
PEMBUATAN BIODIESEL BERKUALITAS BAIK DENGAN ACID PRE-TREATMENT

Dwi Ardiana Setyawardhani*, Sperisa Distantina, Nuryah Dewi, Minyana Dwi Utami
Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Sebelas Maret

*Email : ardiana@uns.ac.id

Abstract: *Based on the increasing of energy requirement, the world biodiesel-demand will rise. The Indonesian production-capacity was 2.5% of total national requirement in 2006. One of the reasons is using edible oil as feedstock. Exploration of new crops and unexploited oil crops is needed to develop. Rubber seed is a potential feedstock for biodiesel in case of its high proportion of oil. By using a proper pretreatment, we could produce high quality biodiesel. A two-step trans-esterification process was developed to convert the oil to methyl esters (biodiesel). The first step, acid pre-treatment using HCl, H₂SO₄ dan H₃PO₄ on 2,5% v/v as catalyst on the ratio of methanol to oil is 6 : 1, 60°C in 2 hours . The second step, alkaline (KOH) catalyzed trans-esterification was processed in 1 hour, 2% catalyst, 50°C, on the ratio of methanol to oil is 6 : 1. The biodiesel characteristics were analyzed and compared to biodiesel produced from crude rubber seed oil. The important properties of biodiesel such as specific gravity, kinematic viscosity, flash point, and pour point were found out and matched to Indonesian National Standard (SNI), except the Carbon residue, which higher than the standard.*

Keywords: *acid pre-treatment, rubber seed oil, biodiesel*

1. Pendahuluan

Dalam 15 tahun terakhir, permintaan BBM terus meningkat (sekitar 6% per tahun), dan ini tidak diimbangi oleh peningkatan sumber daya alam serta penghematan pemakaian bahan bakar minyak (Sugiyono, 2005). Konsumsi terbesar BBM di Indonesia adalah untuk sektor transportasi. Negara kita, saat ini, ironisnya telah menjadi negara pengimpor minyak. Kurang dari 5 tahun terakhir, impor bahan bakar solar bahkan telah mencapai 30% kebutuhan nasional. Di sisi lain, penurunan produksi minyak telah mencapai 10%. Penggunaan bahan bakar alternatif (BBA) yang mudah diperbaharui sangat perlu dikembangkan.

Penggunaan biodiesel secara massal sebagai BBA juga terkendala oleh biaya produksi yang cukup mahal. Menurut Behzadi (2007), 70% biaya produksi biodiesel berasal dari biaya bahan baku.

Indonesia merupakan negara yang kaya akan berbagai tanaman penghasil minyak nabati. Minyak yang diperoleh hanya sebagian kecil yang diproduksi secara massal untuk kebutuhan pangan. Minyak bekas pakai atau minyak yang tergolong *non edible fat* dapat dikembangkan sebagai bahan baku biodiesel. agar tidak mengganggu stabilitas dan ketahanan pangan, sekaligus mampu

menurunkan biaya produksi biodiesel. Biji karet yang selama ini hanya terbuang, dapat dimanfaatkan sebagai sumber minyak untuk biodiesel. Dengan *pre-treatment* yang sesuai, dapat dihasilkan biodiesel berkualitas baik.

Menurut Ramadhas (2004), minyak yang diperoleh dari ekstraksi suatu bagian tanaman (*crude oil*) memiliki kadar *free fatty acid* (FFA) yang cukup tinggi. Umumnya, proses esterifikasi minyak menjadi biodiesel dilakukan dengan katalis basa, karena reaksi dapat berlangsung pada suhu relatif rendah dengan konversi yang relatif besar. Namun apabila minyak kasar diesterifikasi langsung dengan katalis basa, FFA akan tersaponifikasi membentuk sabun yang mempersulit pemisahan biodiesel dari gliserol sebagai produk sampingnya. Untuk itu, proses esterifikasi perlu dilakukan dalam 2 tahap. Pertama, esterifikasi menggunakan katalis asam untuk menurunkan kadar FFA (*acid pretreatment*), kemudian yang kedua dengan katalis basa untuk mengkonversikan minyak menjadi biodiesel.

