

STUDI KINETIKA REAKSI PEMBUATAN BIODIESEL DARI MINYAK NYAMPLUNG MENGGUNAKAN IRADIASI MICROWAVE

Nisa Nurhidayanti
Sekolah Tinggi Teknologi Pelita Bangsa
nisa.kimia@pelitabangsa.ac.id

Abstrak -Minyak nyamplung (*Calophyllum inophyllum* Linn) adalah salah satu bahan baku yang potensial untuk produksi biodiesel karena kandungan minyaknya yang tinggi. Minyak nyamplung mengandung asam lemak bebas yang tinggi, proses *pretreatment* dalam penelitian ini dapat mereduksi asam lemak bebas dari 27,978 % menjadi 1,269% sehingga minyak dapat dilanjutkan pada proses transesterifikasi. Iradiasi *microwave* digunakan pada proses transesterifikasi sebagai metode alternatif yang lebih cepat dibandingkan dengan metode refluks konvensional. Tujuan penelitian ini untuk mengidentifikasi metil ester dalam produk, mengkaji kinetika reaksi pembuatan biodiesel dan mengkaji pengaruh penggunaan iradiasi *microwave* terhadap energi aktivasi dan laju reaksi transesterifikasi dibandingkan dengan metode konvensional. Power *microwave* (100, 200 dan 400W), waktu iradiasi (5, 7, 10, 12 dan 15 menit) dan suhu reaksi (50, 55, 60, 65 dan 70 °C) digunakan sebagai parameter penelitian. Kondisi operasi terbaik menggunakan power *microwave* 200W pada suhu 65 °C selama 5 menit, yield biodiesel maksimal sebesar 84,62% dan sifat fisik biodiesel telah memenuhi standar SNI 04-7182-2006, ASTM 6751-02 dan EN-14214. Biodiesel nyamplung mengandung 30,23% metil oleat, 25,76% metil linolelaidat, 19,21% metil palmitat, 15,75% metil stearat, 2,11% metil lignocerat, 1,41% metil eicosanoic, 0,54% metil behenate dan 0,37% metil palmitoleat. Biodiesel nyamplung dengan iradiasi *microwave* memiliki energi aktivasi (E_a) sebesar 2579,834 J/mol, faktor tumbukan (A) sebesar 1,0161 L/mol menit, laju reaksi transesterifikasi (r_t) = $1,0161e^{(-2579,834/RT)}$ [ME] dan waktu reaksi selama 5 menit. Sedangkan biodiesel nyamplung dengan metode konvensional memiliki energi aktivasi (E_a) sebesar 4831,265 J/mol, faktor tumbukan (A) sebesar 0,3772 L/mol, laju reaksi transesterifikasi (r_t) = $0,3772e^{(-4831,265/RT)}$ [ME] dan waktu reaksi selama 30 menit. Hasil penelitian menunjukkan penggunaan iradiasi *microwave* dapat meningkatkan laju reaksi transesterifikasi, menurunkan energi aktivasi dan mengurangi waktu reaksi menjadi 1/6 kali lebih cepat dibandingkan metode konvensional.

Kata kunci: biodiesel, iradiasi *microwave*, kinetika reaksi, minyak nyamplung

Abstract - Nyamplung (*Calophyllum inophyllum* Linn) is an potential feedstock for biodiesel production because of its high oil content. As nyamplung oil contains high free fatty acid, a pretreatment process in this research was carried out to reduce the amount of FFA from 27.498 wt% to 1.269 wt% so that the oil can be resumed in the transesterification process. Microwave irradiation is used in the transesterification process as an alternative method that is faster than the conventional reflux method. The purpose of this research was to study identify methyl ester in the product, examine the kinetics of biodiesel and assess the effect of using microwave irradiation to activation energy and the rate of transesterification reactions compared to conventional methods. Microwave power (100, 200 and 400W), reaction time (5, 7, 10, 12 and 15 minutes) and reaction temperature (50, 55, 60, 65 and 70 °C) were selected as experimental parameters. The optimum conditions for transesterification process is using microwave power of 200W at 65 °C for 5 minutes to obtain yield biodiesel of 84.62% and physical properties biodiesel meet the standard of SNI 04-7182-2006, ASTM 6751-02 and EN-14214. Nyamplung biodiesel contains about 30.23% of methyl oleic, 25.76% of methyl linolelaidate, 19.21% of methyl palmitic, 15.75% of methyl stearic, 2.11% of methyl lignoceric, 1.41 % of methyl eicosanoic, 0.54% of methyl behenate and 0.37% of methyl palmitoleic. Nyamplung biodiesel preparation using microwave irradiation has the activation energy (E_a) of 2579.834 J / mol, collision factor (A) of 1.0161 L/mol min, the rate of transesterification reaction (r_t) = $1,0161e^{(-2,579,834 / RT)}$ [ME] and reaction time of 5 minutes. Nyamplung biodiesel preparation using the conventional method has the activation energy (E_a) of 4831.265 J / mol, collision factor (A) of 0.3772 L / mol and the rate of the transesterification reaction (r_t) = $0.3772e^{(-4,831.265 / RT)}$ [ME] and reaction time of 30 minutes. The results showed the use of microwave irradiation increases the rate of transesterification reaction, lowering the activation energy and reduce the reaction time becomes 1/6 times faster than conventional methods.

