal atau cincin ganda yang disebut sebagai unit bangun sekunder, yang dapat dilihat pada gambar 5. Selanjutnya unit bangun sekunder bergabung membentuk unit bangun polihedra. Setiap polihedra dapat mengandung lebih dari 24 tetrahedra. Unit struktur zeolit dibentuk dari gabungan banyak unit bangun sekunder dan unit bangun polihedra.



Gambar 5. Unit Bangun Primer Dan Sekunder Zeolit

Beberapa sifat kimia zeolit yang sangat penting adalah sebagai penyerap yang selektif, dapat digunakan sebagai penukar ion dan mempunyai aktivitas katalisis yang tinggi. Sifat-sifat penyerapan dan difusi zeolit disebabkan karena adanya ukuran kanal-kanal dan rongga-rongga yang berbeda-beda. Kapasitas serapan adsorpsi zeolit berkaitan dengan ruang-ruang kosong di dalam kristal zeolit. Sampai 60% atau lebih ruang-ruang kosong di dalam kristal zeolit diisi air. Ukuran pori yang bervariasi dari 2,3 Å pada sodalit sampai 8 Å pada fujasit dan zeolit omega, sebagai contoh, menjelaskan mengapa zeolit hanya mampu menyerap molekul-molekul tertentu.

Sifat-sifat serapan zeolit dipengaruhi oleh muatan kation-kation yang terkoordinasi pada atom oksigen kerangka. Pada zeolit terhidrasi penuh, kation-kation bersifat *mobile* dan dapat diganti dengan kation-kation yang lain. Penggantian kation dengan kation-kation lain yang berbeda ukuran dan muatan listriknya dapat mempengaruhi ukuran pori yang akhirnya mempengaruhi sifat-sifat serapannya. Perubahan ukuran pori juga mempengaruhi selektivitas zeolit. Sebagai contoh, Na-zeolit dapat menyerap molekul berukuran 4 Å, tetapi apabila Na diganti dengan kalsium sehingga menjadi Ca-zeolit dapat menyerap molekul

yang berukuran 5 Å. Sebaliknya penggantian natrium dengan ion-ion kalium dapat menyerap molekul-molekul yang lebih kecil.

Secara umum perubahan selektivitas kationik dalam zeolit tergantung pada sifat-sifat dan ukuran kation, temperatur, tekanan, konsentrasi larutan, dan struktur zeolit. Zeolit dengan perbandingan Si/Al rendah mempunyai kapasitas perubahan yang lebih tinggi daripada zeolit yang mempunyai kandungan silikon tinggi. Kation-kation yang ada dalam zeolit mempengaruhi sifat-sifat fisiknya. Jadi ukuran kerangka naik dengan naiknya jari-jari kation. Sebagai contoh, jika kation natrium diganti dengan kation litium pada zeolit A, maka ukuran sel satuan kubik turun dari 24,99 Å menjadi 24,88 Å.

Fungsi zeolit dalam katalisis didasarkan pada sejumlah karakteristik materi, seperti rasio Si/Al nya, strukturnya, kemampuan pertukaran ion, keasaman zeolit, dan kelayakan pengemban terhadap partikel logam. Naiknya perbandingan Si/Al mempunyai beberapa pengaruh, diantaranya:

1. Stabilitas termal zeolit menuju ke arah temperatur tinggi. Sebagai contoh, zeolit bersilika rendah stabil pada temperatur 800-900 K, sementara zeolit H-ZSM-5 stabil hingga 1300 K.
2. Terjadi perubahan medan elektrostatis dalam zeolit yang mempengaruhi interaksi adsorbtif dengan molekul lain. Zeolit bersilika rendah sangat hidrofilik, sementara zeolit yang bersilika tinggi lebih hidrofobik.
3. Konsentrasi kation turun karena ini adalah fungsi Al dalam zeolit. Hal ini berpengaruh terhadap interaksi spesifik kation dalam adsorpsi, pertukaran ion

dan katalisis. Afinitas menyerap air juga dipengaruhi oleh penurunan konsentrasi katalis.

4. Dengan naiknya perbandingan Si/Al, maka akan terjadi perubahan struktur dari unit bangun sekunder seperti zeolit A, X, dan Y dengan masing-masing 4, 6, dan 8 cincin unit bangun sekunder menjadi 5 cincin sebagaimana pada mordenit dan ZSM-5.

Pori pada zeolit terdiri dari kanal-kanal (channel) dan rongga-rongga yang saling berhubungan, yang memungkinkan zeolit melakukan selektivitas dalam reaksi katalitik. Terdapat tiga bentuk selektivitas dalam reaksi katalitik yang dapat dibedakan, yaitu:

1. Selektivitas reaktan. Terjadi bila hanya sebagian dari molekul reaktan yang mampu masuk ke dalam pori zeolit. Hal ini dipengaruhi faktor geometrik dan perbedaan difusivitas.
2. Selektivitas produk. Terjadi dimana hanya sebagian saja dari produk yang dihasilkan dapat keluar dari pori zeolit. Hal ini dimungkinkan bila produk terlalu besar untuk meninggalkan zeolit, sehingga mendeaktifkan katalis atau akan bereaksi lebih lanjut untuk membentuk produk yang lebih kecil sehingga dapat berdifusi meninggalkan zeolit.
3. Selektivitas keadaan transisi. Terjadi ketika keadaan transisi membutuhkan suatu ruang reaksi yang tidak dapat dicapai dalam zeolit disebabkan sterik dan keterbatasan ruang.

2.6.1. Zeolit Alam Mordenit

Zeolit alam yang digunakan dalam penelitian ini adalah zeolit alam yang berasal dari daerah Wonosari (Gunung Kidul), yang mengandung sekitar 70% senyawa mordenit. Rumus kimia mordenit adalah sebagai berikut:



Rasio Si/Al mordenit berkisar pada batasan 4,5-5,5. Kation yang dapat dipertukarkan diantaranya adalah Ca dan Na pada perbandingan yang berbeda, serta K dan Mg dalam jumlah yang lebih kecil. Diameter ke-12 kanalnya adalah sebesar 0,67 nm, dan hanya menyerap molekul yang diameternya tidak lebih besar dari 0,42 nm (Tsitsishvili, 1992). Pada tahun 1961 mordenit yang mampu menyerap molekul benzena yang lebih besar disintesis, dan mordenit dibedakan menjadi kelas dengan ukuran pori yang besar dan kecil. Namun begitu semua mordenit alam memiliki pori yang kecil (Tsitsishvili, 1992).

Senderov dkk (1967) dari hasil penelitiannya menyatakan bahwa mordenit alam dengan pori yang kecil setelah perlakuan asam akan memperoleh sifat rongga yang besar, namun didapatkan kesimpulan bahwa kanal-kanal yang terdapat di dalamnya dihambat oleh material-material tak beraturan (seperti SiO_2 , Fe_2O_3 , dan sebagainya), sehingga menghalangi kristalisasi. Porositas yang besar pada mordenit alam dinyatakan dalam bentuk hidrogen, diperoleh dengan dari hasil kalsinasi dalam bentuk amonium (dengan perlakuan selama 5 jam pada suhu 350°C dan tekanan rendah).

Mordenit dapat didealuminasi secara sempurna dengan perlakuan asam. Rasio Si/Al yang tinggi pada mordenit menyebabkan stabilitas termal yang tinggi

bagi mineral tersebut. Dehidrasi terjadi pada kisaran suhu 80-400⁰C. Dehidrasi akan sedikit mengubah struktur kerangka mordenit. Ketika terjadi dehidrasi, kation-kation bermigrasi melewati situs positif dari mordenit dan sangat mengubah daya adsorbsinya, sebagai contoh, ion-ion Na⁺, K⁺, Rb⁺, dan Cs⁺ menempati situs pada kanal yang besar dan menyumbatnya.

2.6.2. Zeolit Sintetik 4A

Berdasarkan rasio Si/Al-nya, zeolit sintesis dapat dikelompokkan menjadi 3 kelompok yang dapat dilihat pada tabel 13, sedangkan tabel 14 menampilkan klasifikasi zeolit sintesis berdasarkan jumlah *ring* dan ukuran pori. Sebagai padatan mikropori yang memiliki ukuran pori seragam, material ini dapat secara selektif mengadsorbsi atau menolak molekul berdasarkan ukuran molekulnya (Kirk dan Othmer, 1992).

Tabel 13 Pengelompokan Zeolit Sintesis Berdasarkan Rasio Si/Al-Nya

Jenis zeolit	Rasio Si/Al	Contoh	Sifat
<i>Low silica zeolite</i>	<1	Zeolit A dan X	Polar (<i>hidrofil</i>)
<i>Intermediate silica zeolite</i>	5 1,5-3	Mordenit Zeolit Y	-
<i>High Silica zeolite</i>	10-100	Zeolit Beta, ZSM-5, ZSM-11	<i>Organofilik-hidrofobik</i>

(Riberio, 1984)

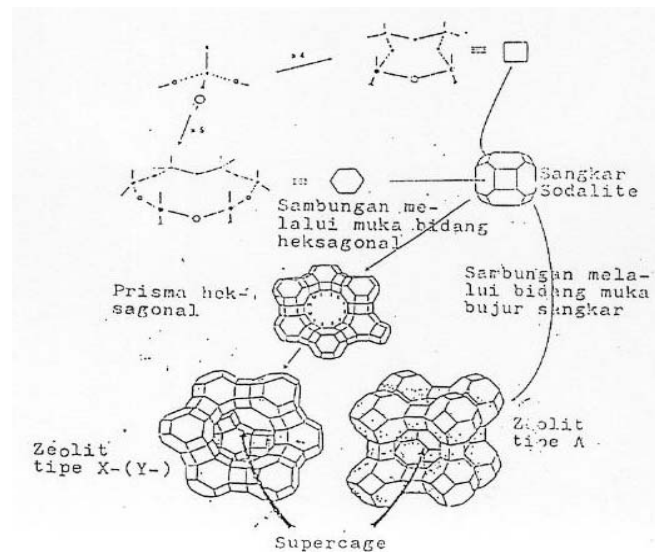
Tabel 14 Klasifikasi Zeolit Sintesis Berdasarkan Jumlah Ring Dan Ukurannya

Jenis zeolit	Jumlah <i>ring</i>	Ukuran
ZSM 5	10	0,56 nm
Zeolit Y	12	0,74 nm
<i>Potacium-A (3A)</i>	8	0,3 nm
<i>Sodium-A (4A)</i>	8	0,4 nm
<i>Calcium-A (5A)</i>	8	0,5 nm
Zeolit 13X	12	1 nm

(Riberio, 1984)

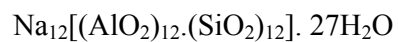
Bangun balok dasar dari zeolit ini dibentuk dari penyatuan antara unit geometri molekul AlO_4 dan SiO_4 , dikombinasikan dengan oksigen yang digunakan secara bersama-sama. Salah satu bangun dasar tersebut adalah kerangka sodalit. Material ini terdiri dari cincin segi 6 sebagai bagian dari sisi asli oktahedron, di mana di antara empat buah cincin segi 6 tersebut disisipi oleh cincin segi 4. Sehingga dalam satu molekul sodalit terdapat delapan buah cincin segi 6 dan enam buah cincin segi 4.

Zeolit A disusun dari kerangka sodalit yang bergabung membentuk sebuah cincin yang raksasa. Pusat dari susunan ini adalah kerangka besar yang dikelilingi oleh delapan buah kerangka sodalit. Kerangka besar ini mempunyai diameter 1,14 nm. Terdapat enam buah cincin terbuka segi 8, yang masing-masing berdiameter 0,42 nm. Gambaran yang jelas mengenai pembentukan struktur zeolit mulai dari unit bangun primer sampai terbentuknya struktur zeolit dapat dilihat pada gambar 6, yaitu terbentuknya struktur zeolit X-(Y-) dan zeolit A.

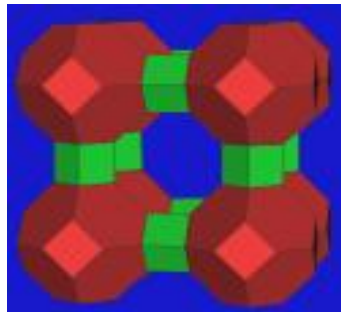


Gambar 6. Pembentukan Struktur Zeolit X-(Y-) dan Zeolit A

Zeolit jenis *low silica* atau *aluminium-rich* memiliki kandungan alumina yang hampir jenuh dalam komposisi kerangkanya. Salah satu zeolit yang akan diaplikasikan sebagai katalis pada sintesis metil ester (biodiesel) dari minyak jarak pada penelitian ini adalah zeolit 4A, yang memiliki ukuran diameter pori 4Å (<http://www.emersonprocess.com>, 2003). Rumus bangun zeolit A adalah sebagai berikut:



Material ini memiliki permukaan yang sangat selektif terhadap molekul polar seperti metanol karena alumina juga bersifat polar. Volume porinya sangat tinggi, yaitu mendekati $0,5 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$, sehingga kapasitasnya juga tinggi (Riberio, 1984). Zeolit memiliki beberapa kelebihan, yaitu: *reuseable*, *noncorrosif*, sangat porous, memiliki ukuran pori yang hampir seragam, luas area per volume (*surface area*) sangat tinggi, dan kisaran suhu operasi yang luas (-80°F sampai 200°F atau $-62,22^\circ\text{C}$ sampai $93,33^\circ\text{C}$). Luas permukaan katalis yang tinggi menjamin aktivitas yang tinggi pula.



