

KARAKTERISTIK METIL ESTER MINYAK JARAK PAGAR HASIL PROSES TRANSESTERIFIKASI SATU DAN DUA TAHAP

Djajeng Sumangat dan Tatang Hidayat

Balai Besar Penelitian dan Pengembangan Pascapanen Pertanian
Jl. Tentara Pelajar No.12A Bogor 16114.
Email : bb_pascapanen@litbang.deptan.go.id, bb_pascapanen@cbn.net.id

Biodiesel (metil ester) umumnya dihasilkan dari proses transesterifikasi minyak nabati antara lain dari minyak jarak pagar. Proses transesterifikasi dengan pereaksi metanol dan katalis basa (KOH) dapat dilakukan satu atau dua tahap pada berbagai variabel suhu reaksi dan nisbah molar metanol dengan minyak. Penelitian ini bertujuan membandingkan karakteristik fisiko-kimia (viskositas, densitas dan bilangan asam) serta persentase ester asam lemak dari metil ester yang dihasilkan. Digunakan rancangan acak lengkap faktorial dengan tiga variabel perlakuan yaitu (A) tahap transesterifikasi (A1= satu tahap, A2= dua tahap), (B) suhu reaksi (B1= 30°C, B2= 65°C) dan (C) nisbah molar metanol-minyak (C1=3:1, C2=4:1, C3=5:1 dan C4=6:1), serta dua kali ulangan. Hasil penelitian menunjukkan bahwa proses transesterifikasi satu tahap pada suhu 30°C dengan nisbah molar metanol- minyak 5:1 menghasilkan karakteristik metil ester terbaik yaitu viskositas kinematik 3,89 cSt, densitas 0,88g/cm³ dan bilangan asam 0,48 mg KOH/g sampel. Tidak terdapat perbedaan jenis senyawa ester asam lemak pada metil ester hasil transesterifikasi satu dan dua tahap yaitu berturut-turut metil oleat (47,09-47,46%), metil linoleat (32,20-32,53%), metil palmitat (18,65-18,93) dan metil lignoserat (0,26-0,30%). Jumlah persentase senyawa ester asam lemak yang menunjukkan persentase konversi trigliserida menjadi metil ester pada proses satu tahap adalah 100%, sedangkan pada proses dua tahap adalah 99,62%. Rendemen (yield) metil ester pada proses satu tahap adalah 77,99%, lebih tinggi dibandingkan proses dua tahap yaitu 70,80%. Berdasarkan karakteristik dan rendemen metil ester, proses satu tahap lebih baik dibandingkan dua tahap.

Kata kunci: biodiesel, *Jatropha curcas* L. metil ester, minyak jarak pagar, transesterifikasi.

ABSTRACT. Djajeng Sumangat and Tatang Hidayat. 2008. The Characteristics of methyl ester of *Jatropha* oil obtained from one and two steps transesterification process. Biodiesel (methyl ester) is made mainly through transesterification process of vegetable oil such as *jatropha* oil and generally uses methanol as reagent and KOH as catalyst. There are one-step and two-steps process using variables of reaction temperature and molar ratio of methanol to oil. This experiment aimed comparing physico-chemical characteristic (viscosity, density and acid number) as well as percentage of fatty acid esters of methyl esters as its parameters of these two type process. Factorial completely randomized design with two replication was used as experiment design with three variables treatments, namely (A) transesterification steps: (A1) one step, (A2) two steps; (B) reaction temperatures: (B1) 30°C, (B2) 65°C; and (C) molar ratio of methanol to oil: (C1=3:1, C2=4:1, C3=5:1 dan C4=6:1). It was concluded that the best treatment was one step process at 30°C using molar ratio methanol : oil 5:1. The characteristics of methyl ester were viscosity 3.89 cSt, density 0.88 g/cm³ and acid number 0.48 mg KOH/g sample. The fatty-acids esters of methyl esters of both processes was the same i.e. methyl oleic (47.09-47.46%), methyl linoleic (32.20-32.53%), methyl palmitic (18.65-18.93%) and methyl lignoseric (0.28-0.30%). Total percentage of fatty acid esters in methyl ester of one step process was 100% while that of two steps process was 99.62%. This total percentages could indicated as conversion degree of triglyceride into methyl ester. Yields of methyl ester from one-step process was 77.99% which was higher than that of two-steps process (70.80%). In terms of its characteristics and yield of methyl ester, one-step process was better than two-steps process.

Keywords: biodiesel, *Jatropha curcas* L., *jatropha* oil, methyl ester, transesterification.

PENDAHULUAN

Salah satu pengganti bahan bakar konvensional dari minyak bumi adalah minyak nabati diantaranya minyak jarak pagar (*Jatropha curcas* oil). Tanaman jarak pagar (*Jatropha curcas* L.) merupakan tanaman yang mulai dibudidayakan di Indonesia dengan target areal budidaya seluas 2,4 juta hektar pada tahun 2025 (Prabowo *et al.*, 2006). Minyak jarak pagar bersifat *non-edible* sehingga penggunaannya sebagai bahan bakar tidak bersaing dengan minyak pangan.

Minyak nabati memiliki nilai kalor yang hampir sama dengan bahan bakar konvensional, namun penggunaan secara langsung sebagai bahan bakar masih menemui kendala. Minyak nabati memiliki viskositas dan titik pijar (*flash point*) jauh lebih besar dari minyak diesel, hal ini menghambat proses injeksi dan mengakibatkan pembakaran yang tidak sempurna. Penggunaan minyak nabati sebagai bahan bakar juga meninggalkan residu karbon pada injektor mesin.