Keywords: biodiesel, microwave irradiation, , reaction kinetic, *Calophyllum inophyllum* oil

1. PENDAHULUAN

Kebutuhan bahan bakar minyak dari tahun ke tahun terus meningkat. Indonesia sebagai salah satu negara di ASEAN yang sampai saat ini penggunaan sumber energinya masih sangat bergantung pada bahan bakar fosil. Energi fosil yang digunakan sebagai sumber daya

energi utama di Indonesia terdiri dari minyak, gas dan batubara. Berdasarkan rasio cadangan produksi sumber energi fosil, potensi pemanfaatan energi fosil yang paling tinggi adalah penggunaan batubara, dalam waktu sekitar 70 tahun lagi persediaannya akan habis, sedangkan energi fosil yang menempati peringkat

kedua yaitu sumber daya gas yang diperkirakan masih dapat bertahan hingga sekitar 28 tahun lagi. Sumber energi fosil berupa minyak merupakan sumber energi yang potensinya paling kecil, yaitu masih dapat dimanfaatkan dalam jangka waktu sekitar 7 tahun lagi, apabila tidak ditemukan cadangan baru dan tidak ada usaha untuk menggantikan energi fosil dengan energi alternatif yang tersedia di alam (Sugiyono, 2014). Salah satu cara untuk meminimalisir ketergantungan terhadap bahan bakar fosil dan agar dapat memenuhi syarat lingkungan global adalah dengan mengembangkan biodiesel sebagai bahan bakar terbarukan yang ramah lingkungan dan berkelanjutan.

Bahan baku pembuatan biodiesel yang digunakan di Indonesia adalah minyak kelapa sawit dan minyak jarak pagar. Penggunaan minyak kelapa sawit sebagai bahan baku biodiesel dinilai kurang efisien karena mengganggu ketahanan pangan. Sedangkan minyak jarak pagar masih menjadi kendala karena rendahnya produktivitas tanaman jarak pagar. Salah satu tanaman non pangan yang memiliki potensi menghasilkan randemen biodiesel yang tinggi adalah nyamplung (*Calophyllum inophyllum* Linn). Minyak nyamplung adalah minyak non pangan dan menjadi bahan baku penting untuk produksi biodiesel.

Pemilihan teknologi untuk proses pembuatan biodiesel sangat penting karena biodiesel merupakan suatu sumber energi terbarukan sehingga proses pembuatan biodiesel harus memperhatikan efisiensi prosesnya. Iradiasi *microwave* adalah salah satu metode yang dapat mempercepat terjadinya reaksi transesterifikasi, hal ini dikarenakan energi dapat langsung ditransfer ke reaktan tanpa media perantara sehingga proses transfer panas akan lebih efektif jika dibandingkan dengan metode refluks konvensional, sehingga proses terjadinya reaksi membutuhkan waktu yang lebih singkat. Penggunaan iradiasi *microwave dalam proses transesterifikasi* adalah metode terbaik untuk mempersingkat waktu reaksi dan meningkatkan yield pada produksi biodiesel (Motasemi & Ani, 2012). Penelitian mengenai kinetika reaksi menggunakan teknik konvensional dua tahap telah dilakukan sebelumnya oleh Sahirman (2009), namun belum diteliti menggunakan iradiasi *microwave*. Oleh karena itu, perlu dikaji kinetika reaksi pembuatan biodiesel dari minyak nyamplung menggunakan iradiasi *microwave*.

Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mengidentifikasi metil ester yang terkandung dalam biodiesel dari minyak nyamplung menggunakan iradiasi *microwave* dan mengkaji kinetika reaksi transesterifikasi minyak nyamplung menggunakan iradiasi *microwave* dengan katalis dan kinetika reaksi transesterifikasi minyak nyamplung metode konvensional dengan katalis.

Penelitian ini diharapkan dapat bermanfaat untuk mengurangi ketergantungan penggunaan bahan bakar fosil sehingga masyarakat dapat memanfaatkan potensi sumber daya minyak non pangan, khususnya minyak

nyamplung untuk menghasilkan bahan bakar alternatif ramah lingkungan, menciptakan infrastruktur pekerjaan baru dan dapat meningkatkan kesejahteraan masyarakat, serta dapat berkontribusi dalam upaya menangani permasalahan mengenai menipisnya cadangan bahan bakar fosil dengan menyediakan alternatif bahan bakar yang dapat diperbaharui /renewable dan ramah lingkungan serta mengatasi kerugian aspek sosial ekonomi dari teknologi biodiesel saat ini, mengatasi tantangan perubahan iklim dan meningkatkan ketahanan energi nasional.

2. KAJIAN PUSTAKA DAN PERUMUSAN HIPOTESIS

Bahan bakar fosil konvensional berkontribusi pada pemanasan global melalui peningkatan gas rumah kaca (GRK). Sehingga diperlukan energi alternatif, terbarukan, berkelanjutan, efisien, biaya produksi rendah, dengan emisi yang lebih rendah (Demirbas, 2009). Pemilihan bahan baku yang sesuai adalah masalah penting untuk memastikan biaya produksi biodiesel yang rendah. Bahan baku biodiesel harus memenuhi persyaratan untuk produksi biodiesel dengan biaya produksi rendah dan produksi skala besar (Silitonga *et al*, 2013).