Gambar 7. Satu Unit Sel (*Pseudo cell*) Zeolit 4A

Zeolit 4A bersifat basa dengan pH sekitar 10 (<http://www.thomasregister.com>, 2003). Katalis basa memiliki keunggulan dibandingkan dengan katalis asam dari segi kecepatan, kesempurnaan reaksi, dan

suhu operasi yang relatif rendah, sehingga meningkatkan efisiensi proses dalam hal penggunaan energi serta menurunkan biaya operasi (Swern, 1982). Selain itu katalis 4A merupakan katalis heterogen, sehingga mudah dipisahkan dari produk. Dengan demikian, padatan ini dapat digunakan sebagai katalis pada reaksi sintesis biodiesel dari minyak jarak pagar.

2.7 Kromatografi Gas

Dasar pemisahan secara kromatografi gas adalah penyebaran cuplikan diantara dua fase. Salah satu fase adalah fase diam yang permukaannya luas, dan fase yang lain ialah gas yang melewati fase diam.

Kromatografi gas adalah suatu cara untuk memisahkan senyawa atsiri dengan menelusuri arus gas melalui fase diam. Bila fase diam berupa zat padat, disebut Kromatografi Zat Padat (KGP). Ini didasarkan pada sifat penjerapan kemas-kolom untuk memisahkan cuplikan, terutama cuplikan gas. Kemas-kolom yang lazim dipakai adalah silika gel, ayakan molekul, dan arang.

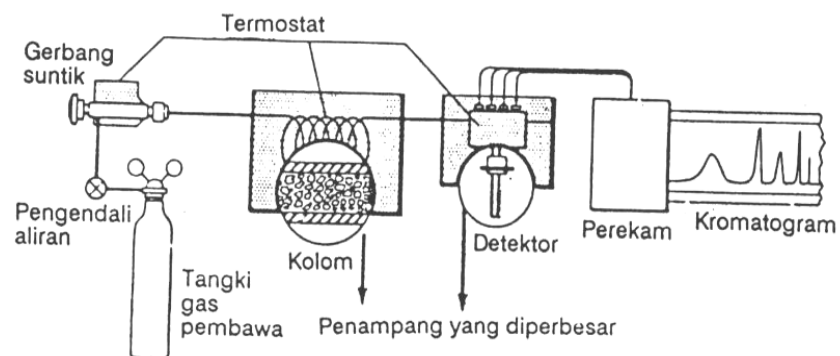
Bila fase diam berupa zat cair, cara tadi disebut Kromatografi Gas Cair (KGC). Fase cair disapukan berupa lapisan tipis pada zat padat yang lembam dan pemisahan didasarkan pada partisi cuplikan yang masuk ke dan keluar dari lapisan zat cair ini. Banyaknya macam fase cair yang dapat digunakan sampai suhu 400⁰C mengakibatkan KGC merupakan bentuk kromatografi gas yang paling serba guna dan selektif. KGC digunakan untuk menganalisis gas, zat cair, dan zat padat. Sampel akan terdistribusi di dalam pelarut tak atsiri (fase diam) yang terdapat pada zat padat dengan ukuran partikel tertentu (penyangga padat). Pelarut akan

menahan komponen secara selektif berdasarkan koefisien distribusinya sehingga terbentuk sejumlah pita yang berlainan pada gas pembawa. Pita komponen ini meninggalkan kolom bersama aliran gas pembawa dan dicatat sebagai fungsi waktu oleh detektor.

Bagian dasar suatu kromatografi gas adalah:

1. Tangki gas pembawa
2. Pengendali aliran dan pengatur tekanan
3. Gerbang suntik (lubang masuk cuplikan)
4. Termostat untuk gerbang suntik, kolom, dan detektor
5. Kolom
6. Detektor
7. Perekam

Bagian-bagian dasar kromatografi gas ditampilkan pada gambar berikut ini:



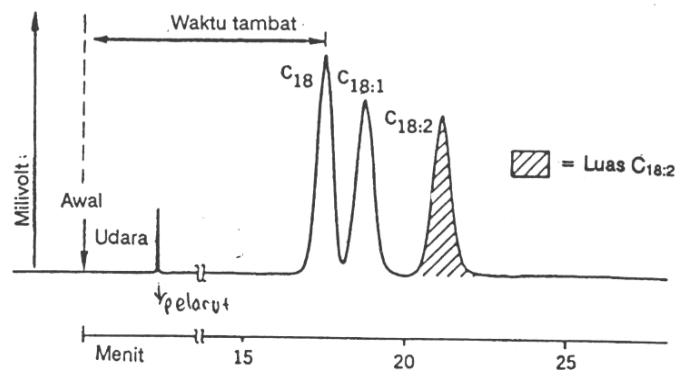
Gambar 8 Bagian Dasar Kromatografi Gas

Pada KGC, komponen yang akan dipisahkan dibawa oleh gas lembam (gas pembawa) melalui kolom. Campuran cuplikan terbagi di antara gas pembawa dan

Keuntungan cara elusi ini adalah:

1. Kolom terus menerus dipulihkan oleh fase gas yang lambat.
2. Biasanya komponen cuplikan terpindahkan secara sempurna dan hanya tercampuri oleh gas lambat, sehingga pengumpulan dan penentuan kadar menjadi mudah.
3. Waktu analisis pendek. Namun kekurangannya adalah komponen yang tertahan kuat akan bergerak sangat lambat, atau dalam beberapa kasus tidak bergerak sama sekali. Kesulitan ini dapat diatasi dengan menggunakan pemrograman suhu kolom untuk memperpendek waktu elusi. Pemrograman suhu ialah menaikkan suhu kolom selama analisis agar analisis lebih cepat dan lebih serba guna. Rekaman tertulis yang diperoleh dari analisis kromatografi disebut kromatogram. Biasanya, waktu sebagai absis dan milivolt sebagai ordinat.

Sebagai contoh diberikan kromatogram metil ester seperti tampak pada gambar berikut ini:



Gambar 9 Kromatogram Metil Ester

1. Kecepatan

Seluruh analisis ini dapat diselesaikan dalam waktu 23 menit. Penggunaan gas sebagai fase gerak mempunyai keuntungan, yaitu cepat tercapainya kesetimbangan antara fase gerak dan fase diam, dan dapat digunakan gas pembawa dengan kecepatan yang tinggi. Pemisahan yang hanya memerlukan waktu beberapa detik saja pernah dilaporkan, tetapi pada KGC waktu, analisis dalam jangka menit merupakan hal yang umum. Pemisahan pada skala preparatif, atau pemisahan cuplikan rumit yang rentangan titik didihnya lebar mungkin memerlukan waktu beberapa jam.

2. Resolusi (daya pisah)

Puncak C18, C18:1, dan C18:2 menyatakan bahwa ester metil asam stearat, oleat, dan linoleat. Pemisahan ketiga senyawa ini dengan cara lain sangat sukar atau tidak mungkin. Perbedaan titik didihnya kecil sekali, hanya dalam derajat ketidakjenuhan. Tetapi, dengan menggunakan fase cair yang selektif, KGC dapat memisahkan ketiganya, suatu hal yang tidak mungkin dilakukan dengan cara penyulingan atau cara lain.

3. Analisis Kuantitatif

Luas setiap puncak yang terbentuk berbanding lurus dengan konsentrasi puncak tersebut. Pada gambar 8, luas puncak adalah 36,7%; 33,0%; dan 30,3% (luas nisbi diukur dengan integrator cakram), sedangkan konsentrasi yang sebenarnya adalah 36,4%; 33,2%; dan 30,4% untuk ester metil asam stearat, olet, dan linolenat. Ketelitian yang dapat dicapai oleh KGC bergantung pada cara, detektor, metode integrasi, dan konsentrasi cuplikan.

4. Kepekaan

Penggunaan kromatografi gas pada analisis begitu meluas karena kepekaannya. Bentuk sel penghantar kalor yang paling sederhana dapat mendeteksi sampai 0,01 (100 bpj = bagian per juta). Detektor pengionan nyala dapat mendeteksi dengan mudah bagian per juta, detektor tangkap elektron dan detektor fosfor dapat mengukur pada skala pikogram (10⁻¹² g). Keuntungan tambahan dari kepekaan yang tinggi adalah cuplikan yang diperlukan sedikit sekali. Beberapa mikroliter saja sudah cukup untuk analisis lengkap.

5. Kesederhanaan

Kromatografi gas mudah untuk dijalankan dan mudah untuk dipahami. Penafsiran data yang diperoleh biasanya cepat, langsung, dan mudah. Bila dibandingkan dengan data yang diperoleh, harga alat ini termasuk murah.

BAB III

METODE PENELITIAN

3.1 Lokasi Penelitian

1. Laboratorium Kimia Fisik Jurusan Kimia FMIPA UNNES untuk mengaktivasi zeolit, melaksanakan reaksi esterifikasi dan transesterifikasi untuk mengkonversi minyak jarak pagar menjadi metil ester dan menghitung konversinya.
2. Laboratorium Teknologi Minyak Bumi Jurusan Teknik kimia FT UGM untuk menguji sifat fisis dan kimia biodiesel, serta menentukan jumlah senyawa dan komposisinya yang diperoleh.

3.2 Variabel Penelitian

1. Variabel bebas

Variabel bebas dalam penelitian ini adalah katalis KOH, ZA, ZA kering, Z-KOH, Z-KOH kering.

2. Variabel terikat

Variabel terikat dalam penelitian ini adalah tingkat konversi terhadap reaksi pembuatan biodiesel dari minyak jarak pagar.

3.3 Variabel kontrol

1. Reaksi Esterifikasi

Reaksi esterifikasi yang dijalankan pada suhu 60°C selama 2 jam, kecepatan pengadukan 500 rpm, jumlah katalis cair H_2SO_4 sebanyak 0,5% dari massa minyak dan perbandingan volume minyak dan metanol adalah 4:1.

2. Reaksi Transesterifikasi

Reaksi transesterifikasi dijalankan pada suhu 75°C selama 1 jam, kecepatan pengadukan 500 rpm, variasi katalis masing-masing sebanyak 1% dari massa minyak, dan perbandingan volume minyak dan metanol adalah 4:1.

3.4 Bahan

1. Pada aktivasi zeolit: zeolit alam, berupa serbuk (dari Wonosari, Gunung Kidul), zeolit 4A, berupa butiran padatan berdiameter 3 mm (dari PT. PUSRI Palembang), larutan HCl pa 6M dan larutan KOH pa 3M (dari laboratorium Kimia Fisik FMIPA UNNES).
2. Pada reaksi esterifikasi: Minyak jarak pagar (dari PT.TRACON, Jakarta Selatan), metanol teknis (dari CV. Indrasari Semarang), katalis cair H_2SO_4 pa (dari Laboratorium Kimia Fisik FMIPA UNNES).
3. Pada reaksi transesterifikasi: Minyak jarak pagar, metanol teknis, katalis KOH pa, zeolit alam, dan zeolit 4A.

4. Pada analisis konversi: air es, CH_3COONa pa, CH_3COOH anhidrat pa, aquades, NaOH pa 3 N, indikator pp, NaOH pa 1 N, HCl pa (dari laboratorium Kimia Fisik FMIPA UNNES).

