

**PENGARUH PERBANDINGAN VOLUME METANOL
DAN JENIS KATALIS PADA PROSES ESTERIFIKASI-
TRANSESTERIFIKASI TERHADAP SIFAT DAN RENDEMEN
MINYAK NYAMPLUNG (*Calophyllum inophyllum*)**

*Effect of Methanol Volume Ratio and Catalyst Types at Esterification-
Transesterification on Calophyllum Inophyllum Oil Properties and Rendemen*

Hastanto Bowo Woesono¹, Didik Suryahadi¹, Lufitasari Indah Pratiwi²

¹Fakultas Kehutanan Institut Pertanian Stiper Yogyakarta ²Mahasiswa Fakultas
Kehutanan Institut Pertanian Stiper Yogyakarta

ABSTRACT

The main problem of Calophyllum inophyllum oil biodiesel products on an industrial scale is the high production cost. Calophyllum inophyllum oil contains high levels of free fatty acids (FFA), so the processing is getting long and expensive because of the need more reagents (methanol). Nyamplung oil FFA content >20% so that the process of biodiesel production (transesterification) will form a soap that will complicate the washing process and allows the loss of product. Therefore it is necessary to lower oil FFA nyamplung be <2% before transesterification. Stage processing using the EET (esterification-eterification-transesterification). Esterification process of free fatty acids transform into methyl ester. There are two treatments in this research, namely : methanol volume ratio of 1: 2, 1: 3, and 1: 4 as well as the type of catalyst H₂SO₄ and HCl in the esterification process, replicated three times. Parameters observed are water content, density, viscosity, acid number, saponification, free fatty acids (FFA) and yield of analyzed on oil extraction, degumming, esterification and transesterification. Result of the research showed that the best properties and rendemen of Calophyllum inophyllum oil resulted at Methanol : H₂SO₄ 1:3 (esterification I), Methanol : H₂SO₄ 1:4 (esterification II), and Methanol : HCl 1:2 (transesterification)

Keywords : Esterification, transesterification, , *Calophyllum inophyllum* oil

PENDAHULUAN

Berdasarkan Peraturan Menteri Energi dan Sumber Daya Mineral Republik Indonesia Nomor 12 tahun 2015, pertahapan kewajiban minimal pemanfaatan biodiesel (B100) sebagai campuran bahan bakar minyak pada sektor usaha mikro, usaha perikanan, usaha pertanian, transportasi, pelayanan umum (PSO), transportasi non PSO, industri dan komersial mulai April 2015 sebesar 15%, Januari 2016 20%, Januari 2020 30%, dan Januari 2025 30% terhadap kebutuhan total. Sedangkan pada sektor pembangkit listrik pada April 2015 25% dan Januari 2016 sampai 2025 30%. Mulai

tahun 2016 PT. Pertamina memastikan untuk tidak lagi mengimpor bahan bakar minyak (BBM) jenis solar. Hal tersebut dikarenakan konsumsi masyarakat menurun, bertambahnya kapasitas kilang minyak dan kebijakan pemerintah yang mewajibkan penggunaan biosolar (Ardhian, 2015). Di Indonesia Pertamina biosolar menggunakan biodiesel POME (*palm oil metil ester*) yang berasal dari minyak sawit (Prihandana, 2006).

Biodiesel merupakan senyawa metil ester hasil reaksi transesterifikasi trigliserida yang berasal dari minyak nabati atau lemak hewan. Potensi pengembangan biodiesel di Indonesia cukup besar, karena selain CPO (*crude palm oil*) masih ada 30 spesies tanaman yang dapat dijadikan bahan baku, diantaranya jarak, nyamplung, kesambi, kemiri, karet, kapuk dan saga hutan. Penggunaan jarak sebagai bahan baku biodiesel terkendala oleh produksi yang rendah rata-rata pada tahun ke-5 sebesar 5 ton/ha/tahun, sedangkan sawit mencapai 6 ton/ha/tahun. Penggunaan minyak sawit berkompetisi dengan industri pangan dan oleokimia lain. Apabila hanya mengandalkan CPO sebagai biodiesel campuran pada solar terjadi kemungkinan peningkatan perluasan perkebunan kelapa sawit di Indonesia, padahal potensi tanaman lain penghasil biosolar cukup besar. Permasalahan tersebut mendorong pencarian bahan alternatif lain.