Upaya untuk mengurangi viskositas dan titik nyala minyak nabati antara lain dengan pengenceran minyak

dengan pelarut, emulsifikasi, pirolisis, dan transesterifikasi. Proses transesterifikasi adalah cara yang paling banyak dilakukan karena tidak membutuhkan energi dan suhu yang tinggi. Reaksi ini akan menghasilkan metil atau etil ester, tergantung dengan jenis alkohol yang direaksikan. Metanol lebih banyak digunakan sebagai sumber alkohol karena rantainya lebih pendek, lebih polar dan harganya lebih murah dari alkohol lainnya (Ma dan Hanna, 1999).

Reaksi transesterifikasi untuk memproduksi biodiesel adalah reaksi alkoholisis. Reaksi ini hampir sama dengan reaksi hidrolisis tetapi menggunakan alkohol. Reaksi ini bersifat *reversible* dan menghasilkan alkil ester dan gliserol. Alkohol berlebih digunakan untuk memicu reaksi pembentukan produk (Khan, 2002). Menurut Swern (1982), jumlah alkohol yang dianjurkan sekitar 1,6 kali jumlah yang dibutuhkan secara teoritis. Jumlah alkohol yang lebih dari 1,75 kali jumlah teoritis tidak mempercepat reaksi bahkan mempersulit pemisahan gliserol selanjutnya. Freedman *et al.* (1984) menyebutkan bahwa untuk transesterifikasi menggunakan katalis basa, nisbah mol metanol dengan minyak yang optimal sebesar 6:1.

Katalis yang banyak digunakan adalah katalis basa, namun katalis asam juga dapat digunakan terutama pada minyak nabati yang kadar asam lemak bebasnya tinggi. Katalis basa dinilai lebih baik dari katalis asam karena dengan katalis basa reaksi dapat berjalan pada suhu lebih rendah dan bahkan pada suhu kamar. Namun demikian pada reaksi dengan menggunakan katalis basa, minyak yang digunakan harus netral. Kadar asam lemak bebas yang lebih dari 0,5 % dapat menurunkan rendemen transesterifikasi minyak (Freedman *et al.*, 1984).

Katalis basa yang umum digunakan adalah NaOH, KOH, karbonat dan alkoksida dari natrium dan kalium seperti natrium metoksida, etoksida, propoksida dan butoksida (Khan, 2002). Pemakaian katalis KOH pada reaksi transesterifikasi telah berhasil pada berbagai jenis minyak, antara lain minyak biji kanola (Dmytryshyn *et al.*, 2004), minyak biji rami (*linseed*), minyak *rapeseed* (Lang *et al.*, 2001), minyak kelapa sawit (Darnoko dan Cheryan, 2000), minyak zaitun dan minyak kelapa sawit bekas (Dorado *et al.*, 2002) dan minyak jarak pagar (Foidl *et al.*, 1996). Katalis KOH juga dipilih karena harganya lebih murah dari NaOH. Vicente *et al.* (1998) dalam Darnoko dan Cheryan (2000) merekomendasikan penggunaan katalis dengan konsentrasi yang lebih tinggi dari 1 %.

Menurut Darnoko dan Cheryan (2000), transesterifikasi minyak kelapa sawit menggunakan katalis KOH kurang dari 1,0 % bobot minyak menunjukkan gejala terjadinya jeda reaksi selama 6 menit, sebelum terbentuknya metil ester. Beberapa penelitian melaporkan reaksi transesterifikasi yang dilangsungkan pada beberapa suhu. Semakin tinggi suhu reaksi, konstanta laju reaksi

semakin meningkat. Peningkatan konstanta laju reaksi pembentukan produk lebih besar dari konstanta laju reaksi balik. (Noureddini dan Zhu, 1997). Suhu maksimum untuk reaksi transesterifikasi adalah 65°C, di bawah titik didih metanol 68°C. Metilasi minyak kelapa sawit mencapai kondisi stasioner setelah 60 menit reaksi pada 50°C (Darnoko dan Cheryan, 2000). Adapun Foidl *et al.* (1996) melaporkan bahwa reaksi transesterifikasi minyak jarak pagar dapat dilakukan pada suhu 30°C dan menghasilkan biodiesel dengan kadar metil ester 99,6 %.

Reaksi transesterifikasi dengan menggunakan katalis basa dapat dilakukan dalam satu tahap atau dua tahap. Reaksi tiga tahap bahkan dapat mengurangi pemakaian alkohol hingga 1,2 kali jumlah teoritis (Swern, 1982). Pada proses satu tahap, minyak direaksikan dengan metanol dan KOH sekaligus. Metanol yang digunakan dalam proses transesterifikasi biasanya dalam jumlah yang berlebih untuk memicu berlangsungnya reaksi pada transesterifikasi satu tahap. Pada proses dua tahap minyak direaksikan dengan sebagian larutan metanolik-KOH, kemudian gliserol dipisahkan dari metil ester yang terbentuk. Selanjutnya metil esternya direaksikan kembali dengan sisa larutan metanolik-KOH (Gerpen, 2004). Hasil penelitian Dorado *et al.* (2002) melaporkan, transesterifikasi dua tahap pada minyak nabati memiliki tingkat konversi yang sedikit lebih tinggi dibandingkan transesterifikasi satu tahap. Konversi metil ester pada proses satu tahap berkisar 83-91%, sementara pada proses dua tahap mencapai 87-95%. Pemisahan gliserol pada reaksi transesterifikasi dua tahap diharapkan mampu mempengaruhi kesetimbangan reaksi kimia ke kanan dan memacu reaksi terbentuknya metil ester yang lebih sempurna dengan penggunaan metanol yang lebih sedikit.

Tujuan penelitian ini adalah membandingkan karakteristik densitas, viskositas, bilangan asam dan jenis serta besarnya persentase ester asam-asam lemak dari metil ester yang dihasilkan pada proses transesterifikasi satu tahap dan dua tahap dari minyak jarak pagar (*Jatropha curcas* L.).