Secara umum, bahan baku biodiesel dapat dikategorikan menjadi empat kelompok: (i) minyak nabati pangan: kedelai, kelapa sawit, bunga matahari, safflower, rapeseed, kelapa dan kacang; (ii) minyak non pangan: jatropha, karanja, mahua, biji rami, biji kapas, nimba, camelina dan nyamplung; (iii) limbah atau minyak daur ulang: minyak goreng bekas, minyak pomace; dan (iv) lemak hewan: lemak daging sapi, lemak babi, lemak ayam dan minyak ikan (Kumar *et al*, 2013). Minyak non pangan, limbah atau minyak daur ulang serta lemak hewan merupakan bahan baku biodiesel generasi kedua. Produksi biodiesel dari minyak non pangan lebih mudah dibudidayakan di lahan yang tidak cocok untuk tanaman pangan dengan biaya yang jauh lebih rendah dibandingkan tanaman minyak pangan dan pertumbuhan tanaman ini mengurangi konsentrasi CO₂ di atmosfer (Bankoviü-Iliü *et al*, 2012).

Biodiesel pada dasarnya diproduksi dengan transesterifikasi menggunakan alkohol dengan katalis basa. Proses ini cocok untuk minyak dengan kandungan *free fatty acid* (FFA) yang sangat rendah untuk menghindari pembentukan sabun. Minyak *Calophyllum inophyllum* Linn mengandung FFA yang tinggi (~27 wt.%), oleh karena itu tidak dapat dikonversi secara langsung menjadi biodiesel mengikuti reaksi transesterifikasi berkatalis basa secara konvensional. Metode dua atau tiga tahap telah diterapkan untuk menghasilkan biodiesel berkualitas tinggi dari bahan baku ini oleh beberapa peneliti. Misalnya, Sahoo *et al.*, (2009) menggunakan proses transesterifikasi tiga tahap untuk menghasilkan biodiesel dari minyak *C. Inophyllum* dengan bilangan asam awal 44 mg KOH/g. Venkanna & Reddy (2009)

STUDI KINETIKA REAKSI PEMBUATAN BIODIESEL DARI MINYAK NYAMPLUNG MENGGUNAKAN IRADIASI MICROWAVE

meneliti biodiesel dari minyak *Calophyllum inophyllum* Linn melalui *pretreatment* esterifikasi berkatalis asam, tahap transesterifikasi dan *post treatment*. SathyaSelvabala *et al* (2011) melakukan proses dua tahap untuk menghasilkan biodiesel dari minyak nyamplung menggunakan katalis asam padat dimodifikasi zeolite untuk langkah *pretreatment* diikuti oleh reaksi transesterifikasi berkatalis KOH.

Penelitian Prihanto dkk, 2013 tentang pembuatan biodiesel dari minyak nyamplung melalui transesterifikasi dua tahap menunjukkan bahwa semakin besar rasio molar metanol terhadap minyak dapat meningkatkan yield biodiesel. Suhu reaksi transesterifikasi yang semakin tinggi juga berbanding lurus dengan yield biodiesel yang dihasilkan. Konsentrasi katalis basa kalium hidroksida yang digunakan untuk menghasilkan yield maksimal adalah pada konsentrasi katalis KOH sebesar 1,25 %. Hasil penelitian menunjukkan bahwa melalui transesterifikasi dua tahap dapat meningkatkan yield biodiesel dari minyak biji nyamplung. Kondisi terbaik pembuatan biodiesel dari minyak biji nyamplung adalah pada suhu 60 °C, rasio metanol terhadap minyak nyamplung sebesar 8:1 dan konsentrasi katalis KOH 1,25 %. Yield biodiesel sebesar 92,98 %. Biodiesel yang dihasilkan telah memenuhi standar SNI 04-7182-2006 dengan kadar metil ester 99,61 % sebagai bahan bakar mesin diesel.

Penggunaan *microwave* dilakukan oleh Priambodo *et al* (2015) pada reaksi transesterifikasi minyak goreng segar dan minyak goreng bekas. Faktor utama yang mempengaruhi proses transesterifikasi adalah rasio molar metanol terhadap minyak, jumlah katalis dan waktu reaksi. Penggunaan iradiasi *microwave* menghasilkan konversi yield biodiesel maksimal sebesar 99% untuk produksi biodiesel dari minyak goreng segar dan 93% biodiesel dari minyak goreng bekas dengan rasio molar metanol dan minyak sebesar 6: 1, SrO sebagai katalis (1,85%) dan waktu reaksi 40 detik dan 3 menit. Hasil penelitian menunjukkan bahwa penerapan energi gelombang *microwave* membuat reaksi lebih cepat, tahapan lebih mudah, terjadi peningkatan laju reaksi dan meningkatkan proses pemisahan. Waktu reaksi berkurang menjadi 40 detik untuk minyak goreng segar dan 3 menit untuk minyak goreng bekas dibandingkan dengan metode konvensional selama 150 menit, karena dengan menggunakan teknik *microwave*, tidak diperlukan *pretreatment* esterifikasi.

Hasil penelitian Ridho, dkk (2014) menunjukkan bahwa penggunaan iradiasi *microwave* menggunakan katalis kalsium oksida (CaO) untuk proses transesterifikasi minyak nyamplung dapat menghasilkan biodiesel yang memenuhi standar SNI dengan densitas sebesar 0,886 g/ml, *cetane index* 46,95 viskositas kinematik sebesar 4,545 cSt, dan *flash point* >200°C. Kondisi operasi terbaik pada daya *microwave* 100W, konsentrasi katalis 4% (w/w) serta rasio mol metanol terhadap minyak 9:1 dapat menghasilkan yield

biodiesel sebanyak 94% (massa biodiesel/massa minyak nyamplung).