3.5 Alat

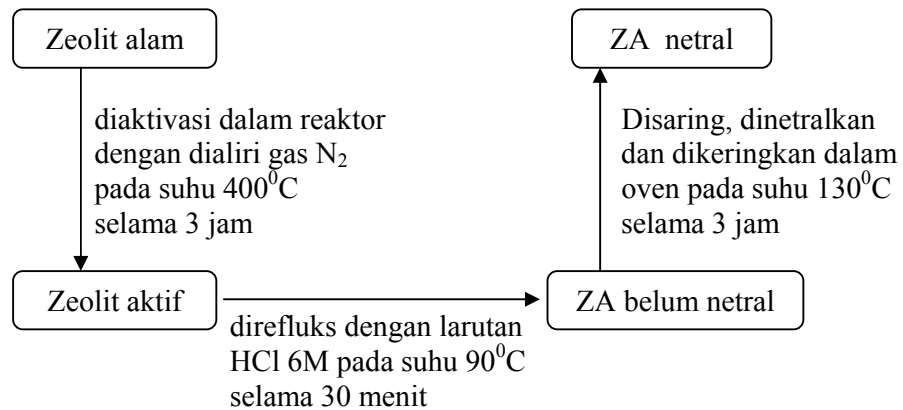
1. Aktivasi zeolit: Erlenmeyer; mixer; dan oven, dan furnace.
2. Reaksi esterifikasi: labu leher tiga, pengaduk mekanik, pendingin, *water bath*, alat pengambil hasil, erlenmeyer, powerstat, thermostat, pemanas, dan termometer.
3. Reaksi transesterifikasi: labu leher tiga, pengaduk mekanik, pendingin, *water bath*, alat pengambil hasil, erlenmeyer, powerstat, thermostat, pemanas, dan termometer.
4. Analisis konversi: erlenmeyer, pipet, gelas kimia, pendingin, buret, ball pipet, tabung reaksi, dan pemanas.
5. Uji sifat fisis dan kimia biodiesel dengan menggunakan alat :
 - a. *Viscosimeter saybolt*, untuk uji viskositas kinematik.
 - b. Alat uji *Conradson Carbon Residu*, untuk uji sisa karbon.
 - c. Alat uji cawan tertutup Pensky-Martens, untuk uji nyala (*flash point*).
 - d. Alat uji titik tuang (*pour point*).
 - e. Kolorimeter ASTM, untuk uji warna.
 - f. Alat uji *Heating Calor Value*, untuk menguji kandungan kalor.
 - g. Uji jumlah komponen hasil dan komposisinya yang terdapat pada biodiesel, dengan menggunakan alat GC.

3.6 Prosedur Penelitian

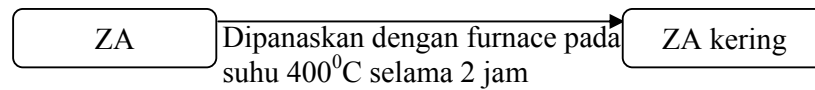
1. Aktivasi zeolit alam dengan direfluks dengan menggunakan larutan HCl 6M dan dengan pemanasan pada suhu tinggi.
2. Aktivasi zeolit 4A dengan direfluks dengan menggunakan larutan KOH 3M dan dengan pemanasan pada suhu tinggi.
3. Reaksi esterifikasi (estrans), dilaksanakan pada kondisi operasi suhu 60⁰C selama 2 jam, dengan kecepatan pengadukan 500 rpm, berat katalis H₂SO₄ sebesar 0,5% dari massa minyak, dan perbandingan volume minyak dan metanol sebesar 4:1.
4. Reaksi transesterifikasi, dilaksanakan pada kondisi operasi suhu 75⁰C selama 1 jam, dengan kecepatan pengadukan 500 rpm, perbandingan volume minyak dan metanol sebesar 4:1 serta divariasikan katalis KOH, ZA, ZA kering, Z-KOH, Z-KOH kering yang masing-masing besarnya 1% dari massa minyak.
5. Analisis kadar gliserol yang terbentuk dengan menggunakan metode acetin, yang didahului dengan uji massa jenis minyak jarak pagar, uji kadar asam lemak total, dan uji kadar asam lemak bebas.
6. Uji sifat fisis dan kimia biodiesel terhadap konversi tertinggi.
7. Uji jumlah komponen dan komposisinya yang terdapat pada senyawa hasil dengan menggunakan alat GC.

3.7 Skema Penelitian

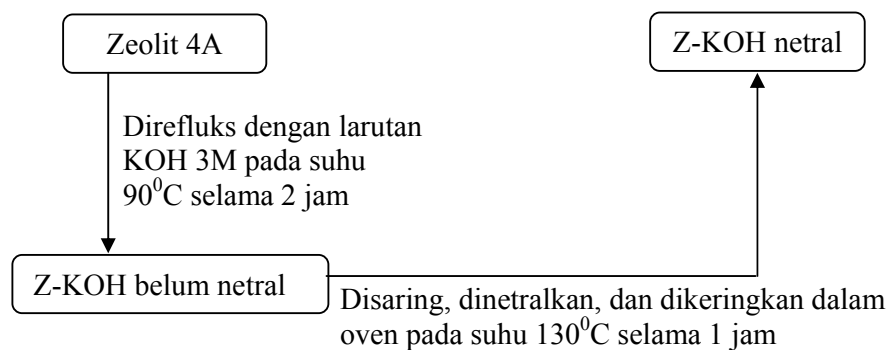
1. Aktivasi zeolit alam dengan larutan HCl 6 M menjadi ZA



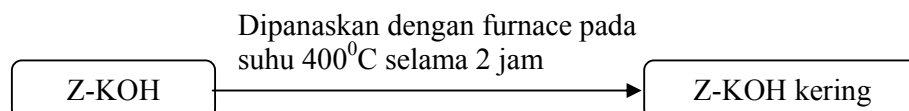
2. Aktivasi ZA dengan pemanasan pada suhu tinggi menjadi ZA kering



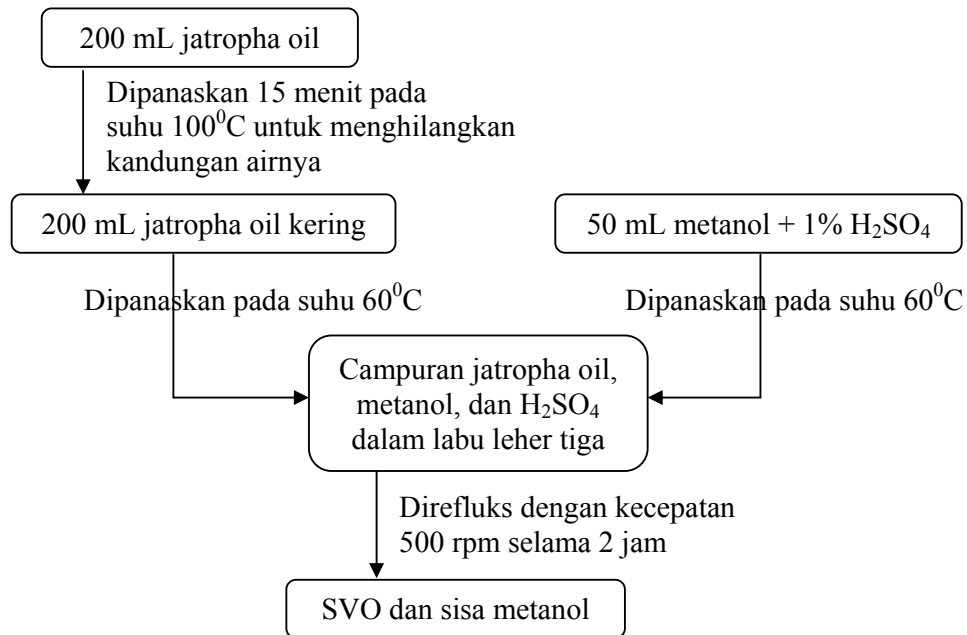
3. Aktivasi zeolit 4A dengan larutan KOH 3M menjadi Z-KOH



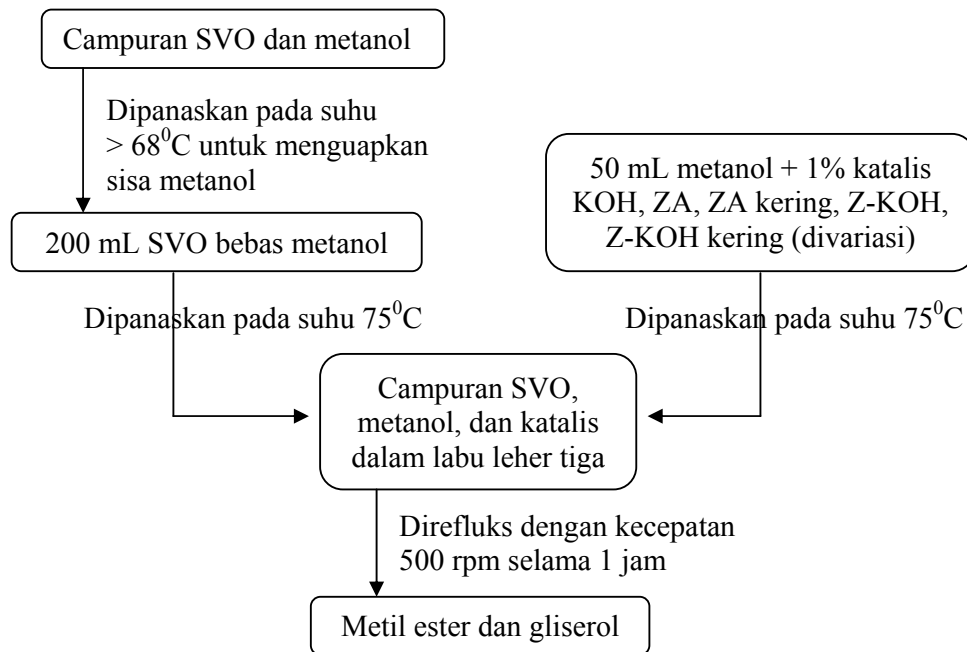
4. Aktivasi Z-KOH dengan pemanasan suhu tinggi menjadi Z-KOH kering



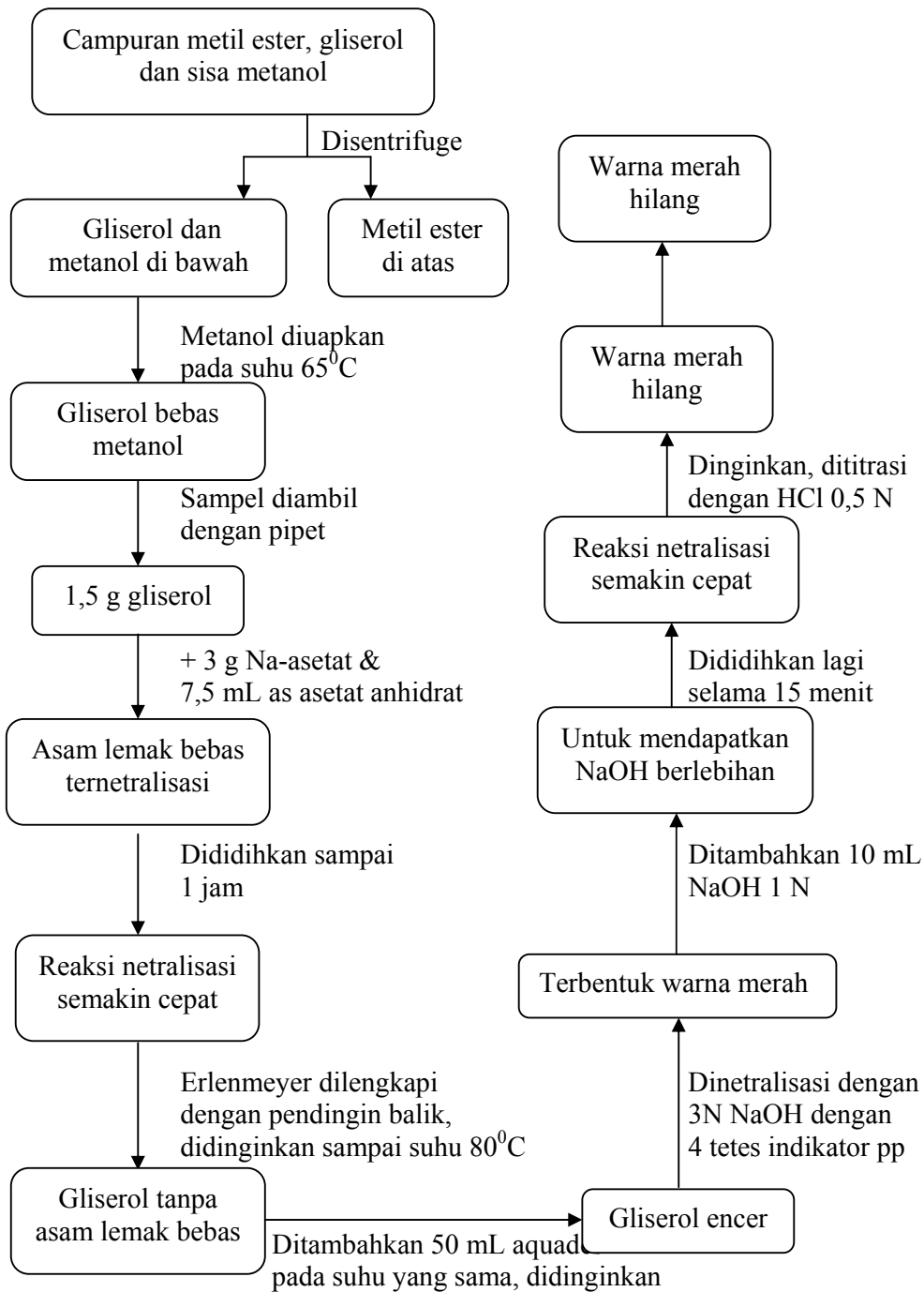
5. Reaksi Esterifikasi



6. Reaksi Transesterifikasi



7. Metode Acetin Untuk Analisis Gliserol



3.8 Prosedur Penelitian

Penelitian ini akan membandingkan jenis katalis, yaitu katalis KOH, ZA, ZA kering, Z-KOH, Z-KOH pada reaksi transesterifikasi. Untuk mengurangi kandungan asam lemak bebas dalam minyak jarak pagar, maka reaksi esterifikasi (estrans) perlu dilakukan sebagai reaksi pendahuluan dari reaksi transesterifikasi, dengan mereaksikan minyak jarak pagar mentah dan metanol dengan katalis H_2SO_4 98% untuk menghasilkan minyak jarak pagar dengan kandungan asam lemak bebas yang rendah atau disebut juga dengan *Straight Vegetable Oil* (SVO), yang selanjutnya digunakan dalam reaksi transesterifikasi.