BAHAN DAN METODE

A. Bahan dan Alat

Bahan utama yang digunakan dalam penelitian ini adalah minyak jarak pagar hasil pengepresan biji jarak pagar kering yang berasal dari Lampung. Bahan lainnya untuk reaksi transesterifikasi adalah metanol dan KOH teknis. Selain itu digunakan bahan-bahan untuk netralisasi minyak yaitu NaOH teknis, dan untuk analisis meliputi etanol (p.a) 95% dan indikator fenoltalin.

Alat yang digunakan untuk mengekstrak minyak jarak pagar adalah alat pengempa hidrolis kapasitas 5 kg biji/

proses. Alat untuk reaksi transesterifikasi adalah labu kaca leher tiga kapasitas satu liter, pengaduk, pemanas listrik (*hot plate*), kondensor, *temperature regulator/controller* dan labu pemisah. Alat untuk analisis adalah piknometer, viskometer dan alat gelas lainnya.

B. Metode

Metode pelaksanaan mencakup tahapan sebagai berikut:

1. Penyiapan bahan baku

Minyak jarak pagar sebelum ditransesterifikasi terlebih dahulu mengalami tahapan pemurnian meliputi *degumming* dan netralisasi. *Degumming* bertujuan menghilangkan *gum* yang terdapat pada minyak, sedangkan netralisasi bertujuan menghilangkan asam lemak bebas sehingga minyak memenuhi syarat untuk reaksi transesterifikasi. *Degumming* dilakukan dengan memanaskan minyak jarak sampai suhu 80°C kemudian ditambahkan air panas bersuhu 60°C dan diaduk. Air dipisahkan dari minyak menggunakan labu pemisah. Setelah itu ke dalam minyak ditambahkan air lagi dan dikocok. Tahap ini diulang sampai air cucian bersifat netral. Netralisasi minyak dilakukan dengan memanaskan minyak jarak hingga suhu 60°C, kemudian ditambahkan NaOH 20°Beaume sebanyak jumlah yang telah diperhitungkan. Kebutuhan larutan NaOH untuk netralisasi dihitung sebagai berikut:

$$\text{Vol. (ml) NaOH} = \text{BA minyak} \times 40 \times \text{vol. (ml) minyak} \times 1,3 \times \frac{1}{\text{densitas minyak} \times 10 / (56 \times 1000 \times 16,7)}$$

BA = bilangan asam.

Larutan diaduk selama 2 menit kemudian dipindahkan ke labu pemisah. Pada labu pemisah dituangkan air panas bersuhu 70°C sebanyak 5-10% volume minyak awal. Campuran dibiarkan sementara waktu hingga minyak dan air dapat dipisahkan. Prosedur pencucian diulang beberapa kali hingga pH minyak sama dengan pH air. Terakhir ditambahkan gel silika untuk menyerap sisa air.

2. Transesterifikasi

Transesterifikasi dilakukan pada labu reaksi berleher tiga dengan kapasitas satu liter dilengkapi kondensor dan pengaduk yang ditempatkan pada lempeng pemanas listrik. Sebanyak 100 g minyak yang telah dinetralisasi dipanaskan dalam labu reaksi sampai suhu yang diinginkan (30°C dan 65°C sesuai dengan perlakuan). Pengaturan suhu reaksi dilakukan dengan alat *temperature regulator/controller*.

a. Transesterifikasi satu tahap

Katalis KOH sebanyak 1,5% bobot minyak dilarutkan dalam metanol (jumlah mol metanol sebanyak 4; 5; 6; 7 kali

mol minyak, sesuai dengan perlakuan) disertai pengadukan selama 15 menit hingga terbentuk larutan metanolik KOH. Larutan metanolik-KOH ini dicampurkan ke dalam minyak jarak dan waktu reaksi mulai dihitung.

Selama reaksi dilakukan pengadukan dengan kecepatan 400 rpm dan direfluks. Reaksi dihentikan setelah tercapai waktu reaksi yang diinginkan (60 menit). Campuran reaktan diendapkan selama semalam (± 12 jam) hingga terpisah membentuk lapisan-lapisan. Metil ester yang berada pada lapisan atas dipisahkan dari gliserol yang berwarna gelap pada lapisan bawah.

Metil ester dimasukkan ke dalam corong pisah, kemudian ditambahkan akuades yang bersuhu 50°C sebanyak metil ester yang ditambahkan ke dalam corong pisah. Campuran dikocok dengan kuat dan didiamkan beberapa saat sampai terbentuk dua lapisan. Lapisan air di bagian bawah dibuang dan pencucian diulang beberapa kali menggunakan akuades sampai metil ester netral.

b. Transesterifikasi dua tahap

Pada transesterifikasi dua tahap, larutan metanolik-KOH digunakan sebagian dahulu (50%). Reaksi transesterifikasi dilangsungkan selama 30 menit. Kemudian campuran reaktan diendapkan selama dua jam hingga terpisah menjadi dua lapisan. Lapisan metil ester yang berada di bagian atas dipisahkan dan direaksikan kembali dengan sisa 50% larutan metanolik-KOH. Reaksi dilanjutkan seperti reaksi transesterifikasi sebelumnya selama 30 menit. Tahapan selanjutnya dari reaksi dua tahap ini sama seperti reaksi satu tahap.

Percobaan ini menggunakan rancangan acak lengkap faktorial dengan tiga variabel perlakuan yaitu tahap transesterifikasi (A), suhu reaksi (B), dan nisbah molar (*molar ratio*) metanol-minyak (C). Tahap transesterifikasi meliputi proses satu tahap (A1) dan dua tahap (A2). Suhu reaksi terdiri atas 2 taraf yaitu 30°C (B1), 65°C (B2). Nisbah molar terdiri atas 4 taraf, yaitu 3:1 (C1), 4:1 (C2), 5:1 (C3), 6:1 (C4). Pada setiap kombinasi perlakuan dilakukan ulangan sebanyak dua kali.