Studi kinetika reaksi transesterifikasi minyak kelapa sawit telah dilakukan Jimmy (2012) menggunakan model kinetika reaksi transesterifikasi orde dua menunjukkan bahwa semakin tinggi suhu operasi transesterifikasi kelapa sawit menyebabkan peningkatan laju reaksi. Laju reaksi transesterifikasi pada suhu 60°C yaitu sebesar $1,58 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.\text{menit}^{-1}$ dengan konstanta laju reaksi ke kanan $k_1 = 1,68 \times 10^{-4} \text{ L.mol}^{-1}.\text{menit}^{-1}$ dan konstanta laju reaksi ke kiri $k_2 = 5,19 \times 10^{-5} \text{ L.mol}^{-1}.\text{menit}^{-1}$, dan konversi FAME (*Fatty Acid Methyl Ester*) sebesar 86,61%. Hasil penelitian menunjukkan semakin tinggi konstanta laju reaksinya maka semakin tinggi pula peningkatan % FAME, karena metanol akan semakin reaktif seiring dengan mendekati titik didih metanol.

Penelitian Jain, *et al* 2011 mengkaji kinetika reaksi dua tahap dari minyak goreng bekas dengan kadar FFA tinggi. Kondisi optimal rasio metanol terhadap minyak 3: 7 (v/v), suhu 65 °C untuk esterifikasi asam dan 50 °C untuk transesterifikasi basa, 400 rpm dan konsentrasi katalis H₂SO₄ 1% (w/w) dan NaOH 1% (w/w). Konstanta laju reaksi esterifikasi dan transesterifikasi sebesar 0,0031 min⁻¹ dan 0,0078 min⁻¹. Hasil metil ester dari esterifikasi dan transesterifikasi sebesar 21,5% dan 90,6%. Energi aktivasi reaksi transesterifikasi sebesar 88.764,53 J/mol. Energi yang rendah berguna untuk produksi biodiesel dari minyak FFA tinggi dan memberikan kesempatan untuk daerah terpencil melalui listrik pedesaan. Proses ini dapat diaplikasikan secara luas untuk mengkonversi minyak dengan FFA tinggi, khususnya minyak non pangan.

Studi kinetika lain yaitu transesterifikasi minyak nyamplung yang telah dilakukan oleh Sahirman, dkk (2009). Reaksi transesterifikasi menggunakan reaktor batch mengikuti reaksi orde satu dengan rasio molar metanol terhadap minyak 6:1, konsentrasi katalis NaOH 1%wt, kecepatan pengadukan 400 rpm, waktu 30 menit dan suhu 29 °C, 45 °C, 60 °C dan 70 °C. Hasil penelitian menunjukkan bahwa konstanta laju reaksi transesterifikasi pada suhu 29 °C, 45 °C, 60 °C dan 70 °C berturut-turut adalah $5,46 \times 10^{-2}$ menit, $6,63 \times 10^{-2}$ menit, $8,83 \times 10^{-2}$ menit dan $11,74 \times 10^{-2}$ menit. Energi Aktivasi (E_a) sebesar 3870,5 cal/mol dengan laju reaksi transesterifikasi $(r) = 32,23 e^{(3870,5/RT)}$ [ME]. Pada kondisi isothermal suhu 60 °C dengan harga $k = 8,83 \times 10^{-2}$ menit, untuk menghasilkan metil ester sebesar 95,17% dibutuhkan waktu selama 15,27 menit.

Berdasarkan penelitian terdahulu, maka perlu dikaji kinetika reaksi pembuatan biodiesel dari minyak nyamplung menggunakan iradiasi *microwave*.

3. METODE PENELITIAN

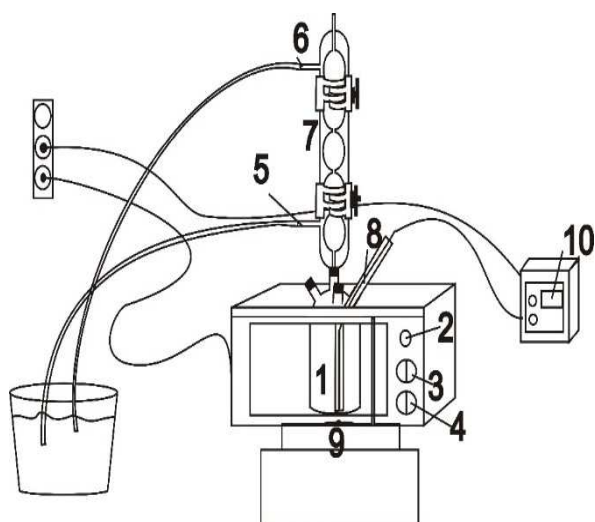
Bahan dan Alat

Bahan yang digunakan

Bahan baku yang digunakan dalam penelitian ini adalah minyak nyamplung (*Calophyllum inophyllum Linn.*) yang diperoleh dari Koperasi Jarak Lestari Cilacap Jawa Tengah. Bahan kimia yang digunakan antara lain metanol teknis, etanol 96% dari toko kimia CV. Indrasari Semarang, kalium hidroksida (KOH) pa dari Merck KgaA-Germany, asam oksalat ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$) extrapure dari Merck KgaA-Germany, asam sulfat (H_2SO_4) pa, asam fosfat (H_3PO_4) pa dan asam asetat (CH_3COOH) pa yang diperoleh dari Laboratorium C-BIORE Universitas Diponegoro Semarang dan aquades dari Laboratorium Mer-C Universitas Diponegoro Semarang.