Dalam reaksi esterifikasi dikenal berbagai jenis asam anorganik yang dipergunakan sebagai katalis. Katalis apa yang sebaiknya dipergunakan dalam esterifikasi minyak menjadi biodiesel perlu dipelajari. Hal ini penting untuk dapat

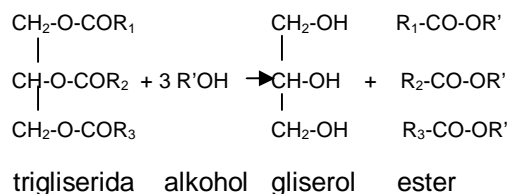
menghasilkan biodiesel berkualitas baik dari minyak kasar. Penelitian tentang biodiesel dari minyak biji karet yang telah dilakukan sebelumnya oleh Ramadhas dkk (2005), Darismayanti dkk (2008) dan Sukmawati (2009) meninjau pembuatan biodiesel dengan acid pre-treatment menggunakan katalis H_2SO_4 . Ikuwagwu dkk (2000) membuat biodiesel tanpa acid pre-treatment. Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari pengaruh jenis katalis asam anorganik di dalam proses *acid pretreatment* terhadap karakter dan kualitas biodiesel yang dihasilkan. Pengaruh kondisi reaksi yang meliputi suhu, waktu reaksi, perbandingan minyak dan metanol, serta konsentrasi katalis tidak dipelajari di dalam penelitian ini, tetapi mengacu pada penelitian-penelitian yang telah dilakukan sebelumnya.

2. Teori dasar

Tanaman karet termasuk famili *Hevea*. Kadar minyak dalam biji karet adalah 40-50%. Minyak biji karet mengandung 35% asam lemak tak jenuh, 17-21% asam oleat, 35-38% asam linoleat, 21-24% asam linolenat, 1% asam arachidat, 5-12% asam stearat, 9-12% asam palmitat, dan 2-20% asam lemak bebas. Kandungan asam linoleat yang tinggi menurunkan kestabilan minyak. Kestabilan minyak bertambah dengan cara hidrogenasi atau dengan penambahan anti oksidan, yaitu *tokoferol*.

Minyak nabati bisa langsung dimanfaatkan untuk bahan bakar karena memiliki nilai kalor yang tinggi (Watanabe, 2001). Namun demikian minyak nabati memiliki kekentalan yang relatif tinggi dibanding minyak dari fraksi minyak bumi, karena adanya percabangan pada rantai karbonnya yang cenderung panjang. Kekentalan ini dapat dikurangi dengan memutus percabangan rantai karbon tersebut melalui proses esterifikasi (alkoholisasi terhadap asam lemak dari minyak nabati) menggunakan alkohol fraksi ringan, misalnya metanol atau etanol. Pada reaksi esterifikasi diperlukan adanya katalis karena cenderung berjalan lambat. Katalis berfungsi untuk menurunkan energi aktivasi. Katalis yang digunakan dapat berupa asam, basa maupun penukar ion. Dengan katalis basa reaksi dapat berlangsung pada suhu kamar atau lebih rendah, sementara dengan katalis asam reaksi berlangsung dengan baik pada suhu sekitar $100^\circ C$ atau lebih. Tanpa katalis, reaksi esterifikasi baru dapat berlangsung pada suhu minimal $250^\circ C$ (Kirk & Othmer, 1980).

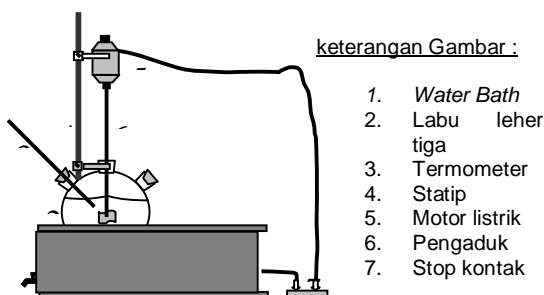
Persamaan reaksi esterifikasi total yang terjadi adalah :



R' adalah gugus metil, dan $R_1 - R_3$ merupakan gugus asam lemak jenuh dan tak jenuh rantai panjang.