Reaksi transesterifikasi dilakukan pada kondisi operasi yang hampir sama dengan reaksi esterifikasi (estrans), yaitu dengan mereaksikan SVO dengan metanol dan katalis KOH, ZA, ZA kering, Z-KOH, dan Z-KOH kering yang divariasikan, untuk menghasilkan metil ester dan gliserol. Metil ester tersebut akan muncul di atas gliserol. Keduanya dapat dipisahkan dengan menggunakan pipet mikro ataupun dengan corong pisah. Warna gliserol adalah coklat tua, sedangkan warna metil ester lebih terang. Sisa metanol dapat dihilangkan dengan pemanasan sampai pada titik didihnya ($68^{\circ}C$).

Hasil terbaik dari variasi katalis dapat diketahui baik secara kualitatif, yaitu dengan pengamatan terhadap terbentuknya gliserol yang berwarna coklat tua dan mengendap di dasar labu serta metil ester yang berwarna terang di bagian atasnya, maupun secara kuantitatif, yaitu dengan perhitungan konversi yang memberikan hasil yang paling besar. Hasil terbaik ini kemudian dianalisis sifat-sifat fisiknya.

1. Aktivasi zeolit alam dengan larutan HCl 6M menjadi ZA
 - a. Zeolit alam diaktivasi dalam reaktor dengan dialiri gas N₂ pada suhu 400⁰C selama 3 jam, sehingga disebut dengan zeolit aktif.
 - b. Zeolit aktif direfluks dengan larutan HCl 6M pada suhu 90⁰C selama 30 menit.
 - c. Dilanjutkan dengan penyaringan, penetralan, dan penyaringan dalam oven pada suhu 130⁰C selama 3 jam, sehingga disebut dengan ZA.

2. Aktivasi ZA dengan pemanasan pada suhu tinggi menjadi ZA kering
Yaitu dengan memanaskan ZA di dalam furnace pada suhu 400⁰C selama 2 jam, menjadi ZA kering.

3. Aktivasi zeolit 4A dengan larutan KOH 3M menjadi Z-KOH
 - a. Zeolit 4A direfluks dengan larutan KOH 3 M pada suhu 90⁰C selama 2 jam.
 - b. Berikutnya adalah proses penyaringan, penetralan, dan pengeringan dalam oven pada suhu 130⁰C selama 1 jam, yang kemudian disebut Z-KOH.

4. Aktivasi Z-KOH dengan pemanasan pada suhu tinggi menjadi Z-KOH kering
Yaitu dengan memanaskan Z-KOH di dalam furnace pada suhu 400⁰C selama 2 jam, menjadi Z-KOH kering.

5. Reaksi esterifikasi (estrans)

- a. 200 mL jatropha oil dipanaskan hingga suhu 60°C . Dalam tempat terpisah, dicampur 50 mL metanol dan 1% H_2SO_4 dari massa minyak, kemudian dipanaskan pada suhu yang sama.
- b. Setelah mencapai suhu yang sama keduanya dicampur dalam labu leher tiga, kemudian direfluks dengan kecepatan pengadukan 500 rpm selama 2 jam untuk menghasilkan SVO.

6. Reaksi transesterifikasi

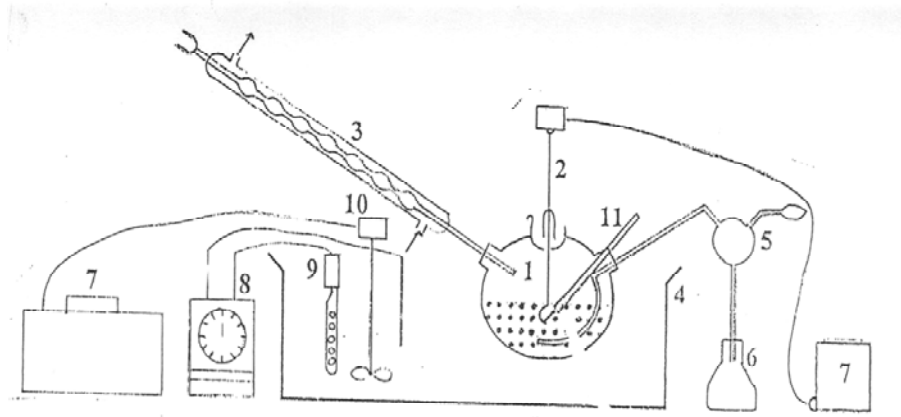
- a. 200 mL SVO dipanaskan pada suhu $> 65^{\circ}\text{C}$ untuk menghilangkan metanol yang tersisa. Kemudian suhu dinaikkan menjadi 75°C . Dalam tempat terpisah dicampur 50 mL metanol dan 1% katalis dari massa minyak yang divariasi, kemudian dipanaskan pada suhu yang sama.
- b. Setelah mencapai suhu yang sama, keduanya dicampur dalam labu leher tiga, dan direfluks dengan kecepatan pengadukan 500 rpm selama 1 jam untuk menghasilkan metil ester dan gliserol.

7. Metode Analisis Gliserol

- a. Produk direndam dengan cepat (campuran metil ester, gliserol, dan sisa metanol) dalam air es, untuk menghentikan reaksi transesterifikasi.
- b. Campuran disentrifuge untuk memisahkan biodiesel dengan gliserol dan metanol, sehingga didapat biodiesel di lapisan atas serta gliserol dan metanol di lapisan bawah.

- c. Gliserol dan metanol dipisahkan dengan cara pemanasan sampai suhu 68°C untuk menguapkan sisa metanol, sehingga didapat gliserol bebas metanol.
- d. Diambil 1,5 gram gliserol, ditempatkan pada Erlenmeyer.
- e. Ditambahkan ke dalamnya 3 gram Natrium acetat dan 7,5 mL asam asetat anhidrat.
- f. Campuran kemudian dididihkan selama 1 jam.
- g. Erlenmeyer dilengkapi dengan pendingin balik. Campuran didinginkan sampai suhu 80°C , lalu tambahkan dengan 50 mL akuades pada suhu yang sama.
- h. Campuran dinetralisasikan dengan basa NaOH 3N dengan menggunakan 4 tetes indikator pp sampai terbentuk warna merah muda.
- i. Ditambahkan dengan 10 mL NaOH 1 N, untuk memperoleh NaOH berlebihan.
- j. Campuran kemudian dididihkan lagi selama 15 menit, setelah itu campuran dibiarkan.
- k. Setelah dingin, campuran dititrasi dengan HCl standar sampai warna merah muda hilang. Langkah ini juga dilakukan untuk analisis blanko.

Gambar 10 berikut menampilkan perangkat alat untuk mengkonversi minyak biji jarak menjadi biodiesel.



Gambar 10 Rangkaian Alat Untuk Menghasilkan Biodiesel

Keterangan:

- | | | |
|---------------------|---------------------|----------------|
| 1. Labu leher tiga | 5. Pengambil produk | 9. Pemanas |
| 2. Pengaduk merkuri | 6. Erlenmeyer | 10. Pengaduk |
| 3. Pendingin | 7. Powerstat | 11. Termometer |
| 4. water bath | 8. Thermostat | |

3.9 Metode Analisis Data

Gliserin yang dihasilkan dihitung dengan menggunakan rumus berikut:

$$W = \frac{W_1}{W_2} \frac{W_3}{W_4} (V_b - V_c) N_0$$

Dengan :

W = Gliserol yang terbentuk, mg

W₁ = Berat campuran minyak dan metanol, g

W₂ = Berat sampel yang diambil, g

W₃ = Berat lapisan gliserol, g

W₄ = Berat lapisan gliserol yang dianalisis, g

V_b = Volume HCl untuk titrasi blanko, mL

V_c = Volume HCl untuk titrasi sampel yang dianalisis, mL

N_0 = Normalitas HCl yang digunakan untuk titrasi, N

Konversi dihitung dengan menggunakan rumus sebagai berikut:

$$X = \frac{W}{(A_2 - A_1) (V_m \cdot \rho_m)}$$

Dengan:

X = Konversi gliserida, bagian

A_1 = Asam lemak bebas, mg/kg minyak

A_2 = Asam lemak total, mg/kg minyak

V_m = Volume minyak untuk proses, mL

ρ_m = Massa jenis minyak, g/mL

(Kusmiyati, 1995)

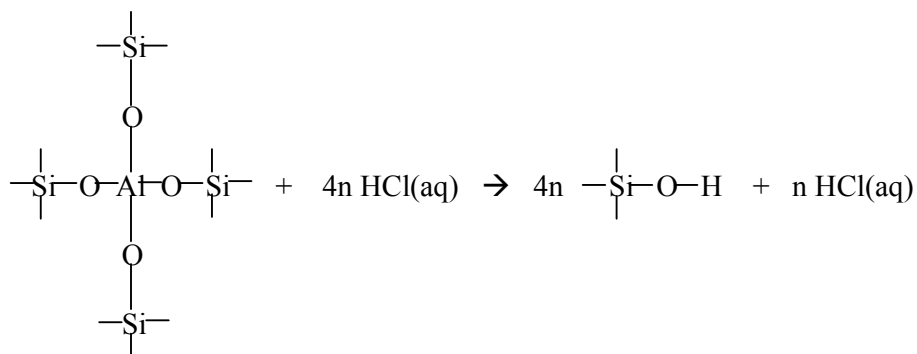
BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Aktivasi Zeolit Alam Dengan Larutan HCl 6M

Perlakuan asam terhadap zeolit bertujuan untuk meningkatkan rasio Si/Al yang terkandung di dalamnya. Rasio Si/Al pada masing-masing sampel mempunyai kecenderungan meningkat setelah mengalami perlakuan asam dan kenaikan tersebut relatif mencapai kondisi maksimal. Dengan meningkatnya rasio Si/Al, maka meningkat pula tingkat keasaman sampel katalis. Peningkatan keasaman tersebut mencapai keadaan maksimal pada rasio Si/Al kurang lebih 8,25, sehingga peningkatan rasio Si/Al lebih lanjut relatif tidak merubah keasaman sampel katalis (Handoko, 2002).

Modifikasi zeolit alam melalui pengasaman menyebabkan terjadinya dealuminasi. Dealuminasi terjadi terutama pada proses refluks dengan larutan HCl 6M, sehingga Al dalam kerangka terekstrak. Karena perendaman zeolit dalam larutan HCl yang relatif pekat dan cukup lama, maka sejumlah Al dalam kerangka (*framework*) berubah menjadi aluminium di luar kerangka, sehingga rasio Si/Al menjadi meningkat. Proses pelepasan Al dalam kerangka menjadi Al di luar kerangka ditunjukkan oleh persamaan berikut ini:



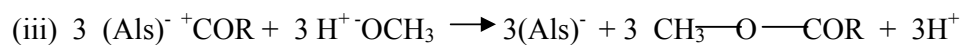
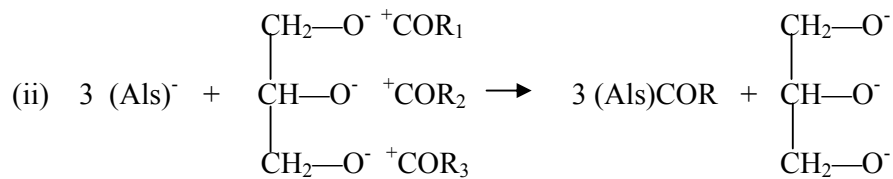
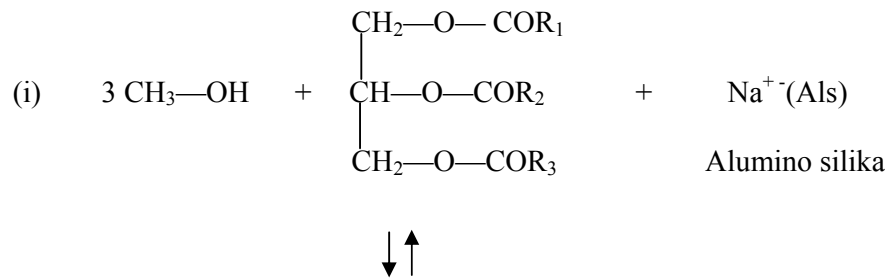
Zeolit alam yang dimodifikasi dengan perlakuan asam mengalami peningkatan yang sangat berarti terhadap frekuensi jari-jari pori pada daerah mikropori, sehingga terjadi peningkatan luas permukaan spesifik yang relatif besar. Perlakuan ini menyebabkan pori-pori zeolit menjadi lebih terbuka yang disebabkan karena melarutnya senyawa-senyawa pengotor yang menutupi pori-pori sampel zeolit.