Pengamatan terhadap metil ester yang dihasilkan meliputi viskositas kinematik (ASTM, 1994), bilangan asam (AOAC, 1995), densitas (AOAC, 1995) dan analisis metil ester dengan GC-MS. Data yang diperoleh dianalisis statistik dengan ANOVA untuk melihat pengaruh perlakuan. Hasil analisis sidik ragam dilanjutkan dengan Uji Duncan untuk mengetahui kombinasi perlakuan yang menyebabkan perbedaan nyata dari densitas, bilangan asam dan viskositas metil ester yang dihasilkan.

HASIL DAN PEMBAHASAN

A. Karakteristik Bahan Baku

Minyak jarak pagar sebagai bahan baku memiliki kadar asam lemak bebas sebesar $3,07 \pm 0,11$ % yang setara dengan bilangan asam $6,11 \pm 0,16$. Menurut Freedman *et al.* (1984) minyak yang digunakan dalam reaksi transesterifikasi dengan katalis basa, harus memiliki kadar asam lemak bebas kurang dari 0,5 %. Asam lemak bebas akan bereaksi dengan katalis basa membentuk sabun, hal ini mengurangi efektivitas katalis dan menurunkan laju reaksi pembentukan metil ester. Oleh karena itu harus dilakukan proses netralisasi untuk menurunkan kadar asam lemak bebas dalam minyak.

Proses netralisasi didahului penghilangan *gum* (*degumming*) pada minyak. Setelah dinetralisasi, kadar asam lemak bebas turun menjadi $0,22 \pm 0,014$ % dan warnanya menjadi lebih cerah. Viskositas kinematik minyak jarak pagar menurun menjadi $48,26 \pm 0,26$ cSt (mm^2/detik) karena *gum* berkurang. Kadar air minyak yang telah dinetralisasi sebesar $0,06 \pm 0,09$ % telah memenuhi syarat untuk transesterifikasi. Karakteristik minyak jarak pagar sebelum dan sesudah dinetralisasi dapat dilihat pada Tabel 1.

Minyak jarak pagar hasil netralisasi memiliki viskositas kinematik yang masih tinggi sebesar $48,26 \pm 0,29$ cSt, tidak jauh berbeda dengan minyak sebelum dinetralisasi yaitu $50,76 \pm 0,34$ cSt, sedangkan densitas setelah netralisasi $0,91 \pm 0,012$ g/cm^3 tidak jauh berbeda dengan minyak sebelum netralisasi (Tabel 1). Kedua karakteristik ini menjadi salah satu parameter keberhasilan reaksi transesterifikasi. Apabila nilai densitas dan viskositas dapat diturunkan setelah proses transesterifikasi hingga ke tingkat yang ditetapkan dalam standar, maka reaksi transesterifikasi yang dilakukan dianggap berhasil.

Tabel 1. Rataan karakteristik minyak jarak pagar sebelum dan sesudah dinetralisasi

Table 1. Characteristics of *jatropha* oil before and after neutralization.

Karakteristik/ Characteristics	Minyak jarak pagar/ <i>Jatropha</i> Oil	Minyak yang telah dinetralisasi/ <i>Neutralized jatropha</i> oil
Bilangan asam/ <i>Acid</i> <i>number (mg KOH/g)</i>	$6,11 \pm 0,16$	$0,43 \pm 0,022$
Asam Lemak Bebas/ <i>Free fatty acid</i> (%)	$3,07 \pm 0,11$	$0,22 \pm 0,014$
Kadar Air/ <i>Moisture</i> <i>content (%w/w)</i>	$0,47 \pm 0,028$	$0,06 \pm 0,009$
Viskositas kinematik/ <i>Kinematic viscosity at</i> <i>30°C (cSt)</i>	$50,76 \pm 0,34$	$48,26 \pm 0,29$
Densitas (25°C)/ <i>Density at (g/cm³)</i>	$0,92 \pm 0,017$	$0,91 \pm 0,012$

B. Karakteristik Metil Ester Hasil Transesterifikasi Minyak Jarak Pagar

Karakteristik metil ester hasil proses transesterifikasi satu tahap dan dua tahap, masing-masing dapat dilihat pada Tabel 2 dan Tabel 3.

1. Viskositas Kinematik

Viskositas kinematik menjadi parameter utama dalam penentuan mutu metil ester, karena memiliki pengaruh besar terhadap efektivitas metil ester sebagai bahan bakar. Minyak nabati memiliki viskositas jauh lebih besar dibanding viskositas bahan bakar diesel yang menjadi kendala penggunaan langsung minyak nabati sebagai bahan bakar. Salah satu tujuan utama transesterifikasi adalah menurunkan viskositas minyak nabati sehingga memenuhi standar bahan bakar diesel.

Viskositas kinematik metil ester yang dihasilkan pada penelitian ini berkisar antara 3,72-5,81 cSt atau 3,72-5,81 mm^2/detik . Standar mutu biodiesel ASTM (2003) menetapkan viskositas kinematik biodiesel pada suhu 40°C berkisar 1,9-6,0 cSt. Hasil analisis sidik ragam menunjukkan nisbah mol metanol dan suhu reaksi merupakan faktor yang berpengaruh nyata terhadap perubahan viskositas kinematik, sedangkan interaksi faktor-faktor tersebut tidak berpengaruh nyata.

Uji Duncan menunjukkan perlakuan pada suhu 65°C memberikan respon viskositas kinematik yang lebih tinggi dibandingkan pada suhu 30°C. Pada perlakuan suhu tinggi, terdapat indikasi terjadi reaksi oksidasi termal, yaitu dekomposisi susunan kimiawi akibat pengaruh panas. Reaksi oksidasi ini dapat terjadi selama proses pemanasan minyak sebelum metanol ditambahkan. Reaksi ini juga dapat terjadi pada metil ester saat reaksi transesterifikasi berlangsung.