Tanaman nyamplung (*Calophyllum inophyllum*) merupakan salah satu bahan baku alternative biodiesel yang mempunyai potensi cukup besar, produksi biji nyamplung per tahun mencapai 20 ton/ha. Kandungan minyak relatif tinggi yaitu antara 40-73 %, dibandingkan sawit 46-54 %, jarak pagar 40-60%, saga hutan 14-28%, kapuk 24-40%, kesambi 30-40% dan kelor 39- 40%. Satu liter minyak nyamplung dapat dihasilkan dari 2,5 kg biji, sedangkan jarak membutuhkan 4 kg untuk menghasilkan satu liter minyak (Murniasih, 2009).

Permasalahan utama produksi biodiesel dalam skala industri adalah biaya produksi yang tinggi. Minyak nyamplung mengandung kadar asam lemak bebas (FFA) yang tinggi, sehingga proses pengolahan semakin panjang dan mahal karena kebutuhan bahan pereaksi (metanol) semakin banyak. Kandungan asam lemak bebas minyak nyamplung tinggi >20%, hal tersebut mengakibatkan berkurangnya rendemen biodiesel hasil konversi melalui proses transesterifikasi. Untuk meningkatkan rendemennya, diperlukan proses pendahuluan yaitu proses esterifikasi untuk mengubah kandungan asam lemak bebas menjadi metil ester.

Penelitian ini dilakukan untuk melihat pengaruh penggunaan perbandingan metanol dan jenis katalis terhadap sifat dan rendemen minyak pada proses esterifikasi dan pengaruhnya terhadap hasil akhir proses transesterifikasi.

BAHAN DAN METODE

A. Lokasi

Penelitian ini dilaksanakan di rumah produksi minyak nyamplung Piyungan Yogyakarta sebagai tempat ekstraksi biji dan Laboratorium Fakultas Kehutanan Institut Pertanian Stiper Yogyakarta sebagai tempat pengolahan dan analisis minyak.

B. Bahan dan Alat

Bahan baku yang digunakan dalam penelitian ini adalah biji nyamplung yang berasal dari daerah Purworejo Jawa Tengah. Bahan kimia yang digunakan antara lain Asam Fosfat, Asam Sulfat, Asam Klorida, Kalium Hidroksida, Metanol, Alkohol, Penolptalein, Natrium Hidroksida dan Aquades

Peralatan yang digunakan yaitu mesin pemecah biji, mesin pengempa sekru dingin, saringan, oven, desikator, kondensor, waterbath, kompor listrik, termometer, corong pemisah, gelas, piala, gelas ukur, hot plate magnetik stirrer, cawan porselen, erlemeyer, viskometer, piknometer, buret, timbangan analitik, pipet ukur, pipet tetes, labu ukur, corong kaca, petridish, sendok kaca pengaduk, botol kaca, dan kaki tiga.

C. Cara Kerja

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

a. Ekstraksi

Biji yang telah dikupas kulit dan batoknya dikeringkan di bawah sinar matahari 2-3 hari sampai kering secukupnya dan berwarna coklat kemerahan. Biji diekstraksi dengan mesin sekru pres dingin dengan perlakuan pemberian sekam padi sebanyak 25% volume biji, dipres berulang sampai diperoleh hasil minyak maksimal.

b. Degumming

Hasil proses ekstraksi dilakukan degumming dengan cara ditimbang 500 gram minyak kemudian dipanaskan di atas hotplate hingga mencapai suhu 80°C

sambil diaduk dengan menggunakan magnetik stirrer. Ditambahkan larutan asam fosfat konsentrasi 20% sebanyak 2% (b/b) dan diaduk selama 15 menit. Kemudian minyak dimasukkan dalam corong pemisah 1 hari dan minyak dipisahkan dari endapan gum pada dasar corong pemisah.