3. Metodologi

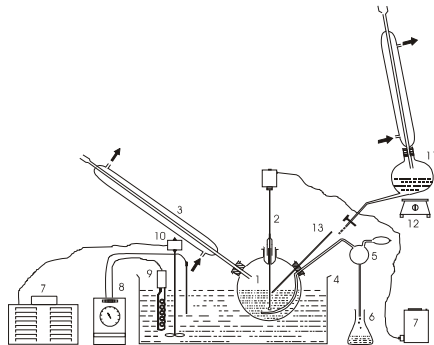
Bahan-bahan yang dipergunakan dalam penelitian ini meliputi biji karet, metanol, n-heksan, katalis (HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 , KOH) serta bahan-bahan untuk analisis. Tahapan penelitian yang dilakukan meliputi 1) Preparasi bahan baku, biji karet dikupas dan dihancurkan untuk kemudian diekstrak minyaknya menggunakan alat soklet dan pelarut n-heksan.



Gambar 1. Skema rangkaian alat ekstraksi

2) Tahap acid pretreatment, minyak direaksikan dengan metanol dalam labu leher tiga berpengaduk dan berpendingin balik. Kondisi yang digunakan dalam reaksi ini adalah suhu $60^\circ C$, rasio minyak / metanol 1 : 6 mgek, kecepatan pengadukan 600 rpm, waktu reaksi 2 jam dan konsentrasi katalis 2,5% volume minyak. Variabel berubah yang digunakan adalah jenis katalis (HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4). 3) Tahap esterifikasi, minyak direaksikan dengan metanol dalam labu leher tiga berpengaduk dan berpendingin balik pula. Namun kondisi yang digunakan dalam reaksi ini adalah suhu $50^\circ C$, rasio minyak / metanol 1:6 mgek, kecepatan pengadukan 500 rpm, waktu reaksi 1 jam dan konsentrasi katalis (KOH) 2% berat minyak. 4) Tahap pemurnian biodiesel, biodiesel yang diperoleh dari reaksi esterifikasi dipisahkan dari gliserol sebagai hasil samping dengan pengendapan selama

±20 jam. Biodiesel akan terpisah sebagai lapisan atas, dan gliserol berada di lapisan bawah. Biodiesel yang diperoleh dicuci dua kali dengan aquadest dan sisa methanol diuapkan pada suhu 80°C. Larutan ester inilah yang kemudian dianalisa sifatnya dengan metode standar ASTM. Sifat fisis yang dianalisa meliputi *specific gravity*, *pour point*, *flash point*, *viscosity*, *ash content* dan residu karbon. Gambar rangkaian alat penelitian tertera pada Gambar 1 dan 2.



Keterangan :

1. Labu leher tiga
2. Pengaduk mekanik
3. Pendingin balik
4. Water-bath
5. Pengambil cuplikan
6. Penampung cuplikan
7. Powerstat
8. Termostat
9. Pemanas celup
- 10 Pengaduk
11. Labu Pemanas metanol
12. Pemanas metanol
13. Termometer

Gambar 2. Rangkaian Alat Esterifikasi

4. Hasil dan pembahasan

Minyak yang diekstrak dari biji karet dengan pelarut n-heksan diperoleh dengan rendemen 30 mL minyak tiap 100 gr biji kupas. Minyak dianalisa komposisinya dengan Gas Chromatography Mass Spectroscopy (GC-MS) memiliki komposisi asam lemak seperti tertera pada Tabel 1.

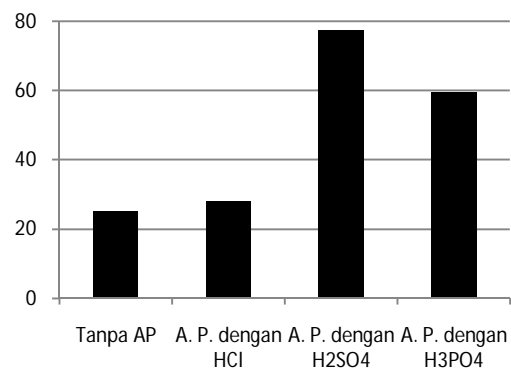
Sedangkan perolehan biodiesel hasil dengan *acid pretreatment* maupun tanpa *acid pretreatment* dibandingkan pada Tabel 2.