Peristiwa oksidasi ini menyebabkan terbentuknya molekul hidroperoksida, aldehida, keton dan asam yang dapat mengubah sifat bahan bakar. Senyawa hidroperoksida memicu terjadinya polimerisasi dan mengakibatkan terbentuknya endapan yang tidak larut. Hal ini menyebabkan viskositas metil ester meningkat. Canacki *et al.* (1999) melaporkan adanya peningkatan viskositas pada biodiesel yang diberi perlakuan suhu 60°C, 80°C dan 90°C selama 12 jam.

Suhu reaksi yang tinggi dapat memacu laju reaksi transesterifikasi seiring dengan meningkatnya konstanta laju reaksi, namun perlakuan ini sekaligus memperbesar resiko terjadinya reaksi oksidasi yang dapat meningkatkan viskositas kinematik biodiesel.

Hasil uji Duncan pada variabel perlakuan nisbah mol methanol menunjukkan bahwa respon viskositas kinematik paling tinggi diperoleh dari nisbah mol 3:1 (C1), sementara respon paling rendah diperoleh dari nisbah mol 5:1 (C3).

Tabel 2. Karakteristik metil ester hasil transesterifikasi satu tahap.
 Table 2. Characteristics of methyl ester obtained from one-step transesterification process

Nisbah Molar Metanol dengan Minyak/ Molar ratio of methanol to oil	Suhu reaksi/Reaction temperature					
	30°C (B1)			65°C (B2)		
	Viskositas kinematik /Kinematic viscosity (cSt)	Densitas /Density (g/cm ³)	Bilangan asam/Acid number (mg KOH/g)	Viskositas kinematik /Kinematic viscosity (cSt)	Densitas /Density (g/cm ³)	Bilangan asam/Acid number (mg KOH/g)
3:1(C1)	4,64	0,880	0,41	5,45	0,879	0,79
4:1(C2)	3,85	0,877	0,41	4,25	0,884	0,57
5:1(C3)	3,89	0,877	0,48	4,03	0,878	0,62
6:1(C4)	5,26	0,876	0,51	4,78	0,876	0,61

Tingginya viskositas kinematik pada perlakuan nisbah mol 3:1 menandakan reaksi pembentukan metil ester tidak berjalan dengan tuntas. Jika reaksi tidak berjalan dengan tuntas, akan terdapat banyak trigliserida yang tidak diubah menjadi metil ester. Keadaan ini berdampak pada tingginya nilai viskositas kinematik, karena trigliserida lebih kental dari metil ester. Oleh karena itu viskositas kinematik sekaligus mengindikasikan kesempurnaan reaksi transesterifikasi.

Banyak penelitian yang menganjurkan penggunaan metanol berlebih untuk memicu jalannya reaksi pembentukan metil ester. Secara stoikiometri jumlah mol metanol yang dibutuhkan adalah tiga kali jumlah mol minyak atau nisbah mol metanol 3:1. Jumlah metanol ditingkatkan untuk mempengaruhi kesetimbangan sehingga reaksi bergeser ke arah pembentukan produk. Untuk menjamin keberhasilan reaksi, maka jumlah metanol biasanya ditingkatkan sampai nisbah mol 6:1. Perlakuan nisbah mol metanol 5:1 menghasilkan respon viskositas

kinematik paling rendah. Perlakuan ini tidak berbeda nyata dengan nisbah mol 6:1, akan tetapi nisbah mol 5:1 memerlukan metanol lebih sedikit.

Perlakuan terbaik yang dipilih adalah transesterifikasi dengan nisbah mol metanol 5:1 pada suhu 30°C (B1C3). Pada kombinasi B1C3 ini, proses transesterifikasi satu dan dua tahap masing-masing menghasilkan viskositas kinematik 3,89 cSt dan 3,75 cSt.

2. Densitas

Selain viskositas, densitas juga dapat menjadi parameter keberhasilan reaksi transesterifikasi. Biodiesel dengan densitas lebih dari 0,900 g/cm³ pada 60°F (15,5°C), kemungkinan merupakan hasil dari reaksi yang tidak sempurna. Densitas biodiesel seharusnya berkisar 0,860-0,900 g/cm³ (Syah, 2006). Metil ester minyak jarak pagar dengan kadar ester 99,6% memiliki densitas sebesar 0,879 pada suhu 15°C (Foidl *et al.*, 1996).

Densitas metil ester yang dihasilkan berkisar 0,846-0,884 g/cm³ (Tabel 2 dan 3). Hasil analisis uji sidik ragam

Tabel 3. Karakteristik metil ester hasil transesterifikasi dua tahap.
 Table 3. Characteristics of methyl ester obtained from two-steps transesterification process.

Nisbah molar metanol dengan minyak /Molar ratio of methanol to oil	Suhu reaksi/Reaction temperature					
	30°C (B1)			65°C (B2)		
	Viskositas kinematik /kinematic viscosity (cSt)	Densitas /Density (g/cm ³)	Bilangan asam/Acid number (mg KOH/g)	Viskositas kinematik /kinematic viscosity (cSt)	Densitas /density (g/cm ³)	Bilangan asam/Acid number (mg KOH/g)
3:1(C1)	4,63	0,846	0,43	5,81	0,879	0,40
4:1(C2)	3,72	0,877	0,65	4,19	0,880	0,60
5:1(C3)	3,75	0,874	0,83	3,88	0,876	0,44

Tabel 4. Hasil analisis senyawa ester asam lemak pada metil ester (ME) yang dihasilkan dari proses transesterifikasi satu dan dua tahap.
 Table 4. Analysis results of ester compounds in methyl ester obtained from one and two-steps transesterification process.