c. Esterifikasi

Minyak hasil degumming dipanaskan sampai suhu 60°C dan ditambahkan campuran bahan pereaksi berupa metanol dengan perbandingan metanol (ml) banding minyak (150 g) sebesar 1:2, 1:3, dan 1:4 kemudian masing-masing ditambahkan HCl 37% sebanyak 6% dari FFA minyak. Melakukan proses esterifikasi dengan putaran magnetik stirres 400 rpm selama 1 jam pada suhu 60°C. Minyak diendapkan dalam corong pemisah selama 1 hari dan dipisahkan dari residu yang berada pada lapisan atas minyak. Esterifikasi dilakukan 2 kali ulangan dengan perlakuan sama. Mengulang proses esterifikasi dengan menggunakan jenis katalis yang berbeda yaitu H₂SO₄ 97% sebanyak 6% dari FFA minyak nyamplung.

Percobaan mempelajari pengaruh perbandingan metanol dan jenis katalis pada proses esterifikasi dilakukan menggunakan faktorial rancangan acak lengkap (RAL). Masing-masing percobaan diulang tiga kali. Perbandingan metanol yang digunakan ada 3 yaitu 1:2, 1:3 dan 1:4. Jenis katalis ada 2 yaitu

d. Transesterifikasi

Minyak hasil degumming dipanaskan sampai suhu 60°C dan ditambahkan campuran bahan pereaksi berupa metanol 20% dari berat minyak yang dilarutkan dengan KOH sebesar 1% dari berat minyak. Melakukan proses transesterifikasi dengan putaran magnetik stirres 400 rpm selama 30 menit pada suhu 60°C. Minyak diendapkan dalam corong pemisah selama 1 hari dan dipisahkan dari endapan gliserol pada lapisan bawah minyak.

D. Rancangan Percobaan dan Pengolahan Data

Rancangan percobaan yang digunakan dalam penelitian ini adalah Rancangan Faktorial dalam Rancangan Acak Lengkap atau Faktorial RAL yang terdiri dari dua faktor perlakuan dan tiga kali ulangan pada proses esterifikasi. Faktor pertama adalah perbandingan metanol terhadap minyak yaitu 1:2, 1:3, 1:4 dan faktor kedua adalah jenis katalis yaitu Asam Klorida (HCl) dan Asam Sulfat (H₂SO₄). Dari kedua faktor tersebut

diperoleh $3 \times 2 = 6$ kombinasi perlakuan, dengan masing-masing kombinasi menggunakan ulangan sebanyak 3 kali, sehingga diperoleh contoh uji sebanyak $3 \times 2 \times 3 = 18$ contoh uji. Data dianalisis dengan analisis varians (Anova) dan apabila dari hasil analisis terdapat beda nyata maka dilakukan uji lanjut dengan menggunakan LSD (*Least Significant Difference*) atau BNT (Beda Nyata Terkecil).

Dari 18 contoh uji hasil esterifikasi dilakukan proses transesterifikasi dengan perlakuan transesterifikasi yang sama. Data hasil transesterifikasi dianalisis dengan analisis varians (Anova) Percobaan Faktorial Rancangan Acak Lengkap. Faktor yang digunakan yaitu perbandingan volume metanol terhadap minyak dan jenis katalis seperti pada proses esterifikasi, karena hasil transesterifikasi adalah hasil lanjut proses esterifikasi dimana faktor tersebut ikut mempengaruhi hasil transesterifikasi. Apabila dari hasil analisis terdapat beda nyata maka dilakukan uji lanjut LSD.

Parameter yang diamati dalam penelitian ini adalah rendemen, sifat fisika dan sifat kimia minyak nyamplung pada proses esterifikasi dan transesterifikasi. Sifat Fisika terdiri dari kadar air (*moisture*), berat jenis (*density*), dan kekentalan (*viscosity*). Sifat kimia terdiri dari bilangan asam (*acid number*), bilangan penyabunan (*saponification number*) dan asam lemak bebas (*free fatty acid*).