Alat yang digunakan

Peralatan yang digunakan: *microwave* merk Elektrolux model EMM2007X type MM820AYC-PA0C, satu rangkaian reaktor esterifikasi-transesterifikasi (labu mulut tiga, pendingin balik, termometer, pengaduk, statif, klem penjepit dan *hot plate stirrer*), oven vakum, alat distilasi, kompor listrik, pengaduk, erlenmeyer, pipet volum, labu ukur, pH meter, neraca, pipet, corong pemisah, buret, viskosimeter oswald, piknometer, GC (*Gas Chromatography*) merk Hewlett Packard 5890 Series II dan GC-MS Shimadzu-QP2010S.



Gambar 1. Rangkaian Alat Penelitian

Keterangan alat:

- 1.) Reaktor
- 2.) Tombol on/off *microwave*
- 3.) Kontrol daya
- 4.) Kontrol waktu
- 5.) Aliran air pendingin masuk
- 6.) Aliran air pendingin keluar
- 7.) Kondensor refluks
- 8.) Termometer
- 9.) *Magnetic stirrer*
- 10.) Kontrol suhu

Prosedur Penelitian

Produksi biodiesel dilakukan dalam dua langkah mekanisme reaksi, yaitu tahap *pretreatment* dan reaksi transesterifikasi:

Tahap *Pretreatment*

Minyak nyamplung dari Koperasi Jarak Lestari Cilacap minyak memiliki kadar *free fatty acid* (FFA) tinggi sebesar 27,498%, sehingga diperlukan tahap *pretreatment* sebelum transesterifikasi. Tahap *pretreatment* dimulai dengan *deguming* untuk menghilangkan getah (*gum*) fosfolipid, glikolipid, liprotein, resin fosfatida dan *impurities* dan tahap esterifikasi dan netralisasi yang bertujuan untuk menurunkan kadar FFA dan air agar dapat dilanjutkan ke tahap transesterifikasi.

a. Tahap *Deguming*

Minyak nyamplung sebanyak 400 mL dipanaskan hingga suhu 80°C kemudian ditambahkan asam fosfat sebanyak 8 mL (2% v/v) minyak nyamplung, sambil diaduk selama 15 menit. Kemudian minyak didiamkan dalam corong pisah sampai gum dan kotoran terpisah dari minyak.

b. Esterifikasi dengan katalis asam

Menurut Zhang *et al* (2010) rasio minyak terhadap metanol efektif untuk proses esterifikasi adalah 6,82:1-54,55:1. Pada penelitian ini menggunakan rasio molar minyak terhadap metanol 8:1. 300 mL minyak nyamplung hasil *deguming* dipanaskan dalam labu leher tiga hingga suhu 60 °C kemudian ditambahkan 6 mL H_2SO_4 sebagai katalis (2% v/v) dan 82 mL metanol dengan kecepatan pengadukan 400 rpm selama 60 menit pada suhu 60°C. Kemudian, dilakukan pemisahan antara metanol, minyak dan air menggunakan corong pisah. Minyak yang terbentuk pada esterifikasi pertama masih memiliki FFA 13,19% sehingga perlu dilakukan esterifikasi kedua. 300 mL minyak hasil esterifikasi 1 dipanaskan hingga suhu 60 °C kemudian ditambahkan 6 mL H_2SO_4 sebagai katalis (2% v/v) dan 42 mL metanol dengan kecepatan pengadukan 400 rpm selama 60 menit pada suhu 60°C. Selanjutnya minyak dicuci dengan aquades bersuhu 40 °C dikeringkan dalam oven pada suhu 105°C untuk menurunkan kadar air.

c. Netralisasi

Memanaskan 250 mL minyak hasil esterifikasi pada suhu 60 °C, kemudian ditambahkan 5 mL larutan KOH 1 N (2% v/v) sambil diaduk selama 2,5 menit. Ke dalam corong pisah minyak tersebut dimasukkan dan ditambah air dengan suhu 70 °C sebanyak 25 mL dan dibiarkan agar air dan minyak dapat dipisahkan. Kemudian dilakukan proses pencucian ulang sampai air cucian bersifat netral, lalu dikeringkan dalam oven pada suhu 85 °C selama 30 menit (Prihanto dkk., 2013).

Transesterifikasi

a. Transesterifikasi secara konvensional

Sebanyak 1,874 gram katalis KOH (1%wt) dicampurkan dengan 86mL metanol dalam bak air termostatik yang dilengkapi pengaduk

STUDI KINETIKA REAKSI PEMBUATAN BIODIESEL DARI MINYAK NYAMPLUNG MENGGUNAKAN IRADIASI MICROWAVE

magnetik selama 5-10 menit. 200 mL minyak nyamplung dimasukkan kedalam reaktor berisi campuran katalis dan metanol dilanjutkan dengan pemanasan di dalam reaktor transesterifikasi hingga suhu 65 °C. Reaksi dilakukan dengan kecepatan pengadukan 400 rpm pada tekanan 1 atm, rasio molar metanol terhadap minyak 8:1 selama 30 menit dengan pengambilan sampel setiap 6 menit sekali. Reaksi ini dilakukan variasi suhu 50 °C, 55 °C, 60 °C, 65 °C dan 70 °C. Proses transesterifikasi ini akan memperoleh data konsentrasi metil ester selama reaksi berlangsung. Selanjutnya, campuran dimasukkan ke dalam corong pisah dan didiamkan agar gliserol dapat dipisahkan dari lapisan biodiesel. Lapisan atas (biodiesel) dicuci dengan aquades ± 50°C dan asam asetat untuk menghilangkan katalis, metanol dan pengotor lainnya. Kemudian dikeringkan dalam vakum oven selama 30 menit dengan suhu 105°C untuk mengurangi kadar air.