No./ No.	Sampel ME/ Sample of ME	Waktu retensi (menit)/ Retention time (minutes)	SI/ Similarity identification with database	Bobot molekul/ Molecular weight	Nama senyawa ester/ Ester compounds	Komposisi (% normalisasi)/ Compositions (% normalisation)
1.	ME satu tahap/ME from one-step process	25,217	94	270	Metil palmitat	18,93
		25,334	92	268	Metil palmitoleat	1,11
		28,598	93	296	Metil oleat	47,46
		28,986	92	294	Metil linoleat	32,20
		31,440	91	382	Metil lignoserat	0,30
					Jumlah:	100,0
2.	ME dua tahap/ ME from two- steps process	25,25	94	270	Metil palmitat	18,65
		25,348	92	268	Metil palmitoleat	1,09
		28,433-28,817	92	296	Metil oleat	47,09
		28,991	92	294	Metil linoleat	32,53
		31,457	90	382	Metil lignoserat	0,26
					Jumlah:	99,62

Keterangan/ Remarks:

Kondisi GCMS QP5000 Shimadzu/ Operational conditions of QP5000 Shimadzu:

- Kolom kapiler/ Capillary coloum : Tipe DB 17, panjang 30 meter, diameter 0,25 mm/ Type DB 17, length 30 m, diameter 0,25 mm
- Suhu program/ Programing temperature : 80°C/3 menit/6°C per menit/260°C/15 menit/ 80°C/3 minutes/6°C per minute/260°C/15 minutes.
- Suhu injektor/ Injector temperature : 300°C, detektor: 300°C, tekanan: 68 kPa, linear velocity: 40,6; flow: 1,3 ml/menit/ 300°C, detector: 300°C, pressure 68 kPa, linear velocity: 40.6; flow: 1.3 ml/minute.
- split ratio : 1:16.

menunjukkan tidak ada faktor yang berpengaruh secara nyata terhadap perubahan densitas. Densitas paling kecil adalah hasil perlakuan B1C1 pada proses dua tahap (0,846 g/cm³), sedangkan yang paling besar pada perlakuan B2C2 pada perlakuan satu tahap (0,884 g/cm³).

Perlakuan terbaik yang dapat disimpulkan pada parameter densitas yaitu B1C3 (suhu 30°C, nisbah mol metanol 5:1) yang menghasilkan densitas 0,875 g/cm³. Pada suhu dan nisbah mol tersebut, densitas metil ester proses satu tahap adalah 0,877 g/cm³, sedikit lebih besar dibandingkan hasil proses dua tahap yaitu 0,874 g/cm³.

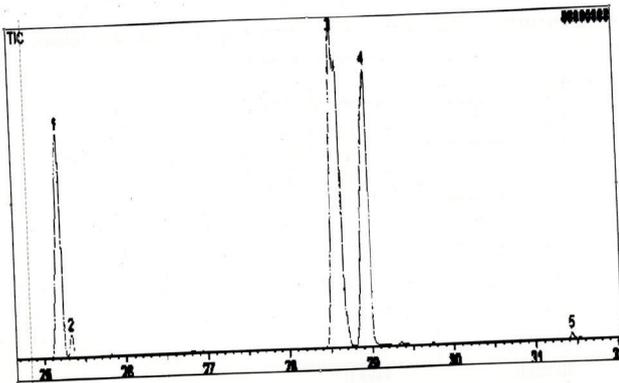
3. Bilangan Asam

Nilai bilangan asam merupakan salah satu indikator mutu pada metil ester. Hal ini disebabkan peningkatan bilangan asam seperti halnya peningkatan viskositas dan bilangan peroksida adalah hasil aktifitas oksidasi pada metil ester (Canacki *et al.*, 1999). Nilai bilangan asam metil ester yang tinggi menunjukkan terjadinya kerusakan atau penurunan mutu metil ester akibat terjadinya oksidasi. Bilangan asam metil ester yang dihasilkan berkisar antara 0,40-0,83 mg KOH/g sampel. Standar mutu biodiesel ASTM (2003) mensyaratkan bilangan asam biodiesel tidak lebih dari 0,80

mg KOH/g sampel. Pada proses transesterifikasi satu tahap, peningkatan nisbah mol metanol tidak menimbulkan perbedaan yang nyata terhadap perubahan bilangan asam, kecuali pada nisbah 6:1; respon bilangan asam pada taraf ini merupakan yang terbesar. Pada proses transesterifikasi dua tahap, peningkatan nisbah mol metanol dari 3:1 ke 4:1 menyebabkan peningkatan bilangan asam secara nyata.

Peningkatan suhu menyebabkan perbedaan yang nyata pada bilangan asam metil ester yang dihasilkan. Pada suhu lebih rendah (30°C), proses transesterifikasi satu tahap menghasilkan respon bilangan asam lebih rendah dibanding dengan proses dua tahap. Perlakuan yang menghasilkan respon bilangan asam paling rendah adalah pada proses dua tahap dengan nisbah mol metanol 3:1 (A2C1). Sementara perlakuan yang menghasilkan respon bilangan asam paling tinggi adalah pada proses dua tahap dengan nisbah mol 4:1 (A2C2).

Pada perlakuan B1C3 (suhu 30°C, nisbah 5:1), nilai bilangan asam rata-rata adalah sebesar 0,66 mg KOH/g sampel. Proses transesterifikasi satu tahap dengan perlakuan B1C3 menghasilkan bilangan asam 0,48 mg KOH/g sampel, sedangkan proses dua tahap dengan perlakuan tersebut dihasilkan bilangan asam 0,83 mg KOH/g sampel.



Waktu retensi/RT, menit (Retention time, minutes)

Gambar 2a. Kromatogram metil-ester hasil proses satu tahap
Figure 2a. Chromatogram of methyl-ester of one-step process

Keterangan /Remarks:

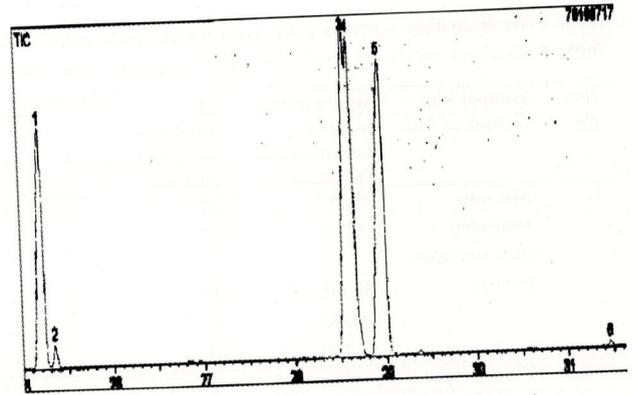
1 = metil palmitat / methyl palmitate, 2 = metil palmitoleat / methyl palmitoleate, 3 = metil oleat / methyl oleate, 4 = metil linoleat / methyl linoleate, 5 = metil lignoserat / methyl lignocerate.