HASIL DAN PEMBAHASAN

Tabel 1. Karakteristik Hasil Perlakuan Terbaik Pengaruh Perbandingan Metanol dan Jenis Katalis pada Proses Esterifikasi-Transesterifikasi Minyak Nyamplung

No	Karakteristik	Minyak				
		Hasil Ekstraksi (kasar)	Hasil Degumming	Esterifikasi I (H ₂ SO ₄ 1:3)	Esterifikasi II (H ₂ SO ₄ 1:4)	Transesterifikasi (HCl 1:2)
1	Warna	Hijau Gelap	Kuning orange	Kuning orange	Kuning orange	Kuning kemerahan
2	Kondisi Cairan	Kental	kental	cair	Cair	Cair, bening
3	Kadar Air (%)	0.2509	0.6684	-	3.2065	5.4215
4	Berat Jenis (g/ml)	0.9420	0.9423	-	0.9252	0.8976
5	Viskositas (cp)	110.4	115.3	-	-	16
6	Asam lemak bebas (%)	22.475	21.20	3.3183	2.2976	0.3916
7	Rendemen (%)	-	98.6383	-	5.2064	1.3126
8	Bilangan penyabunan (mg KOH/g)	-	-	-	25.8168	5.4482

Karakteristik minyak nyamplung hasil ekstraksi (kasar) dan degumming memiliki kandungan asam lemak bebas >20%. Bustomi *et al*, (2008) menjelaskan apabila kadar FFA minyak hasil degumming lebih besar dari 20% maka proses pengolahan minyak nyamplung melalui tahap esterifikasi-esterifikasi-transesterifikasi (EET).

Degumming dilakukan untuk memisahkan minyak kasar hasil ekstraksi dari getah dan lendir untuk dilanjutkan proses esterifikasi. Degumming dilakukan pada suhu 80°C menggunakan asam fosfat (H₃PO₄) dengan konsentrasi 20% sebanyak 2% (b/b) minyak. Asam fosfat pada proses degumming berfungsi untuk mengikat gum dan lendir. Koagulasi gum lebih cepat terjadi pada suhu 80°C karena penggumpalan protein terjadi pada suhu tinggi sehingga fungsi emulsifernya hilang.

Esterifikasi dilakukan untuk menurunkan kadar asam lemak bebas (FFA) minyak nyamplung. Esterifikasi adalah reaksi antara metanol dengan asam lemak bebas membentuk metil ester menggunakan katalis asam. Esterifikasi perlu dilakukan sebelum tahap transesterifikasi pada minyak dengan kadar FFA tinggi. Apabila langsung di transesterifikasi akan terjadi *blocking* reaksi pembentukan metil ester (biodiesel) yaitu metanol yang seharusnya bereaksi dengan trigliserida terhalang oleh reaksi pembentukan sabun. Akibatnya, konsumsi metanol untuk pembuatan biodiesel melonjak dua kali lipat dan rendemen menurun (Prihandana *et al.*, 2006).

Hasil penelitian pada proses esterifikasi I yang menghasilkan kadar FFA paling optimal adalah perlakuan dengan jenis katalis asam fosfat (H_2SO_4) dan perbandingan metanol 1:3. Pada proses esterifikasi II perlakuan optimal dengan jenis katalis asam fosfat (H_2SO_4) dan perbandingan metanol 1:4. Jenis katalis Asam fosfat (H_2SO_4) menghasilkan kadar FFA terendah dibandingkan asam klorida (HCl) dikarenakan tingkat keasaman asam fosfat lebih tinggi dibandingkan asam klorida. Perbandingan metanol pada esterifikasi I 1:3 turun menjadi 1:4 pada esterifikasi II dikarenakan jumlah asam lemak bebas setelah esterifikasi I telah mengalami penurunan dari kadar FFA hasil degumming 21,20 menjadi 3,3183 dan setelah esterifikasi II menjadi 2,2976.

Transesterifikasi secara umum merupakan reaksi alkohol dengan trigliserida menghasilkan metil ester (biodiesel) dan gliserol dengan bantuan katalis basa. Reaksi ini cenderung lebih cepat membentuk metil ester dari pada reaksi esterifikasi yang menggunakan katalis asam. Namun, bahan baku yang akan digunakan pada reaksi transesterifikasi harus memiliki asam lemak bebas yang kecil (<2 %) untuk menghindari pembentukan sabun. Perlakuan terbaik pada hasil transesterifikasi adalah perlakuan dengan jenis katalis HCl dan perbandingan metanol 1:2 pada proses esterifikasi.