- b. Transesterifikasi menggunakan iradiasi *microwave* tanpa katalis

Minyak nyamplung sebanyak 200 mL dimasukkan kedalam reaktor dan ditambahkan 86mL metanol, kemudian dipanaskan di dalam *microwave* menggunakan *power* 100W selama 10 menit dengan pengambilan sampel setiap 2 menit sekali pada suhu 65 °C. Selanjutnya, campuran dimasukkan ke dalam corong pisah dan didiamkan sebelum gliserol dipisahkan dari bagian bawah corong pisah untuk mendapatkan lapisan biodiesel di bagian atas. Lapisan biodiesel dicuci dengan aquades hangat. Kemudian dikeringkan dalam *microwave* dengan suhu 105°C untuk mengurangi kadar air. Transesterifikasi dilakukan dengan kecepatan pengadukan 400 rpm pada tekanan 1 atm dengan variasi *power microwave* (100W, 200W dan 400W), variasi suhu reaksi (50 °C, 55 °C, 60 °C, 65 °C dan 70 °C) dan variasi waktu reaksi (5,7,10,12 dan 15 menit). Proses transesterifikasi akan memperoleh data konsentrasi metil ester selama reaksi berlangsung.

- c. Transesterifikasi menggunakan iradiasi *microwave*

Sebanyak 200 mL minyak nyamplung dimasukkan kedalam reaktor *microwave*. 1,874 gram katalis KOH (1%wt) dilarutkan dalam 86mL metanol. Campuran katalis dan metanol dimasukkan ke dalam reaktor *microwave* berisi minyak nyamplung, dilanjutkan dengan pemanasan pada suhu 65 °C. Pemanasan campuran di dalam *microwave* menggunakan *power* 100W selama 5 menit dengan pengambilan sampel setiap 1 menit sekali. Selanjutnya, campuran dimasukkan ke dalam corong pisah dan didiamkan sebelum gliserol dipisahkan dari bagian bawah corong pisah untuk mendapatkan lapisan biodiesel di bagian atas. Lapisan biodiesel dicuci dengan aquades hangat. Kemudian dikeringkan dalam *microwave* dengan suhu

105°C untuk mengurangi kadar air. Transesterifikasi dilakukan dengan kecepatan pengadukan 400 rpm pada tekanan 1 atm dengan variasi *power microwave* (100W, 200W dan 400W), variasi suhu reaksi (50 °C, 55 °C, 60 °C, 65 °C dan 70 °C) dan variasi waktu reaksi (5,7,10,12 dan 15 menit). Proses transesterifikasi akan memperoleh data konsentrasi metil ester selama reaksi berlangsung.

Analisis Data

Analisis data dilakukan dengan metode deskriptif menggunakan grafis secara regresi linier.

Data kinetika reaksi dalam percobaan ini adalah konsentrasi metil ester yang terbentuk selama reaksi berlangsung yang diperoleh dari hasil analisis menggunakan GC Hewlett Packard 5890 Series II. Plot grafik $\ln d[ME]/dt$ versus $\ln[ME]$ dibuat untuk menghitung R^2 yang akan mengindikasikan keakuratan model kinetika reaksi (Nautiyal, *et al.*, 2014). Penentuan harga k dari grafik hubungan konsentrasi metil ester terhadap waktu. Pendekatan ini juga dilaporkan dalam beberapa studi literatur (Sahirman, dkk, 2009; Kafuku, 2010; Jain *et al.*, 2011; Shah, *et al.*, 2013).

Dalam percobaan ini dilakukan reaksi transesterifikasi secara konvensional menggunakan katalis KOH dan reaksi transesterifikasi menggunakan iradiasi *microwave* tanpa katalis. Dari data percobaan akan dibandingkan energi aktivasi yang dibutuhkan selama reaksi transesterifikasi. Transesterifikasi dengan metode konvensional terjadi karena reaksi kimia akibat penambahan zat kimia berupa katalis. Transesterifikasi dengan iradiasi *microwave* terjadi karena reaksi fisika akibat panjang gelombang yang dipancarkan oleh *microwave* dan daya *microwave* yang menyebabkan perubahan suhu. Reaksi transesterifikasi menggunakan *microwave* dilakukan pada beberapa variasi daya *microwave*, variasi suhu dan variasi waktu.

Grafik hubungan $\ln k$ versus $1/T$ digunakan untuk menentukan energi aktivasi dan faktor tumbukan menggunakan persamaan Arrhenius sebagai berikut:

$$k = A \exp(-E_a/RT) \quad (1)$$

dimana A adalah faktor tumbukan (L/mol.detik), E_a adalah energi aktivasi (kJ/mol) dan R adalah tetapan gas ideal (8,314 L.atm/mol.K).

Laju reaksi transesterifikasi dapat ditentukan dari persamaan laju reaksi :

$$r_{\text{trans}} = k [ME]_t \quad (2)$$

Analisis Kualitas Produk

Parameter biodiesel dari minyak nyamplung yang diuji antara lain bilangan asam, densitas, viskositas kinematik, flash point dan nilai kalor. Penentuan *flash point* dan nilai kalor dilakukan di Laboratorium Teknologi Minyak Bumi Gas dan Batubara Fakultas Teknik Kimia Universitas Gajah Mada.