Hasil analisis sidik ragam viskositas kinematik, densitas maupun bilangan asam menunjukkan tidak terdapat pengaruh nyata yang ditimbulkan oleh perlakuan transesterifikasi satu tahap maupun dua tahap. Proses satu tahap dan dua tahap juga menghasilkan nilai konversi metil ester yang tidak berbeda nyata. Hasil analisis GC-MS pada Tabel 4 yang menunjukkan bahwa proses satu tahap menghasilkan konversi 100% sedangkan proses dua tahap 99,62%.

Metil ester hasil proses transesterifikasi dua tahap memiliki bilangan asam yang lebih tinggi. Hal ini disebabkan proses dua tahap membutuhkan waktu yang lebih lama daripada proses satu tahap. Pada proses dua tahap, metil ester mengalami 14 jam pengendapan, dua jam lebih lama daripada proses satu tahap. Pengendapan yang bertujuan memisahkan gliserol, membutuhkan waktu dua jam di tengah proses dan 12 jam setelah reaksi selesai. Dengan waktu pengendapan yang lebih lama, tingkat

Tabel 5. Neraca massa pada proses transesterifikasi satu tahap
Table 5. Mass balance at one-step transesterification process

Bahan dan produk/ Materials and products	Jumlah/ Quantity (g)	Rendemen/ Yields (% w/w MJK)
Minyak jarak kasar (MJK) Crude jatropha oil	1060,00	-
Minyak jarak hasil degumming / Degummed jatropha oil	960,00	90,57%
Minyak jarak netral (MJN) / Neutralized jatropha oil	935,00	88,21%
Metanol/ methanol	171,80	-
KOH	16,29	-
Metil ester/methyl ester	826,74	77,99%
Gliserol/glycerol	199,30	18,80%



Waktu retensi (menit) / retention time (minutes)

Gambar 2b. Kromatogram metil ester hasil proses dua tahap.
Figure 2b. Chromatogram of methyl-ester of two-step process.

Keterangan /Remarks:

1 = metil palmitat / methyl palmitate, 2 = metil palmitoleat / methyl palmitoleate, 3 dan 4 = metil oleat / methyl oleate, 5 = metil linoleat /methyl linoleate, 6 = metil lignoserat / methyl lignocerate.

oksidasi pada proses dua tahap lebih tinggi dari proses satu tahap. Hal ini mengakibatkan bilangan asam yang lebih tinggi dan diduga juga menyebabkan konversi metil esternya sedikit lebih rendah dibandingkan proses satu tahap.

Proses dua tahap secara teoritis dapat meningkatkan pembentukan metil ester namun memiliki resiko oksidasi yang lebih besar. Proses satu tahap menghasilkan respon viskositas dan densitas sedikit lebih tinggi namun bilangan asamnya rendah. Proses satu tahap dipilih sebagai perlakuan terbaik dikombinasikan dengan suhu 30°C dan nisbah mol metanol 5:1 (B1C3).

Metil ester yang dihasilkan berwarna kuning pucat, transparan dan encer. Secara visual tidak terdapat perbedaan antara metil ester dari berbagai perlakuan. Pada saat proses pemisahan, metil ester berada di lapisan atas, sedangkan gliserol berada di lapisan bawah. Gliserol yang terbentuk selama proses transesterifikasi berwarna coklat tua dan kental.

Tabel 6. Neraca massa pada proses transesterifikasi dua tahap.
Table 6. Mass balance at two-steps transesterification process.

Bahan dan Produk/ Materials and products	Jumlah / Quantity (g)	Rendemen / Yields (% w/w MJK)
Minyak jarak kasar (MJK) Crude jatropha oil	1060,00	-
Minyak jarak hasil degumming/ Degummed jatropha oil	960,00	90,57%
Minyak jarak netral (MJN) Neutralized jatropha oil	935,00	88,21%
Metanol/ methanol	171,80	-
KOH	16,29	-
Metil ester/ methyl ester	750,46	70,80%
Gliserol/ glycerol	257,95	24,33%

Semakin rendah nisbah mol metanol dengan minyak, gliserol semakin kental bahkan memadat. Metanol yang tersisa setelah reaksi transesterifikasi berakhir akan bercampur bersama metil ester dan gliserol. Jika nisbah mol metanol rendah, maka sisa metanol ini hanya sedikit, dan akibatnya gliserol semakin kental.

4. Analisis GC-MS Metil Ester

Analisis GCMS dilakukan terbatas pada dua sampel yaitu metil ester hasil transesterifikasi terbaik dari satu dan dua tahap. Tujuan analisis adalah mendeteksi senyawa-senyawa ester asam lemak dan persentase jumlah senyawa tersebut dalam metil ester yang dihasilkan. Ringkasan hasilnya tersaji pada Tabel 4.

Terlihat bahwa tidak terdapat perbedaan senyawa ester asam lemak pada metil ester hasil transesterifikasi satu dan dua tahap (Tabel 4). Persentase komposisi masing-masing senyawa ester asam lemak tersebut tidak jauh berbeda. Urutan besarnya persentase senyawa ester asam lemak juga sama yaitu berturut-turut metil oleat (47,09-47,46%), metil linoleat (32,20-32,53%), metil palmitat (18,65-18,93) dan metil lignoserat (0,26-0,30%).