Apabila ditelusuri dari awal perlakuan yang menurunkan kadar FFA terbaik pada esterifikasi I adalah H_2SO_4 1:3, pada esterifikasi II adalah H_2SO_4 1:4. Dilihat dari hasil esterifikasi I dan esterifikasi II maka hasil transesterifikasi kurang sesuai. Hasil pengaruh perlakuan pada hasil proses transesterifikasi tersebut dipengaruhi oleh tidak netralnya kandungan minyak hasil esterifikasi yaitu masih adanya sisa katalis asam, sisa metanol dan sisa air hasil proses esterifikasi karena tidak ada proses pencucian. Apabila minyak hasil esterifikasi telah dicuci dan telah netral. Kandungan minyak hasil esterifikasi adalah metil ester, trigliserida dan asam lemak bebas. Pada kondisi tersebut

pengaruh perlakuan terhadap hasil transesterifikasi sesuai dengan hasil perlakuan esterifikasi atau semakin kecil kadar asam lemak bebas maka minyak hasil transesterifikasi semakin tinggi kuantitas dan kualitasnya.

Perlakuan yang dapat menghasilkan kadar FFA terkecil adalah perlakuan terbaik, hal tersebut karena kadar FFA mempengaruhi kadar air, berat jenis, viskositas, bilangan asam dan bilangan penyabunan minyak. kadar FFA menyebabkan pengikatan air pada minyak, meningkatkan berat jenis, kekentalan, bilangan asam dan bilangan penyabunan. Selain itu kandungan air dan asam lemak bebas atau kadar FFA pada minyak dapat berpengaruh terhadap pembentukan sabun selama reaksi, menurunkan efisiensi katalis, dan menyebabkan kesulitan dalam pemisahan gliserol.

Berat jenis biodiesel berkaitan dengan komposisi asam lemak dan tingkat kemurnian biodiesel, yang menunjukkan reaksi transesterifikasi belum sempurna dan masih mengandung banyak trigliserida yang tidak ikut bereaksi. Peningkatan densitas menunjukkan penurunan panjang rantai karbon dan peningkatan ikatan rangkap. Pada perlakuan perbandingan metanol menunjukkan bahwa semakin kecil volume metanol yang digunakan maka terjadi peningkatan besarnya berat jenis minyak Kekentalan pada minyak yang esterifikasinya menggunakan perlakuan katalis H_2SO_4 lebih kecil dari pada katalis HCl . Sedangkan pada perlakuan perbandingan metanol berturut turut dari kekentalan terkecil pada perbandingan 1:2, 1:3 kemudian 1:4. Minyak yang ditransesterifikasikan memiliki kekentalan rendah karena kandungan metil ester tinggi dan trigliserida rendah. Semakin tinggi kandungan metil ester, semakin rendah kekentalan kinematik. Bilangan asam menunjukkan banyaknya asam lemak bebas dalam biodiesel. Asam lemak bebas dapat dijadikan indikator kerusakan metil ester akibat oksidasi. Bilangan penyabunan berkorelasi dengan berat molekul minyak. Minyak yang banyak mengandung senyawa berantai pendek (seperti asam lemak bebas), yang berarti memiliki berat molekul yang relatif kecil, akan memiliki bilangan penyabunan yang besar.

Perhitungan rendemen bertujuan untuk mengetahui banyaknya metil ester (biodiesel) yang dihasilkan. Jadi dalam setiap tahap proses pembuatan biodiesel mulai degumming, esterifikasi I, esterifikasi II dan transesterifikasi harus dihitung rendemennya satu persatu. Dalam penelitian ini penghitungan rendemen dilakukan pada hasil transesterifikasi ulangan ketiga. Karena hanya satu tahap yang diketahui rendemennya,

rendemen akhir biodiesel belum dapat diketahui. Dalam rendemen yang diperoleh bukan merupakan rendemen metil ester atau biodiesel murni, melainkan tercampur dengan sisa metanol, sisa gliserol, sisa katalis dan air. Hal tersebut dikarenakan pemisahan metil ester pada hasil esterifikasi menggunakan corong pisah dan tidak dilakukan pencucian.