4.2 Aktivasi Zeolit Alam dan Zeolit 4A Dengan Pemanasan Pada Suhu Tinggi

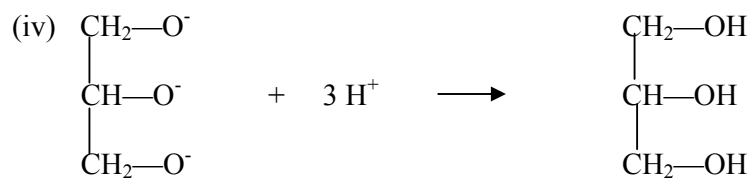
Proses ini bertujuan untuk meningkatkan sifat-sifat khusus zeolit dengan cara menghilangkan unsur-unsur pengotor dan menguapkan air yang terperangkap dalam pori kristal zeolit. Yaitu dengan pemanasan pada suhu 200-400⁰C selama 2-3 jam. Selain itu proses ini juga bertujuan untuk merenggangkan ruang antar pori sehingga gas dapat menembus pori-pori yang kecil dan mendesak kotoran-kotoran tersebut untuk keluar dari pori. Pemakaian gas N₂ dimaksudkan untuk membawa kotoran yang ada pada permukaan zeolit dan kotoran-kotoran yang menyumbat pori zeolit menuju ke luar pori.

4.3 Aktivasi zeolit 4A dengan larutan KOH 3M

Proses refluks dengan menggunakan larutan basa KOH 3N akan menyebabkan menempelnya ion K⁺ terhadap zeolit 4A, yang kemudian digunakan untuk mengkatalisis reaksi transesterifikasi. Berikut adalah mekanisme reaksinya:



metil ester



gliserol

Mula-mula tiga buah molekul alumino silika melepas ion Na^+ , lalu menyerang gugus positif dari trigliserida (COR^+) dan meninggalkan gugus negatif trigliserida. Metanol terionisasi menjadi H^+ dan CH_3O^- . Tiga buah nukleofil CH_3O^- berikatan dengan gugus positif dari trigliserida yang berikatan dengan alumino silika membentuk senyawa metil ester (CH_3OCOR). Sedangkan tiga buah ion H^+ berikatan dengan gugus negatif dari trigliserida membentuk senyawa gliserol, yang merupakan produk samping dari reaksi transesterifikasi. $\text{R}_1\text{-R}_3$ adalah asam lemak jenuh dan tak jenuh dari rantai karbon.

Zeolit 4A ini merupakan zeolit sintetik yang sudah aktif dan bersifat basa. Aktivasi dengan larutan basa KOH 3M sebenarnya bertujuan untuk meningkatkan aktivitasnya. Namun demikian, hal ini justru akan menambah pengotor bagi zeolit 4A dan sekaligus dapat mengurangi keaktifannya. Seperti yang dikemukakan oleh Boudart (1987) mengenai hasil penelitiannya bahwa ternyata secara umum kation-kation monovalen dalam zeolit bersifat sebagai pengotor dan dapat mendeaktivasi sampel katalis, sedangkan kation trivalen dan polivalen dapat menambah keaktifan sampel katalis.

Kegagalan zeolit alam maupun zeolit 4A, baik yang telah diaktivasi dengan larutan HCl dan KOH maupun yang dipanaskan, dalam mengkatalisis reaksi transesterifikasi, disebabkan volume pori kedua katalis tersebut. Zeolit alam tidak memberi kemungkinan bagi semua molekul reaktan trigliserida yang berukuran besar serta molekul metanol untuk dapat memasukinya, melainkan hanya sebagian molekul saja yang dapat masuk. Hal ini disebabkan oleh tidak meratanya ukuran pori zeolit alam. Untuk pori yang besar memberikan ruang yang cukup bagi kedua reaktan untuk saling bereaksi, namun tidak demikian bagi ukuran pori yang kecil.

Seperti yang telah dijelaskan di muka bahwa zeolit alam mordenit memiliki pori yang kecil, dan hanya mampu menyerap molekul yang diameternya tidak lebih besar dari 0,42 nm (Tsitsishvili, 1992). Terdapat pula kemungkinan adanya material-material tak beraturan (seperti SiO_2 , Fe_2O_3 , dan sebagainya), yang menghambat kanal-kanal zeolit mordenit, sehingga menghambat pula

kristalisasinya, seperti yang dikemukakan oleh Senderov dkk (1967). Hal ini turut memberikan kemungkinan kegagalan zeolit mordenit sebagai katalis.

Pada zeolit 4A, kemungkinan sama sekali tidak memberikan ruang yang cukup bagi molekul-molekul reaktan untuk dapat saling bertemu karena ukuran porinya yang terlalu kecil, yang hanya berdiameter 4Å . Sebagai perbandingan, berikut diberikan ukuran molekul asam asetat yang merupakan salah satu jenis asam karboksilat yang berukuran jauh lebih kecil dibandingkan ukuran trigliserida yang berukuran molekul besar.

$$V_m = \frac{57,41 \text{ cm}^3}{\text{mol}} = \frac{57,41 \text{ cm}^3}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ molekul}} = 9,5 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3/\text{molekul}$$

$$\text{penampang lintang} = \text{luas lingkaran} = \pi r^2$$

$$\text{jika dianggap bola } V = 4 \pi r^3$$

$$9,5 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3/\text{molekul} = 4 \pi r^3$$

$$r = 1,9629 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

$$d = 3,9258 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

Keterangan :

V_m = Volume molekul

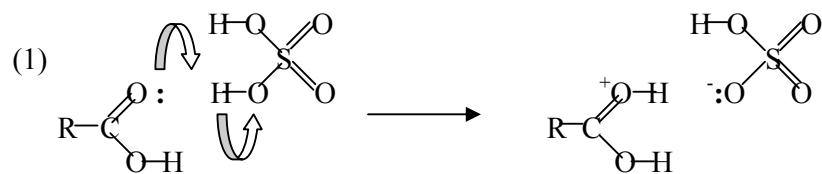
(Sumber : Atkins, 1999)

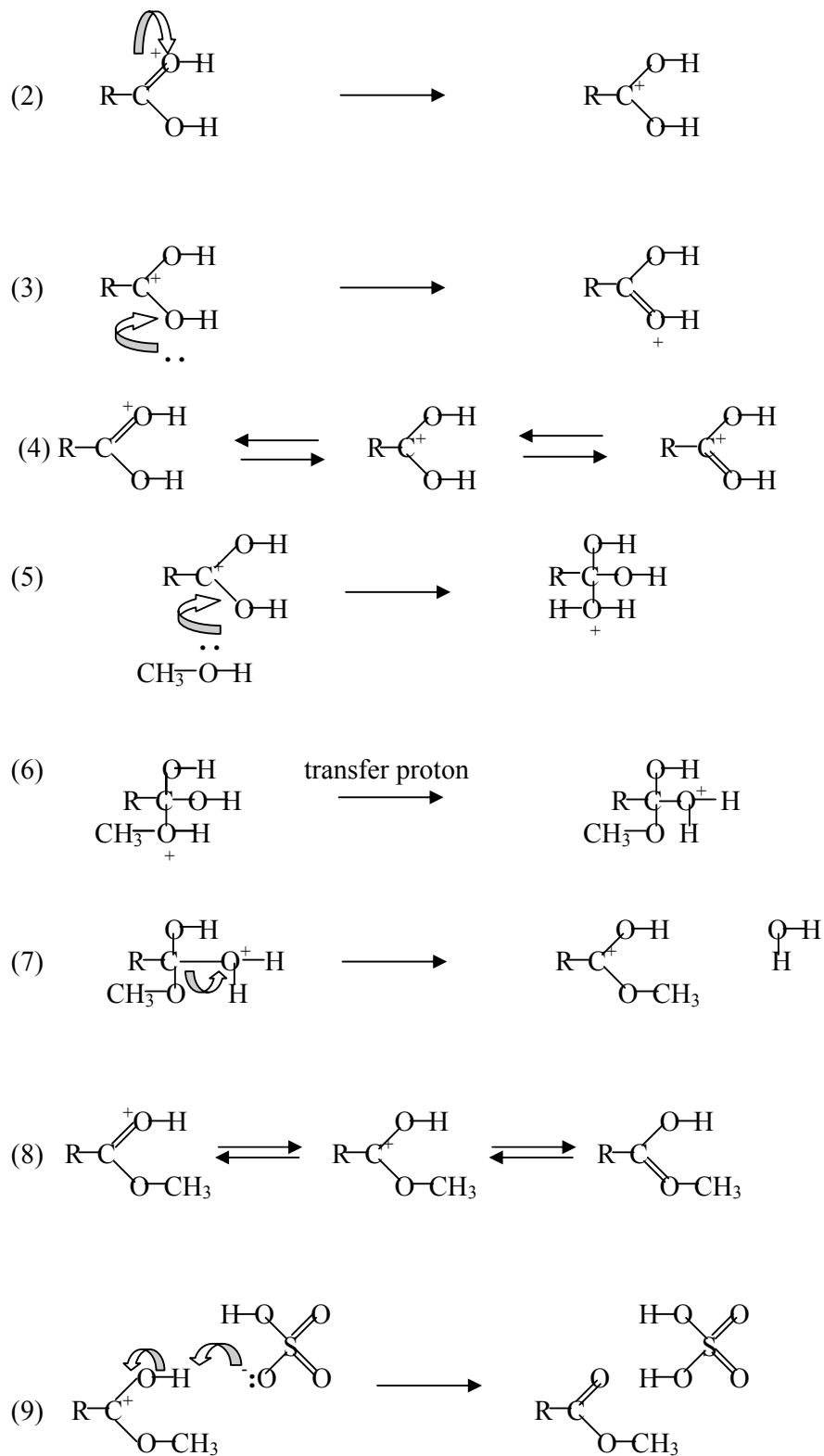
Dari perhitungan tersebut di dapat hasil bahwa diameter asam asetat adalah sebesar $3,9258 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$, yang sedikit lebih kecil dari ukuran diameter pori katalis zeolit 4A, yaitu $4 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ atau $4 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$. Tentunya molekul trigliserida

yang berukuran jauh lebih besar tidak dapat memasuki pori zeolit 4A, sehingga tidak mampu untuk mengkatalisis reaksi transesterifikasi.

4.4 Mekanisme Reaksi Esterifikasi Dengan Katalis H_2SO_4

Reaksi esterifikasi adalah reaksi yang dikatalisis asam dan prosesnya berjalan lambat dengan ketiadaan asam kuat seperti asam sulfat, asam fosfat, asam sulfonat, maupun asam klorida. Reaksi esterifikasi merupakan reaksi pendahuluan dari reaksi transesterifikasi, yang bertujuan untuk menurunkan kadar asam lemak bebasnya. Minyak jarak pagar yang digunakan dalam penelitian ini mempunyai harga bilangan asam yang tinggi, yaitu 29,86 mg KOH/ gr minyak, sehingga perlu dilakukan perlakuan awal untuk menurunkan kandungan asam lemak bebas tersebut menjadi SVO melalui reaksi esterifikasi. Karena sebagaimana diketahui bahwa asam lemak bebas yang tinggi jika bertemu dengan KOH akan bereaksi membentuk sabun, sehingga akan menghambat pembentukan produk. Pada reaksi ini minyak terlebih dahulu diesterifikasi untuk mereaksikan asam lemak bebasnya. Proses esterifikasi dilakukan dengan mereaksikan minyak dan metanol dan dikatalisis oleh asam kuat H_2SO_4 98%. Proses esterifikasi kemudian dilanjutkan dengan proses transesterifikasi dengan mereaksikan SVO dan metanol dengan KOH sebagai katalisnya. Berikut ini adalah mekanisme reaksinya:





Mekanisme tersebut dapat dijelaskan sebagai berikut:

Pada mekanisme (1) asam karboksilat mengambil proton (ion Hidrogen) dari asam sulfat. Proton kemudian diikat oleh salah satu pasangan elektron bebas milik oksigen yang berikatan ganda dengan atom karbon. Transfer proton kepada atom oksigen memberinya muatan positif. Muatan positif dilokalisasi oleh sejumlah kepositifan atom karbon. Dengan kata lain pasangan elektron bergerak menuju bentuk seperti pada mekanisme (2). Atau juga dapat digambarkan perpindahan pasangan elektron membentuk struktur seperti pada mekanisme (3).