Setiap hasil biodiesel dari reaksi transesterifikasi ditentukan yield biodiesel dengan menggunakan persamaan :

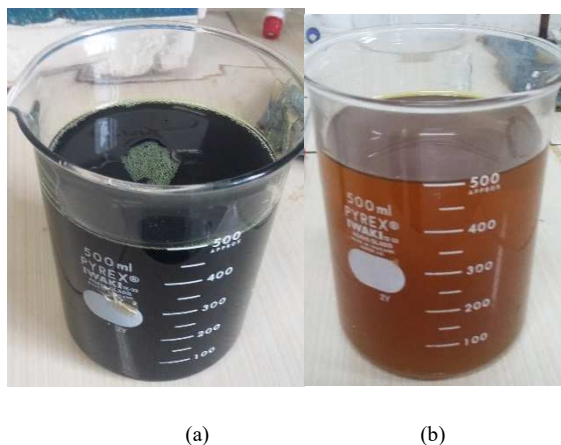
$$\text{Yield biodiesel} = \frac{\text{massa biodiesel}}{\text{massa minyak nyamplung}} \times 100\% \quad (3)$$

(Nautiyal, *et al.*, 2014)

4. ANALISIS DAN PERANCANGAN

Pada penelitian ini dilakukan reaksi transesterifikasi dengan metode konvensional, iradiasi *microwave* tanpa katalis dan iradiasi *microwave* dengan katalis. Minyak yang digunakan untuk reaksi transesterifikasi adalah minyak nyamplung yang telah mengalami proses *pretreatment* yang terdiri dari beberapa tahap yaitu degumming, esterifikasi dan netralisasi. Proses *pretreatment* dilakukan pada minyak nyamplung karena memiliki kandungan FFA yang sangat tinggi sebesar 27,498% dan viskositas 54,0887 mm²/s.

Tahap *pretreatment* yang diberikan terhadap minyak nyamplung adalah proses degumming menggunakan 2%v/v asam fosfat. Proses degumming dilakukan pada suhu 80 °C selama 15 menit disertai pengadukan. Kemudian minyak dimasukkan ke dalam corong pisah untuk mengendapkan gum dari minyak. Dari percobaan ini diperoleh gum yang kental berwarna kuning kecokelatan dan mengendap didasar corong pisah. Gum yang sangat kental menyebabkan corong menjadi tersumbat dan menjadi kesulitan minyak untuk melewati corong pisah. Perbedaan warna minyak nyamplung hasil proses degumming terhadap minyak nyamplung murni disajikan pada Gambar 2.



Gambar 2. (a) Minyak nyamplung murni (b). setelah *degumming*

Minyak nyamplung murni berwarna hijau kehitaman, kental dan berbau menyengat, setelah proses degumming menjadi oranye kecokelatan. Hal ini disebabkan karena pudarnya warna klorofil yang ada. Selain klorofil, minyak nyamplung juga memiliki pigmen karotenoid yang berwarna oranye, sehingga setelah proses pemanasan pigmen klorofil mengalami kerusakan dan pigmen karotenoid menjadi lebih dominan sehingga menjadi oranye kecokelatan. Minyak nyamplung setelah proses degumming memiliki kandungan FFA 25,521% dan viskositas 43,8484 mm²/s. Penurunan

viskositas disebabkan karena berkurangnya getah dan impuritas sebagai akibat proses degumming. Berdasarkan data tersebut menunjukkan bahwa proses degumming cukup efektif untuk menghilangkan getah dan impuritas yang terdapat dalam minyak nyamplung.

Proses esterifikasi pada penelitian ini dilakukan dua tahap karena kandungan FFA minyak nyamplung setelah degumming yang masih tinggi sebesar 25,521%. Keberhasilan proses esterifikasi ditentukan oleh penurunan kadar FFA, sehingga perlu dilakukan pengukuran kadar FFA setelah esterifikasi. Produk minyak esterifikasi pertama memiliki kadar FFA sebesar 13,19% dan minyak esterifikasi kedua memiliki FFA sebesar 5,94%. Produk proses esterifikasi pertama dan kedua minyak nyamplung dapat dilihat pada Gambar 3.



Gambar 3. (a).Hasil esterifikasi pertama (b).Hasil esterifikasi kedua Setelah melalui proses esterifikasi kadar FFA masih tinggi sebesar 5,94%. Apabila kadar FFA >2%, maka reaksi transesterifikasi dengan katalis basa akan menyebabkan reaksi penyabunan. Sehingga diperlukan tahap netralisasi untuk menurunkan kadar FFA dan menetralkan minyak. Minyak hasil netralisasi berwarna kuning kecokelatan dengan kadar FFA sebesar 1,269%.

Reaksi transesterifikasi dengan metode konvensional

Reaksi transesterifikasi dengan metode konvensional dilakukan pada beberapa variasi suhu (50 °C, 55 °C, 60 °C, 65 °C dan 70 °C) untuk mengetahui pengaruh suhu terhadap yield biodiesel yang dihasilkan dan untuk menghitung energi aktivasi reaksi. Reaksi transesterifikasi dilakukan dengan rasio molar minyak terhadap metanol 1:8 sesuai dengan penelitian Venkana & Reddy (2009) dan Prihanto (2013) pada pembuatan biodiesel dari minyak nyamplung pada rasio molar metanol terhadap minyak 8:1 memberikan yield yang optimal. Katalis KOH yang digunakan pada reaksi transesterifikasi ini sebesar 1%wt dari minyak nyamplung yang digunakan. Proses transesterifikasi dilakukan dengan pengadukan 400 rpm pada tekanan 1 atm selama 30 menit.