KESIMPULAN

1. Pengaruh perbandingan metanol dan jenis katalis terhadap sifat fisika dan sifat kimia minyak nyamplung hasil proses esterifikasi berpengaruh nyata. Perlakuan yang menghasilkan sifat minyak terbaik pada penelitian ini adalah H_2SO_4 1:3 pada esterifikasi I dan H_2SO_4 1:4 pada esterifikasi II.
2. Pengaruh perbedaan metanol dan jenis katalis pada proses esterifikasi terhadap sifat fisika dan sifat kimia minyak nyamplung hasil transesterifikasi berpengaruh nyata. Perlakuan yang menghasilkan sifat minyak terbaik pada transesterifikasi adalah HCl 1:2, hasil ini kurang sesuai dengan hasil proses esterifikasi hal ini terjadi karena minyak yang ditransesterifikasi tidak murni atau masih mengandung sisa katalis asam, gliserol, dan air yang mengganggu proses transesterifikasi.

DAFTAR PUSTAKA

- Bustomi, S. 2008. Nyamplung (*Calophyllum inophyllum* L.) Sumber Energi Biofuel yang Potensial. Departemen Kehutanan: Badan Penelitian dan Pengembangan Kehutanan.
- Canakci, M. dan Van Gerpen, J.V. 2001. Biodiesel From Oils and Fats with High Free Fatty Acids. *Trans. Am Soc. Automotive Engine* 44 : 1429 - 1436.
- Freedman, B., E.H. Pryde dan T.L. Mounts. 1984. Variable Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterification Vegetable Oils. *J Am Oil Chem Soc.* 61 : 1638 - 1643.
- Hambali, Erliza. 2006. Jarak Pagar Tanaman Penghasil Biodiesel. Jakarta: Penebar Swadaya.
- Ma Fangrui dan Milford A. Hanna. 1999. Biodiesel Production: a Review. *Bioresource Technology* 70 (1999) 1-15.

- Murniasih, D. 2009. Kajian Proses Produksi Biodiesel dari Minyak Nyamplung (*Calophyllum inophyllum*). Skripsi. Departemen Teknologi Industri Pertanian, Fakultas Teknologi Pertanian, Intitut Pertanian Bogor.
- Noureddini, H. dan D. Zhu. 1997. Kinetic of Transesterification of Soybeen Oil. Biocatalysis articles.
- Prihandana, Rama, Roy Hendroko, Makmuri Munamin. 2006. Menghasilkan Biodiesel Murah: Mengatasi Polusi dan Kelangkaan BBM. AgroMedia Pustaka. Jakarta.
- Standar Nasional Indonesia. SNI 01-3555-1998. Cara Uji Minyak dan Lemak. Badan Standardisasi Nasional.
- Sudarmadji, Slamet; Bambang haryono dan Suhardi. 1997. Prosedur Analisisa untuk Bahan Makanan dan Pertanian. Liberty. Yogyakarta.
- Sudradjat, R., Sahirman, A. Suryani, dan D. Setiawan. 2010. Proses Transesterifikasi pada Pembuatan Biodiesel Menggunakan Minyak Nyamplung (*Calophyllum inophyllum*) yang telah dilakukan esterifikasi. Jurnal Penelitian Hasil Hutan Vol. 28 No. 2, Juni 2010: 184-198. Pusat Litbang Hasil Hutan. Bogor.
- Sudradjat, R., Sahirman, dan D. Setiawan. 2007. Pembuatan Biodiesel dari Minyak Biji Nyamplung. Jurnal Penelitian Hasil Hutan. 25 (1) : 41-56. Pusat Litbang Hasil Hutan. Bogor.
- Syah, Andi Nur Alam. 2006. Biodiesel Jarak Pagar: Bahan Bakar Alternatif yang Ramah Lingkungan. AgroMedia Pustaka. Jakarta.
- Swern, D. 1982. Bailey's Industrial Oil and Fat Product. 2nd vol. 4th ed. John Wiley and Sons. New Yor