Pada mekanisme (4) tanda panah ganda menunjukkan bahwa masing-masing struktur memberikan kontribusi yang cukup kepada struktur ionik yang sebenarnya. Beberapa struktur tersebut dikenal dengan nama struktur resonansi atau bentuk *canonical*. Akan terbentuk beberapa tingkatan muatan positif pada kedua atom oksigen dan juga pada atom karbon. Masing-masing ikatan diantara atom karbon dan kedua atom oksigen akan sama, yaitu diantara ikatan tunggal dan ganda. Mekanisme ke (5) menunjukkan muatan positif atom karbon diserang oleh pasangan elektron bebas atom oksigen pada molekul metanol.

Pada mekanisme (6) ion Hidrogen berpindah dari atom oksigen dasar ke atom oksigen yang lain. Ia segera ditangkap oleh substansi yang lain dalam senyawa (sebagai contoh, dengan mengikatkan kepada pasangan elektron bebas milik molekul metanol yang tidak bereaksi) dan kemudian dibuang kembali ke salah satu oksigen-oksigen lebih atau kurang secara acak.

Senyawa air lepas dari ion pada mekanisme (7). Pada struktur ion terakhir ini, muatan positif didelokalisasi secara keseluruhan, dan muatan ada pada kedua

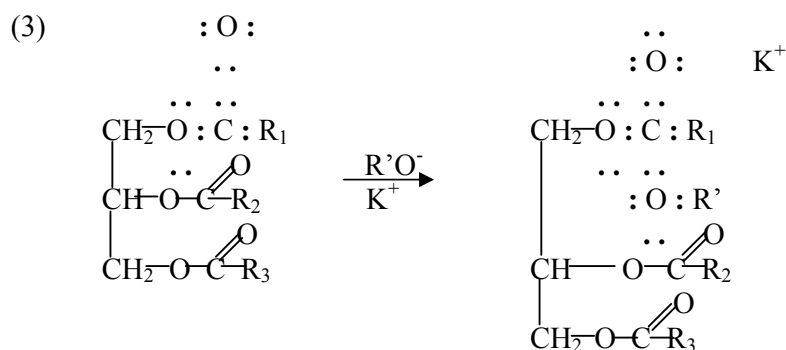
atom-atom oksigen. Hal tersebut akan menjadi lebih mudah jika diasumsikan bahwa yang bermuatan positif adalah atom karbon. Pada mekanisme (9) ion hidrogen berpindah dari atom Oksigen menuju ion Hidrogen Sulfat (asam sulfat) melalui sebuah reaksi, yang terbentuk kembali seperti pada langkah awal.

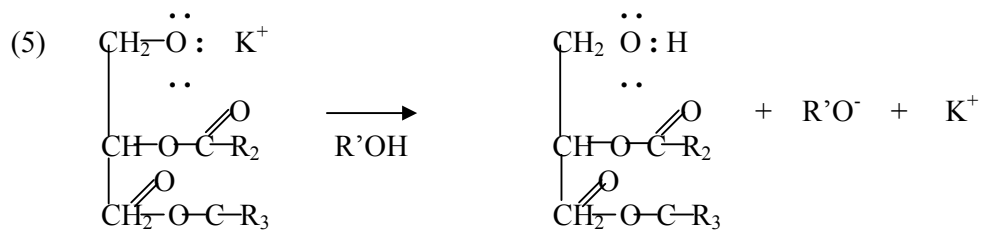
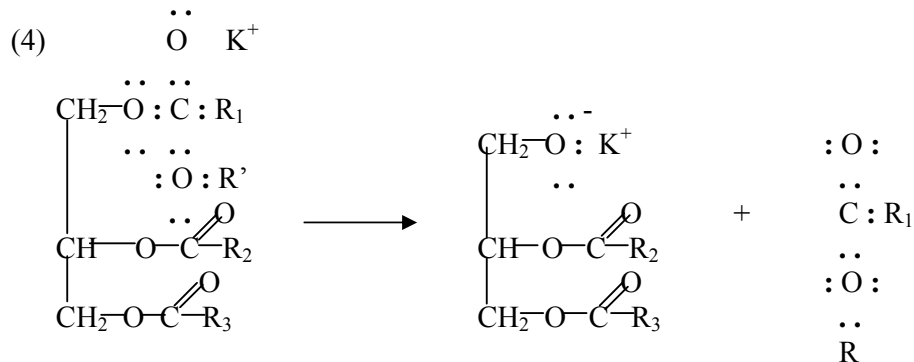
4.5 Mekanisme Reaksi Transesterifikasi Dengan Katalis KOH

Reaksi metanolisis minyak biji jarak pagar dengan menggunakan katalis KOH dapat diuraikan menjadi tiga langkah, yaitu sebagai berikut:

- 1). Kalium Hidroksida dengan metanol membentuk metanolat dari air
- 2). Metanolat terurai menjadi ion alkoholat yang aktif dan ion K^+
- 3). Ion alkoholat yang aktif dan trigliserida bergabung membentuk ester baru dan alkohol baru.

Mekanisme reaksi alkoholisis dengan katalisator Kalium Hidroksida dapat dijelaskan sebagai berikut:



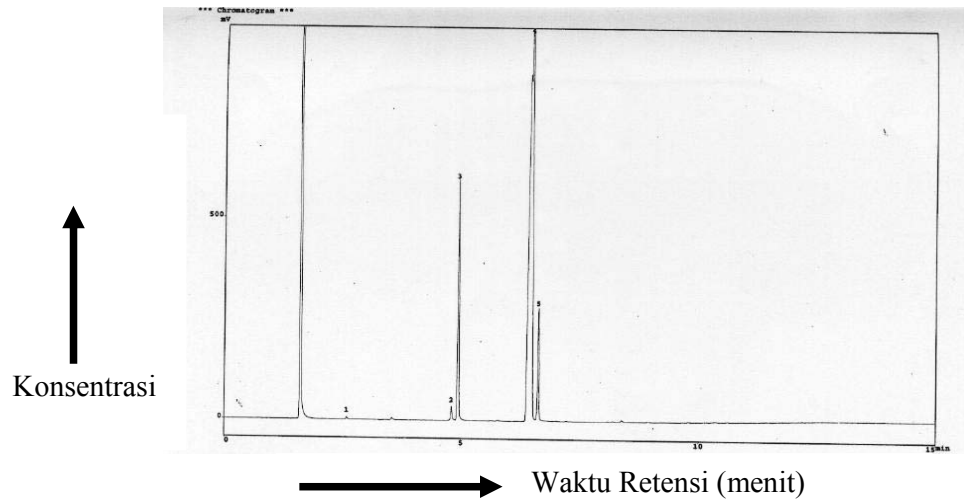


(Sofiyah, 1995)

Langkah selanjutnya terjadi pada gugus R_2COO^- dan R_3COO^- , sehingga hasil reaksi berupa gliserol dan $\text{R}_1\text{COOR}'$, $\text{R}_2\text{COOR}'$, serta $\text{R}_3\text{COOR}'$

4.6 Hasil Uji GC

Perbandingan pemakaian katalis KOH, zeolit alam, dan zeolit 4A memberikan hasil terbaik dengan pemakaian KOH sebagai katalis. Hal ini dapat dilihat secara fisik dengan terbentuknya gliserol pada akhir reaksi, yang kemudian dihitung konversinya. Hasil reaksi tersebut diujikan dengan menggunakan alat GC untuk mengetahui jumlah senyawa dan komposisinya yang terdapat pada hasil reaksi. Hasil analisis dengan kromatografi gas (GC) dari metil ester minyak jarak pagar ini ditunjukkan oleh gambar 11 dan analisisnya pada tabel 15.



Gambar 11 Kromatogram Metil Ester Minyak Jarak Pagar

Tabel 15 Analisis Kromatografi GC Metil Ester

No	Time	Area	Height	Conc
1	2.597	9155	6016	0.1278
2	4.792	65880	34149	0.9194
3	4.934	1117701	598747	15.5982
4	6.475	5459180	1059823	76.1861
5	6.620	513670	280034	7.1683
		7165586	1978768	100.000

Pemeriksaan dengan menggunakan alat GC ini dilakukan dengan menggunakan jenis detektor FID, jenis kolom yang digunakan adalah HP5, suhu detektor 300⁰C, suhu injektor 290⁰C, gas pembawanya adalah Helium, serta jumlah sampel yang diinjeksikan sebanyak 0,5 mikro liter.

Kromatogram tersebut berisi 5 buah puncak, yang berarti di dalam hasil reaksi transesterifikasi minyak jarak pagar dalam penelitian ini mengandung 5 buah senyawa. Berdasarkan hasil tersebut dapat diambil kesimpulan bahwa kemungkinan senyawa pada puncak ke empat pada waktu retensi 6,475 menit dan konsentrasinya sebesar 76,1861% adalah metil ester, yang merupakan hasil utama dari reaksi transesterifikasi. Kemudian puncak ketiga dengan waktu retensi 4,934

menit dan konsentrasinya sebesar 15,5982% kemungkinan adalah gliserol yang merupakan produk samping reaksi transesterifikasi. Besarnya konsentrasi gliserol kemungkinan disebabkan oleh kekurangtelitian peneliti dalam memisahkan produk, sehingga gliserol masih ikut tercampur dengan metil ester.

Puncak kelima dengan waktu retensi 6,620 dan konsentrasinya sebesar 7,1683% kemungkinan adalah sisa metanol yang tidak ikut bereaksi, karena dalam penelitian ini digunakan metanol berlebih untuk mendorong reaksi ke arah kanan. Dan puncak pertama dan kedua dengan waktu retensi 2,597 menit dan 4,792 menit serta konsentrasinya yang kecil yaitu 0,1278% dan 0,9194% kemungkinan adalah pengotor-pengotor, yang dapat berupa sisa trigliserida yang tidak ikut bereaksi maupun sisa asam lemak bebas.

4.7 Sifat-Sifat Fisis Metil Ester

Hasil reaksi transesterifikasi yang terbaik, yaitu yang menggunakan katalis KOH diujikan sifat-sifat fisisnya untuk dibandingkan dengan standar sifat fisis biodiesel. Tabel 16 berikut menunjukkan hasil uji tersebut:

Tabel 16 Sifat-Sifat Fisis Metil Ester dari Minyak Jarak Pagar

No	Jenis pemeriksaan	Hasil pemeriksaan	Metode pemeriksaan
1	<i>Specific gravity at 60/60</i> ⁰ F	0,8963	ASRM D 1298
2	<i>Flash point P.M.c.c.</i> , ⁰ F	115	ASTM D 93
3	<i>Viscosity kinematic at 40</i> ⁰ C, cSt	11,44	ASTM D 445
4	<i>Conradson Carbon residue</i> , % wt	1,114	ASTM D 189
5	<i>Pour point</i> , ⁰ C	2	ASTM D 97
6	<i>Colour</i> ASTM	L 1,5	ASTM D 1500
7	<i>Gross heating value</i> , BTU/kb	19283	-

Hasil uji tersebut dapat dijelaskan sebagai berikut:

1. *Spesific Gravity*

Gravitasi spesifik ini diukur pada suhu 60⁰F dengan menggunakan metode pemeriksaan ASTM D 1298 dan memberikan hasil 0,8963 gr/cm³. Hal ini memenuhi syarat mutu biodiesel yang memberikan rentang spesifik gravitasi sebesar 0,86-0,9 gr/cm³ dengan menggunakan metode pemeriksaan yang sama, namun diukur pada suhu 15⁰C.

2. *Flash Point*

Titik nyala atau *flash point* diukur dengan metode analisa ASTM D 93 memberikan hasil 115⁰F atau 31,88⁰C. Hal ini belum memenuhi standar titik nyala biodiesel yang mensyaratkan pada suhu minimal 100⁰C. Titik nyala yang terlalu rendah akan mengakibatkan bahan bakar mudah terbakar pada suhu yang rendah, sehingga membahayakan proses penyimpanan. Titik nyala yang rendah kemungkinan disebabkan oleh masih adanya kandungan metanol yang bersifat volatil dan bertitik didih rendah di dalam metil ester, sehingga metanol seharusnya diuapkan terlebih dahulu dengan cara pemanasan sampai mencapai titik didihnya.

3. *Viscosity kinematic*

Viskositas kinematik diukur dengan metode analisa ASTM D 445 memberikan hasil 11,44 cSt. Hal ini belum memenuhi standar sifat fisis biodiesel yang mensyaratkan viskositas biodiesel sebesar 1,9-6,0 cSt pada suhu yang sama. Ini menunjukkan bahwa metil ester yang dihasilkan masih terlalu kental untuk dapat menggantikan minyak solar, yang dimungkinkan karena masih panjangnya rantai karbon metil ester.