Jumlah persentase senyawa ester asam lemak pada proses satu tahap adalah 100%, sedangkan pada proses dua tahap adalah 99,62%. Hal ini menunjukkan bahwa pada proses transesterifikasi satu tahap, konversi trigiserida minyak jarak pagar menjadi metil esternya dianggap berlangsung sempurna (100%), sedangkan konversi pada proses transesterifikasi dua tahap adalah 99,62%.

5. Neraca Massa pada Pembuatan Metil Ester (Biodiesel)) Minyak Jarak Pagar.

Perhitungan neraca massa dilakukan dengan basis bahan baku minyak jarak pagar kasar (MJK) sebanyak 1060 g dan dilakukan terpisah dari percobaan utama. Proses transesterifikasi dilakukan satu dan dua tahap seperti diuraikan sebelumnya. Hasilnya tersaji pada Tabel 5 dan 6.

Dari Tabel 5 dan 6 terlihat bahwa rendemen (*yield*) metil ester yang dihasilkan pada proses satu tahap adalah 77,99%, lebih tinggi dibandingkan proses dua tahap yaitu 70,80%. Sebaliknya cairan gliserol sebagai hasil ikutan pada proses satu tahap yaitu 18,80%, lebih rendah dibandingkan pada proses dua tahap (24,33%). Hal ini menunjukkan bahwa proses transesterifikasi satu tahap menghasilkan persentase rendemen (*yield*) metil ester yang lebih baik dibandingkan proses dua tahap.

KESIMPULAN

1. Proses transesterifikasi satu tahap pada suhu 30°C dan nisbah mol metanol 5:1 menghasilkan metil ester dengan karakteristik optimal dengan viskositas kinematik 3,89 cSt, densitas 0,88 g/cm³ dan bilangan asam 0,48 mg KOH/sampel. Rendemen (*yield*) yang dihasilkan adalah 77,99%, lebih tinggi dibandingkan proses dua tahap yaitu 70,80%.
2. Tidak terdapat perbedaan jenis senyawa ester asam lemak pada metil ester hasil transesterifikasi satu dan dua tahap. Urutan besarnya persentase senyawa ester asam lemak pada masing-masing proses reaktif sama yaitu berturut-turut metil oleat (47,09-47,46%), metil linoleat (32,20-32,53%), metil palmitat (18,65-18,93) dan metil lignoserat (0,26-0,30%). Jumlah persentase senyawa ester asam lemak pada proses satu tahap adalah 100%, sedangkan pada proses dua tahap 99,62%.

UCAPAN TERIMAKASIH

Ucapan terimakasih disampaikan kepada Sdr. Ariza Budi Tunjungsari, STP yang telah membantu melaksanakan percobaan ini.

DAFTAR PUSTAKA

- AOAC. 1995. Official Methods of Analysis. The Association of Official Analytical Chemists. Washington, USA.
- ASTM. 1994. Standard Test Method for Viscosity of Petroleum Product (ASTM-D 445). American Society for Testing and Material. Philadelphia, USA.
- ASTM. 2003. Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B 100) for Middle Distillate Fuels (ASTM -D 6751). American Society for Testing and Material, Philadelphia, USA.
- Canacki, M., A. Monyem and J. Van Gerpen 1999. Accelerated oxidation processes in biodiesel. *Transaction of the American Society of Agricultural Engineers* 42(6) : 1565-1572.
- Darnoko, D. and M. Cheryan 2000. Kinetics of palm oil transesterification in batch reactor. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 77:1263-1237.
- Dmytryshyn, S.L., A.K. Dalai, S.T. Chaudari, H.K. Mishra and M.J. Reaney. 2004. Synthesis and characterization of vegetable oil derived esters: Evaluation of their diesel additive properties. *Bioresource Technology* 92:55-64.
- Dorado., M.P., E. Ballesteros, J.A. De Almeida, C. Schellert, H.P. Lohrlein and R. Krause. 2002. An alkali-catalyzed transesterification process for high free fatty acid waste oils. *Transaction of American Society of Agricultural Engineers* 45(3): 525-529.
- Foidl, N., G. Foidl, M. Sanchez, M. Mittelbach, and S. Hackle. 1996. *Jatropha curcas* for biodiesel production in Nicaragua. *Bioresource Technology* 58(1): 77-82.

- Freedman, B., E.H. Pryde and T.L. Mounts. 1984. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable Oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 61:1638-1643.
- Gerpen, J.V. 2004 . Biodiesel Production and Quality. Department of Biological and Agricultural Engineering. University of Idaho, Moscow.
- Khan, A. K. 2002. Research Into Biodiesel Kinetics and Development. The University of Queensland, Queensland.
- Lang, X., A.K. Dalai, N.N. Bakhshi, M.J. Reaney and P.B. Hertz. 2001. Preparation and characterization of bio-diesels from various bio-oils. *Bioresouce Technology* 80: 77-82.
- Ma, F. and M.A.Hanna. 1999. Biodiesel production : A Review. *Bioresouce Technology* 70: 77-82.
- Noureddini, H. and D.Zhu . 1997. Kinetics of transesterification of soybean oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.*74:1457-1463.
- Prabowo, D., M. Herman dan Y. Ferry 2006. Pengaruh pengolahan tanah dan pemupukan terhadap pertumbuhan dan produksi awal jarak pagar. *Di dalam* E. Karmawati *et al.* (Eds.) Prosiding Lokakarya II Status Teknologi Tanaman Jarak Pagar (*Jatropha curcas* L.). Puslitbang Perkebunan, Bogor.
- Swern, D. 1982. Bailey's Industrial Oil and Fat Products. Ed. 4 Volume 2. John Wiley and Sons. New York.
- Syah, A. N. A. 2006. Biodiesel Jarak Pagar: Bahan bakar alternatif yang ramah lingkungan. AgroMedia Pustaka, Jakarta.