Tabel 1. komposisi asam lemak minyak biji karet

No	Asam lemak	Komposisi (%)
1	Asam palmitat	13,11
2	Asam stearat	12,66
3	Asam arachidat	0,54
4	Asam oleat	39,45
5	Asam linoleat	33,12
6	Lain-lain	1,12

Tabel 2. Perolehan biodiesel dari minyak biji karet

Proses	% Volume biodiesel terhadap minyak biji karet awal
Tanpa <i>acid pretreatment</i>	25,00
A. P. dengan HCl	28,04
A. P. dengan H ₂ SO ₄	77,60
A. P. dengan H ₃ PO ₄	59,64



Gambar 3. Rendemen biodiesel dengan berbagai katalis acid pretreatment

Hasil uji sifat fisis biodiesel disesuaikan dengan spesifikasi SNI tercantum pada Tabel3.

Tabel 3. Hasil uji karakteristik biodiesel minyak biji karet

Parameter (Metode)	Hasil uji Biodiesel minyak biji karet				SNI 04-7182- 2006
	Tanpa A.P.	Acid Pre-treatment (A.P.) dengan katalis :			
		HCl	H ₂ SO ₄	H ₃ PO ₄	
Massa jenis, kg/m ³ (ASTM D 1298)	-	888,8	876,4	907,4	850-890 (40 °C)
Viskositas kinematik pada 40 ^o C, mm ² /s(cst) (ASTM D 445)	11,707	12,8703	6,324	1,228	2,3-60
Titik nyala (mangkok tertutup), °C (ASTM D 93)	178	114	106	29	Min 100
Titik tuang, °C (ASTM D 97)	3,0	0	3,0	< -33	Maks 18
Residu karbon : Dalam contoh asli (ASTM D 189)	0,852	0,9444	0,426	0,311	Maks 0,05
Ash Content, % massa (ASTM D 482)	-	-	0,034	0,154	Maks 0,02

Dari data-data di atas terlihat bahwa secara umum penggunaan acid pre-treatment sangat penting untuk meningkatkan rendemen biodiesel dari minyak biji karet. Menurut Ramadhas (2004), minyak biji karet kasar (crude oil) memiliki kadar Free Fatty Acids (FFA) sekitar 17%. Hal ini hampir tidak memungkinkan untuk melakukan esterifikasi langsung dengan katalis basa. Ini terlihat pada tabel 2 yang menunjukkan bahwa perolehan biodiesel hanya 25% dibandingkan volume minyak bahan baku. Setelah mengalami acid pre-treatment, terlihat ada peningkatan terhadap rendemen biodiesel yang dihasilkan. Rendemen terbesar dicapai pada esterifikasi dengan katalis H₂SO₄. Namun demikian, dengan katalis tersebut, warna biodiesel yang dihasilkan paling gelap dibandingkan penggunaan katalis asam yang lain. Menurut Ramadhas (2004) pula, makin tinggi konsentrasi H₂SO₄, warna biodiesel makin gelap. Ada kemungkinan, kadar 2,5% volume yang digunakan pada penelitian ini terlampaui tinggi sehingga disarankan untuk dikurangi.

Sifat fisis biodiesel yang mengalami acid pre-treatment secara umum cukup memenuhi spesifikasi SNI. Untuk biodiesel yang dihasilkan dari esterifikasi dengan katalis HCl dan H₂SO₄, specific gravity, viskositas, titik nyala (*flash point*) dan titik tuang (*pour point*)

memenuhi spesifikasi SNI, sementara untuk residu karbon memberikan hasil yang lebih besar. Namun demikian untuk viskositas, specific gravity, residu karbon dan titik nyala biodiesel dengan katalis H₂SO₄ lebih rendah dibanding dengan katalis HCl. Viskositas yang rendah akan mengakibatkan minyak mudah dialirkan, daya pompa kecil, serta pengabutan / injeksi yang baik (Tambun, 2006). Titik nyala umumnya terkait dengan masalah keamanan (*safety*), sehingga bahan bakar sebaiknya memiliki titik nyala cukup tinggi. Sedangkan kadar residu karbon sebaiknya serendah mungkin agar tidak menyumbat pipa dan nozzle pembakaran serta mengganggu aliran bahan bakar. Parameter titik tuang untuk BBM di Indonesia tidak terlalu menjadi masalah, karena suhu udara yang cukup tinggi di daerah tropis tidak memungkinkan bahan bakar cepat membeku.