4. *Conradson Carbon Residue*

Sisa karbon diukur dengan metode analisa ASTM D 189 dan memberikan hasil sebesar 1,114%. Sisa karbon yang masih tinggi ini juga belum memenuhi standar mutu sifat biodiesel yang mensyaratkan sisa karbon sebesar 0,05% max wt, namun dengan menggunakan metode analisa yang berbeda yaitu D 4530. Kandungan sisa karbon yang tinggi akan merugikan jika diaplikasikan pada mesin karena akan menghambat pengoperasian mesin dan merusak semua bagian pada pipa injeksi bahan bakar.

5. *Pour Point*

Titik tuang diukur dengan metode analisa D 97, dan memberikan hasil 2 °C atau 35,6°F. Hal ini belum memenuhi standar mutu sifat fisis biodiesel yang mensyaratkan titik tuang sebesar 28°F max. Titik tuang terlalu tinggi akan menghambat penyalaan bahan bakar.

6. *Colour*

Tingkat kepekatan warna diukur dengan metode analisa ASTM D 1500 dan memberikan hasil berupa L 1,5. Namun belum ada standar baku untuk syarat kepekatan warna tersebut.

7. *Gross heating value*

Nilai kalor metil ester ini sebesar 19283 BTU/kb. Hal ini telah memenuhi standar sifat fisis biodiesel yang mensyaratkan nilai kalor sebesar 16,65 BTU/lb min. Dengan nilai kalor yang cukup besar ini diharapkan metil ester tersebut dapat digunakan sebagai bahan bakar pengganti minyak diesel.

BAB V

KESIMPULAN

5.1 Simpulan

Dari hasil penelitian ini dapat diambil kesimpulan sebagai berikut:

1. Katalis KOH memberikan hasil terbaik sebagai katalis pada reaksi transesterifikasi minyak jarak pagar menjadi metil ester dibanding dengan ZA, ZA kering, Z-KOH, dan Z-KOH kering.
2. Uji sifat-sifat fisis metil ester memberikan hasil belum semua memenuhi mutu sifat fisis biodiesel yang disyaratkan, yaitu sebagai berikut :

<i>Specific gravity at 60⁰F</i>	0,8963 ⁰ F
<i>Flash point</i>	115 ⁰ F
<i>Viscosity kinematic at 40⁰C</i>	11,44 cSt
<i>Conradson CarbonResidue</i>	1,114% wt
<i>Pour Point</i>	2 ⁰ C
<i>Colour</i>	L 1,5
<i>Gross heating value</i>	19283 btu/kb

3. Dengan menggunakan perhitungan 2 kali, didapatkan konversi metil ester dari hasil reaksi transesterifikasi dengan menggunakan katalis KOH sebesar 41,4% dan 50,4%.
4. Uji jumlah senyawa dan komponennya yang terdapat dalam produk dengan menggunakan alat GC memberikan hasil berupa lima buah puncak dengan puncak tertinggi muncul pada waktu retensi 6,475 menit dan komposisinya sebesar 76.186%, dan dimungkinkan senyawa tersebut adalah metil ester yang merupakan produk utama dari reaksi transesterifikasi.

5.2 Saran

Perlu adanya langkah-langkah tambahan untuk mengurangi viskositas metil ester yang masih terlalu tinggi dan juga guna memperbaiki sifat-sifat fisis dari metil ester tersebut ketika akan diaplikasikan sebagai bahan bakar pengganti minyak diesel, agar dapat memenuhi standar mutu sifat fisis biodiesel yang disyaratkan. Perbaikan kualitas sifat fisis metil ester ini juga dapat dilakukan dengan mencampurkannya dengan minyak diesel pada berbagai variasi konsentrasi.

DAFTAR PUSTAKA

- _____. 2003. *Molecular Sieve*. <http://www.thomasregister.com>.
- _____. 2003. *Molecular Sieve Desiccant Dehydrator for Natural Gas*. <http://www.emersonprocess.com>
- _____. 2000. U.S. Geological Survey Oil and Gas Journal
- _____. 2005. *Pilot Plant for Biodiesel*. <http://www.jatropha.de>
- Akhirudin. 2006. *Perguruan Tinggi Minati Biodiesel*. Website Dinas Perindustrian dan Perdagangan Jawa Barat.
- Altiokka, M. R. and Citak, A. 2003. *Kinetics Study of Esterification of Acetic Acid with Isobutanol in The Presence of Amberlite Catalyst*, *Applied Catalyst A. General*, 239, 141-148.
- American Society for Testing Materials. 1958. *ASTM Standards on Petroleum Products and Lubricants*, pp. 458-459. Baltimore.
- Ardiyanti, A. R., Utomo, J., Chandra, G., Koharudin. 2003, *Pengaruh Kejenuhan Minyak, Jenis, dan Jumlah Katalis Basa NaOH, K₂CO₃, serta Jenis dan Jumlah Alkohol (Metanol dan Etanol) pada Produksi Biodiesel*. Seminar Nasional teknik kimia Indonesia. Yogyakarta.
- Atkins, P., W. 1999. *Kimia Fisika Jilid I, Edisi Keempat*. Erlangga. Jakarta.
- Azis, I. 2005. *Pembuatan Biodiesel dari Minyak Jelantah dalam Reaktor Alir Tangki Berpengaduk dan Uji Performance Biodiesel pada Mesin Diesel*. Tesis diajukan kepada Fakultas pasca Sarjana UGM. Yogyakarta.
- Bernardo, A., Howard-Hildige, R., O'Connell, A., Nichol, R., Ryan, J., Rice, B., Roche, E., Leahy, J., J. 2003. "Camelina Oil as a Fuel for Diesel Transport Engines", *Industrial Crops and products*, 17, 191-197.
- Darnoko, D dan Cheryan M. 2000. *Continous Production of Palm Methyl Ester*. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 77, 1269-1272.
- Directorat General Oil and Gas. 2000. *Indonesia Oil and Gas Statistic*. Jakarta.
- Gubitz, G.M., Mittelbatch, M. and Trabi, M. 1999. *Exploitation of The Tropical Oil seed Plant *Jatropha curcas L.** *Bioresource Technology*, 67, pp.73-82

- Handoko, D., S., P. 2002. *Pengaruh Perlakuan Asam, Hidrotermal dan Impregnasi Logam kromium Pada Zeolit Alam Dalam Preparasi Katalis*. Jurnal Ilmu Dasar, Vol. 3, No.2 (103-109).
- Hardjono, A. 2000. *Teknologi Minyak Bumi.*, Gajah Mada University Press. Yogyakarta.
- Hui, Y., H. 1996. *Bailey's Industrial Oil and Fat Product*. Vol 1, 5ed, pp, 46-53, John Wiley and Sons. New York.
- Kac, A. 2000. *The Foolproof Way to Make Biodiesel*. <http://www.journeytoforever.org/biodiesel-alex>
- Ketaren, S. 1986. *Minyak dan Lemak Pangan*. UI Press. Jakarta.
- Kirk, R. E. and Othmer, D. F. 1992. *Encyclopedia of Chemical Technology*. The Interscience Encyclopedia Inc. New York.
- Kusmiyati. 1995. *Kinetika Pembuatan Metil Ester Pengganti Minyak Diesel dengan Proses Metanolisis Tekanan Lebih dari 1 atm*. Tesis diajukan kepada Fakultas pasca Sarjana UGM. Yogyakarta.
- Makkar, H. P. S., Becker, K., Sporer, F., Wink, M. 1997. *Studies on Nutritive Potential and Toxic Constituents of Different Provenances of Jatropha Curcas*. Journal of Agriculture and Food Chemistry, 45, 3152-3157.
- Maleev, L. 1954. *Diesel Engine: Operation and Maintenance*, pp. 144-146, Mc Graw-Hill Book company. New York.
- Manurung, R., Prihandana, R. 2005. *Program Terpadu : Pengentasan Kemiskinan dan Pembangunan Ekonomi Pedesaan dan Peningkatan Bahan Bakar Alternatif (Green Fuel) Melalui Gerakan Reboisasi Lahan Tandus dan Gundul dengan Menggunakan Tanaman Jarak Pagar (Jatropha curcas Linnaeus)*. Departemen teknik Kimia. ITB
- Nijhuis, T. A., beers, A. E. W., Kapteijn, F., and Moulijn, J. A. 2002. *Water removal by Reactive Stripping for Solid-Acid Catalyzed Esterification in A Monolithic Reactor*. Chem. Eng.Sci., 57, 1627-1632.
- Nugroho, A. 2006. *Biodiesel Jarak Pagar, Bahan Bakar Alternatif Yang Ramah Lingkungan*. PT Agro Media. Tangerang.
- Prakoso, T., Indra, B. K., Nugroho, R. H. 2003. *Esterifikasi Asam Lemak Bebas dalam CPO untuk Produksi Metil Ester*. Seminar Nasional Teknik Kimia Indonesia. Yogyakarta.

- Prawitasari, T. 2006. *Status Pengembangan Tanaman Bioenergi Berbasis Jarak Pagar (Jatropha curcas Linn) Sebagai Bahan Baku Biodiesel*. Fakultas Pertanian. ITB
- Purwono, S., Yulianto, N., Pasaribu, R. 2003. *Biodiesel dari Minyak Kelapa*. Seminar Nasional Teknik Kimia Indonesia. Yogyakarta.
- Rahayu, S. S., dan Rarasmedi, I. 2003. *Biodiesel dari Minyak Sawit dan Fraksi Ringan Minyak Fusel*. Seminar Nasional teknik kimia Indonesia. Yogyakarta.
- Ramadhas, A., S., Mulareedharan, C., Jayaraj, S. 2005. "Performance and Emission Evaluation of a Diesel Engine Fueled With Methyl Esters of Rubber Seed Oil". *Renewable Energy*, 30, 1789-1800.
- Riberio, F. R., Rodrigues, A. E., Rollmann, L. D., and Naccache. 1984. *Zeolite: Science and Technology*. pp. 3-9, Martinus Nijhoff publisher, The Hague.
- Senderov, E. E., Yuhnevitsch, G. V. and Gabuda, S. P. 1967. *Radiospectroscopy of Solids*, Atomizdat, Moskow, p 149.
- Setyawardhani, A., S. 2003. *Metanolisis Asam Lemak dari Minyak Kacang Tanah untuk Pembuatan Biodiesel*. Tesis diajukan kepada Fakultas pasca Sarjana UGM. Yogyakarta.
- Smith, S. Vn. 1984. *Zeolite*. 4, 309.
- Soeradajaja, T. H. 2003a. *Energi Alternatif-Biodiesel (Bagian 1)*. <http://www.kimia.lipi.go.id/index.php?pilhan=berita&id=13>.
- Soeradajaja, T. H. 2003b. *Energi Alternatif-Biodiesel (Bagian 2)*. <http://www.kimia.lipi.go.id/index.php?pilhan=berita&id=13>.
- Soeradajaja, T. H. 2005. *Modifikasi Mesin Atau Kimia?*. Ketua Forum Biodiesel Indonesia. Subbid Promosi Karya Ilmiah LIPI.
- Sofiyah. 1995. *Kinetika Reaksi Etanolisis Minyak Biji Kapuk dengan Katalisator Natrium Hidroksida dan Penambahan Garam anorganik*. Tesis diajukan kepada Fakultas pasca Sarjana UGM. Yogyakarta.
- Sopian, T. 2005. *Biodiesel dari Tanaman Jarak*. <http://www.beritaiptek.com>.
- Srivasta, A., Prasad, R. 1998. *Triglyceride Based Diesel Fuels*. Department of Chemical Engineering, H. B. Technological Institute Kanpur. India

- Swern, D. 1982. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*. vol 2, 4-ed., John Wiley and Sons. New York.
- Tickell, J. 2000. *From The Fryer To The Fuel Tank*. Edisi Ketiga. Tickell Energy Consulting
- Trabi, M., Gubitz, G.M., Steiner, W., and Fidl, N. 1998. *Fermentation of Jatropha curcas Seeds and Press Cake with Rhizopus orizae*, In: *Biofuels and Industrial Product from Jatropha curcas*. Gubitz, G.M, Mittelbach, M., and Trabi, M. 1997, (Eds), pp, 206-210.
- Tsitsishvili, G. V., Andronikashvili, T. C., Kirov, G. N. 1992. *Natural Zeolites*. Ellis Horwood Limited. England.
- Vicente, G., Martinez, M., Aracil, J. 2006. *A Comparative Study of Vegetable Oils for Biodiesel Production In Spain*. *Energy and Fuels*, 20, 394-398.
- Von Wedel, R. 1999. *Technical Handbook for Marine Biodiesel*. Department Of Energy. San Fransisco Bay and Northen California.
- Widiono, B. 1995. *Alkoholisis Minyak biji Jarak dalam Reaktor Kolom Berpulsa Secara Sinambung Ditinjau dari Segi Kinetika*. Tesis diajukan kepada Fakultas Pasca Sarjana UGM. Yogyakarta.
- Widyanti, M., Emmanuela, dan Kasdadi, J. 2002. *Aplikasi Metode Mike Pelly dan Foolproof dalam Pembuatan Biodiesel*. vol 1, No 1, 3-6.
- Yadav, G.D. and Thatagar, M. B. 2002. *Esterification of Maleic Acid with Ethanol Over Cation-Exchange Resin Catalyst*. *React. Funct. Polym.*, 52,99-110.
- Zulaikah, S., Lai, C. C., Vali, S. R., Ju, Y.-H. 2005. *A Two-Step-Caralyzed for The Production of Biodiesel from Rice Bran Oil*". *Bioresurce Technology*, 96, 1889-1886.

Lampiran 1**Standarisasi Larutan KOH**

1. Menimbang 2,805 gram KOH (MR 56,11), dilarutkan dalam aquades hingga volume 500 mL
2. Standarisasi larutan KOH 0,1 N dengan menimbang 0,063 gram asam oksalat ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dan melarutkan dengan aquades sampai volume 50 mL, ditambah indikator pp dan dititrasi dengan KOH 0,1 N sampai warna merah muda. Hitung volume KOH yang dibutuhkan sampai tepat terbentuk warna merah muda tersebut.

$$N \text{ KOH} = \frac{\text{mg asam oksalat}}{\text{Berat ekivalen (63) x mL KOH}}$$

Lampiran 2

Standarisasi Larutan HCl

1. Mengambil 20,72 mL HCl 37 %, diencerkan dengan aquades hingga volume 500 mL
2. Standarisasi larutan HCl 0,5 N, yaitu dengan menimbang 0,9534 gram Na-boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) dan melarutkan dengan aquades sampai 50 mL, ditambah indikator metil red (2-3 tetes) dan dititrasi dengan larutan HCl 0,5 N sampai terbentuk warna merah muda. Hitung volume HCl yang diperlukan tepat saat warna merah muda terbentuk.

$$N \text{ HCl} = \frac{\text{mg Na-boraks}}{190,685 \times \text{mL HCl}}$$

Lampiran 3

Metode Penentuan Densitas Minyak Jarak Pagar

1. Siapkan piknometer, dicuci, lalu dikeringkan dalam oven.
2. Timbang massa piknometer kosong dengan menggunakan neraca.
3. Masukkan minyak jarak pagar ke dalam piknometer hingga penuh.
4. Timbang kembali piknometer berisi minyak dengan menggunakan neraca.
5. Hitung densitasnya.

$$\rho = \frac{m_1 - m_2}{V_p}$$

Keterangan:

ρ = massa jenis minyak, g/mL

m_1 = massa piknometer dan minyak, g

m_2 = massa piknometer kosong, g

V_p = volume piknometer, mL

Dari hasil perhitungan, didapat densitas minyak biji jarak pagar dalam penelitian ini sebesar 0,9202 gr/mL.

Lampiran 4

Metode Penentuan Kadar Asam Lemak Total dalam Minyak

1. 5 gram minyak dimasukkan ke dalam Erlenmeyer.
2. Tambahkan 50 mL KOH 0,5 N perlahan-lahan dengan pipet.
3. Campuran dididihkan selama 1 jam dengan pendingin balik.
4. Setelah dingin, campuran ditetesi dengan beberapa tetes indikator pp, lalu dititrasi dengan larutan HCl 0,5 N hingga warna merah muda hilang.
5. Lakukan prosedur yang sama untuk titrasi blanko (tanpa minyak).

$$\text{Kadar asam lemak total} = \frac{(V_a - V_b) \cdot N}{m} = \text{mgek asam/g minyak}$$

Keterangan:

V_a = Volume HCl blanko, mL

V_b = Volume HCl sampel, mL

N = Normalitas HCl, N

m = massa minyak, g

Perhitungan

#Standarisasi HCl 0,5 N

massa boraks (gr)	V HCl (mL)	N HCl (gr)
0,9535	11,20	0,4464
0,9537	11,10	0,4505
0,9536	11,10	0,4491

$$N \text{ HCl} = \frac{\text{mg Na-boraks}}{190,685 \times \text{mL HCl}} = 0,4491 \text{ N atau } 0,45 \text{ N}$$

#kadar asam lemak total

V HC blanko = 53 mL

V HCl sampel = 11,45 mL

$$\begin{aligned} \text{kadar} &= \frac{(\text{V blanko} - \text{V sampel}) \times \text{N HCl}}{\text{gr minyak}} \\ &= \frac{(53 - 11,45) \text{ mL} \times 0,45 \text{ N}}{5 \text{ gr}} \\ &= 3,7395 \text{ mgrek / gr minyak} \end{aligned}$$

Lampiran 5

Metode Penentuan Kadar Asam Lemak Bebas dalam Minyak

1. 5 gram minyak dimasukkan ke dalam erlenmeyer.
2. Tambahkan dengan 50 mL alkohol (etanol 95%) yang telah dinetralkan dengan 0,1 N NaOH.
3. Campuran dididihkan selama 10 menit sambil diaduk hingga asam lemak larut.
4. Setelah dingin, campuran ditetesi dengan indikator pp dan dititrasi dengan KOH 0,1 N hingga terbentuk warna merah muda.

$$\text{Kadar Asam Lemak bebas} = \frac{V \cdot N}{m} = \text{mgrek asam/g minyak}$$

Keterangan:

V = Volume KOH, mL

N = Normalitas KOH, N

m = massa minyak, g

Perhitungan

Standarisasi larutan KOH 0,1 N

massa asam oksalat (gr)	V KOH (mL)	N KOH (N)
0,0641	11,70	0,08696
0,0638	10,80	0,09376
0,0640	11,95	0,0850

$$N \text{ KOH} = \frac{\text{mg asam oksalat}}{63 \times \text{mL KOH}}$$

dari hasil perhitungan didapatkan bahwa N rata-rata KOH adalah 0,0885 N

Kadar asam lemak bebas

V KOH 0,1 N = 30,05 mL

$$\begin{aligned} \text{Kadar} &= \frac{\text{V KOH} \cdot \text{N KOH}}{\text{gr minyak}} \\ &= \frac{30,05 \text{ mL} \cdot 0,0885 \text{ N}}{5 \text{ gr}} \\ &= 0,53234 \text{ mgrek / gr minyak} \end{aligned}$$

Perhitungan jumlah gugus aktif

$$\begin{aligned} \text{jumlah gugus aktif} &= \text{asam lemak total} - \text{asam lemak bebas} \\ &= (3,7395 - 0,53234) \text{ mgrek / gr minyak} \\ &= 3,20716 \text{ mgrek / gr minyak} \end{aligned}$$

Perhitungan Bilangan Asam

Pada perhitungan kadar asam lemak bebas didapat 30,05 mL KOH yang digunakan untuk menetralkan 5 gr minyak. Sehingga massa KOH yang diperlukan untuk menetralkan 5 gram minyak adalah sebesar :

$$\text{Massa KOH} = 30,05 \text{ mL} \times 0,0885 \text{ N} = 2,6617 \text{ mmol} \times 56,11 = 149,348 \text{ mg}$$

$$\text{Dalam 1 gr minyak terdapat} = 149,348 \text{ mg} : 5 = 29,86 \text{ mg}$$

Sehingga bilangan asam minyak jarak pagar adalah = 29,86 mg KOH / gr minyak.

Lampiran 6

Perhitungan konversi (1)

standarisasi HCl 0,5 N

massa boraks (gr)	V HCl (mL)	N HCl (N)
0,3814	4,40	0,4546
0,3817	4,38	0,4570
0,3813	4,40	0,4544

Sehingga didapat N rata-rata HCl adalah 0,4553 N

Penimbangan metil ester dan gliserol

massa botol kosong = 10,4230 gr	massa botol kosong = 12,1898 gr
massa botol + gliserol = 11,9175 gr	massa botol + metil ester = 19,4350 gr
massa gliserol = 1,4945 gr	massa metil ester = 7,2452 gr
massa gliserol + metil ester = (1,4945 + 7,2452) gr = 8,7397 gr	
massa minyak = 50 mL x 0,9202 gr/mL = 46,01 gr	
massa metanol = 12,5 mL x 0,781 gr/mL = 9,7625 gr	
massa minyak + metanol = (46,01 + 9,7625) gr = 55,7725 gr	

#Perhitungan konversi

V HCl untuk sampel = 17,25 mL

V HCl untuk air (blanko) = 20,76 mL

$$W = \frac{W_1}{W_2} \times \frac{W_3}{W_4} (V_b - V_c) \cdot N_{HCl}$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{55,7725 \text{ gr} \cdot 1,4945 \text{ gr} \cdot (20,76 \text{ mL} - 17,25 \text{ mL})}{8,7397 \text{ gr} \cdot 0,75 \text{ gr}} \\
 &= 20,32 \text{ mgrek}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 X &= \frac{W}{(A_2 - A_1) \cdot (V_m \cdot \rho_m)} \\
 &= \frac{20,32 \text{ mgrek}}{(3,7395 - 0,53234) \text{ mgrek / gr minyak} \cdot (50 \text{ mL} \cdot 0,9202 \text{ gr / mL})} \\
 &= 0,138 \text{ bagian}
 \end{aligned}$$

Berdasarkan persamaan mekanisme reaksi transesterifikasi, jumlah mol metil ester adalah tiga kali dari jumlah mol gliserol. Sehingga didapat konversi metil ester sebesar $0,138 \text{ bagian} \times 3 = 0,414 \text{ bagian}$, atau dapat dinyatakan dalam bentuk prosentase sebesar 41,4%.

Perhitungan konversi (2)

standarisasi HCl 0,5 N

massa boraks (gr)	V HCl (mL)	N HCl (N)
0,3819	4,408	0,4908
0,3820	4,04	0,4958
0,3807	4,00	0,4991

Sehingga didapat N rata-rata HCl adalah 0,4952 N

Penimbangan metil ester dan gliserol

massa botol kosong = 10,4230 gr	massa botol kosong = 12,1898 gr
masa botol + gliserol = 11,9175 gr	massa botol +metil ester = 19,4350gr

$$\text{massa gliserol} = 1,4945 \text{ gr} \qquad \text{massa metil ester} = 7,2452 \text{ gr}$$

$$\text{massa gliserol} + \text{metil ester} = (1,4945 + 7,2452) \text{ gr} = 8,7397 \text{ gr}$$

$$\text{massa minyak} = 50 \text{ mL} \times 0,9202 \text{ gr/mL} = 46,01 \text{ gr}$$

$$\text{massa metanol} = 12,5 \text{ mL} \times 0,781 \text{ gr/mL} = 9,7625 \text{ gr}$$

$$\text{massa minyak} + \text{metanol} = (46,01 + 9,7625) \text{ gr} = 55,7725 \text{ gr}$$

#Perhitungan konversi

$$V \text{ HCl untuk sampel} = 17,40 \text{ mL}$$

$$V \text{ HCl untuk air (blanko)} = 13,44 \text{ mL}$$

$$\begin{aligned} W &= \frac{W_1 \cdot W_3 \cdot (V_b - V_c) \cdot N \text{ HCl}}{W_2 \cdot W_4} \\ &= \frac{55,7725 \text{ gr} \cdot 1,4945 \text{ gr} \cdot (17,40 \text{ mL} - 13,44 \text{ mL})}{8,7397 \text{ gr} \cdot 0,75 \text{ gr}} \\ &= 24,9364 \text{ mgrek} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} X &= \frac{W}{(A_2 - A_1) \cdot (V_m \cdot p_m)} \\ &= \frac{24,9364 \text{ mgrek}}{(3,7395 - 0,53234) \text{ mgrek / gr minyak} \cdot (50 \text{ mL} \cdot 0,9202 \text{ gr / mL})} \\ &= 0,168 \text{ bagian} \end{aligned}$$

Sehingga didapat konversi metil ester sebesar $0,168 \text{ bagian} \times 3 = 0,504 \text{ bagian}$, atau dapat dinyatakan dalam bentuk prosentase sebesar 50,4%.

keterangan :

W_1 = massa campuran minyak dan metanol yang direaksikan, gram

W_2 = massa campuran metil ester dan gliserol yang dianalisis, gram

W_3 = massa gliserol saja, gram

W_4 = massa metilester saja, gram

A_2 = Asam lemak total, mgrek/gr minyak

A_1 = Asam lemak bebas, mgrek/gr minyak

V_m = Volume minyak, gr

P_m = massa jenis minyak, gr/mL

W = gliserol yang terbentuk secara teori, mgrek

X = bagian gliserol yang terbentuk, bagian