Penggunaan katalis H₃PO₄ untuk acid pre-treatment ternyata tidak memberikan hasil yang baik untuk kualitas biodiesel. Dari tabel 3 terlihat bahwa untuk seluruh sifat fisis yang dianalisis tidak ada yang memenuhi spesifikasi standar SNI untuk biodiesel.

Sifat fisis biodiesel dari esterifikasi langsung minyak biji karet dengan katalis KOH (tanpa *acid pretreatment*) ternyata cukup baik, ditinjau dari viskositas, titik nyala dan titik

tuang, semua memenuhi spesifikasi SNI, kecuali untuk residu karbon yang memberikan hasil lebih besar.

5. Kesimpulan

Biodiesel yang berkualitas paling baik diperoleh dari proses esterifikasi yang menggunakan H₂SO₄ sebagai katalis dalam acid pre-treatment. Hal ini ditinjau dari rendemen yang terbesar, serta viskositas, specific gravity, residu karbon dan titik nyala yang telah memenuhi SNI.

Daftar Pustaka

- [1] Darismayanti dan Eli Novi, 2008, *Pengaruh Jumlah Reaktan dan Waktu Reaksi pada Pembuatan Biodiesel dari Biji Karet (hevea brasiliensis) dengan Proses Transesterifikasi*, Undergraduate Theses, Chemical Engineering, ITS, Surabaya
- [2] Griffin, R.C., 1958, "Technical Methods of Analysis", 2nd Edition, Mc Graw Hill Book Company, New York
- [3] O. E. Ikwuagwu, O.E, Ononogbu, I.C. and Njoku, O.U, 2000, *Production of biodiesel using rubber [Hevea brasiliensis (Kunth. Muell.)] seed oil*, Industrial Crops and Products, Volume 12, Issue 1, June 2000, Pages 57-62
- [4] Kirk, R.E. and Othmer, D.F., 1980, "Encyclopedia of Chemical Technology", vol. 9, 3 ed., John Wiley and Sons, New York.
- [5] Ramadhas, A.S., Jayaraj, S. and Muraleedharan, C., 2004, *Biodiesel Production from High FFA Rubber Seed Oil*, Fuel, 84,4, pp.335-340
- [6] Ramadhas, A.S., Muraleedharan, C and Jayaraj, S., 2005, *Performance and Emission Evaluation of a Diesel engine Fueled with Methyl ester of Rubber Seed Oil*, Renewable Energy, vol. 30, pp 1789-1800.
- [7] Sugiyono, A., 2005, Pemanfaatan Biofuel dalam Penyediaan Energi Nasional Jangka Panjang, Seminar Teknologi untuk Negeri.
- [8] Sukmawati, N.E., 2009, *Pengaruh Katalis Asam Sulfat Dan Suhu Pada Esterifikasi Minyak Biji Karet Menjadi Biodiesel*, Undergraduate Theses, Politeknik Negeri Sriwijaya, Palembang
- [9] Swern, D., 1982a, "Bailey's Industrial Oil and Fat Products", vol.1, 4 ed., John Wiley and Sons, New York
- [9] Swern, D., 1982b, "Bailey's Industrial Oil and Fat Products", vol.2, 4 ed., John Wiley and Sons, New York
- [10] Tambun, R., 2006, *Buku Ajar Teknologi Oleokimia*, USU, Medan
- [11] Watanabe, Y., Shimada, Y., Sugihara, A., Tominaga, Y., 2001, *Enzymatic Conversion of Waste Edible Oil to Biodiesel Fuel in a Fixed-Bed Reactor*, J. Am.Oil Chem. Soc., 78, 703 – 707.