STUDI KINETIKA REAKSI PEMBUATAN BIODIESEL DARI MINYAK NYAMPLUNG MENGGUNAKAN IRADIASI MICROWAVE

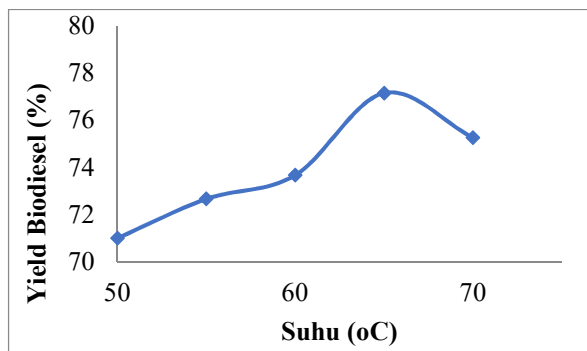
Tabel 1. Hasil percobaan transesterifikasi dengan metode konvensional

Suhu (°C)	Yield (%)	Densitas (g/mL)	Viskositas (mm ² /s)	Bilangan asam (mg KOH/g)
50	70,99	0,899	4,59,29	0,5611
55	72,66	0,89	4,3408	0,4910
60	73,67	0,885	4,0341	0,5611
65	77,15	0,887	4,0022	0,4910
70	75,26	0,887	3,6850	0,42018
SNI		0,85-0,89	2,3-6,0	Maksimal 0,8

Tabel diatas menunjukkan bahwa semakin tinggi suhu, maka yield biodiesel semakin meningkat dan viskositas semakin menurun dengan diikuti penurunan bilangan asam. Densitas, viskositas dan bilangan asam dari biodiesel yang dihasilkan dengan metode konvensional sebagian besar sudah memenuhi standar SNI 04-7182-2006.

Biodiesel minyak nyamplung yang dihasilkan pada penelitian ini berwarna coklat bening seperti warna teh, tidak seperti biodiesel pada umumnya berwarna kuning bening. Hal ini dikarenakan proses *pretreatment* biodiesel yang terlalu lama melalui proses pemanasan dari *deguming*, esterifikasi dan netralisasi yang menyebabkan warna menjadi gelap.

Grafik pengaruh suhu reaksi terhadap yield biodiesel pada reaksi transesterifikasi menggunakan metode konvensional disajikan pada Gambar 4:

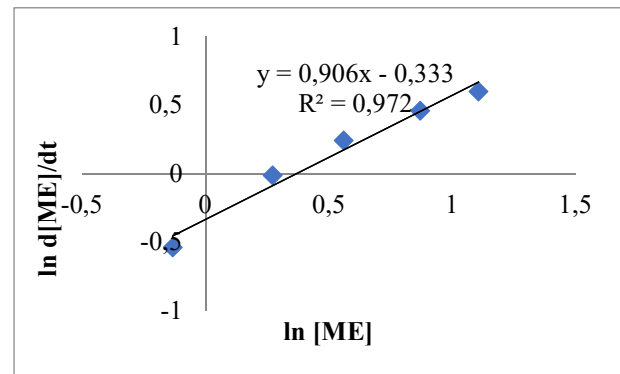


Gambar 4. Pengaruh suhu reaksi terhadap yield biodiesel pada metode konvensional

Gambar diatas menunjukkan kecenderungan bahwa semakin tinggi suhu, maka semakin besar yield biodiesel. Peningkatan yield terjadi pada suhu 50 °C hingga suhu 65 °C dari 70,99% hingga 77,15%, tetapi yield biodiesel menurun pada suhu 70°C sebesar 75,26%. Semakin tinggi suhu akan meningkatkan aktivitas katalistik. Hal ini sesuai dengan hasil penelitian Leung *et al.* (2010) bahwa peningkatan suhu reaksi dapat menurunkan viskositas minyak karena kelarutan trigliserida dalam metanol meningkat akibat meningkatnya energi kinetik antara molekul

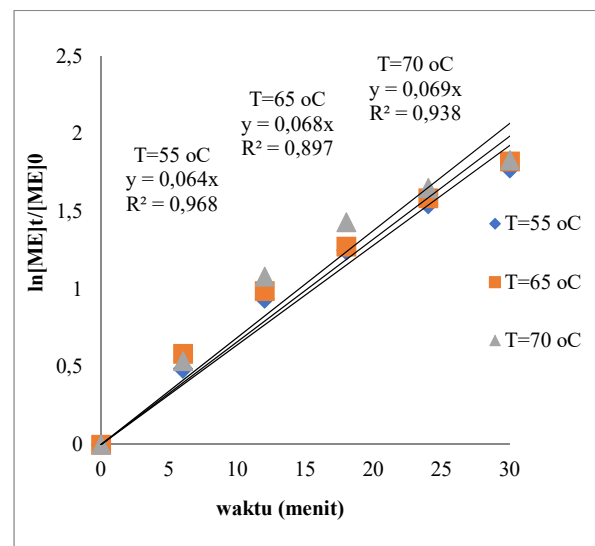
trigliserida dan metanol, sehingga laju reaksi meningkat. Peningkatan suhu reaksi dapat meningkatkan jumlah tumbukan efektif untuk menghasilkan biodiesel, tetapi pada suhu 70 °C yield biodiesel menurun. Hal ini dikarenakan terjadinya reaksi samping yaitu polimerisasi dan saponifikasi trigliserida yang semakin cepat (Leung and Guo, 2006).

Keakuratan model kinetika reaksi ditentukan dengan membuat grafik hubungan $\ln [ME]$ versus $\ln d[ME]/dt$ yang disajikan pada Gambar 5:



Gambar 5. Grafik hubungan $\ln [ME]$ versus $\ln d[ME]/dt$

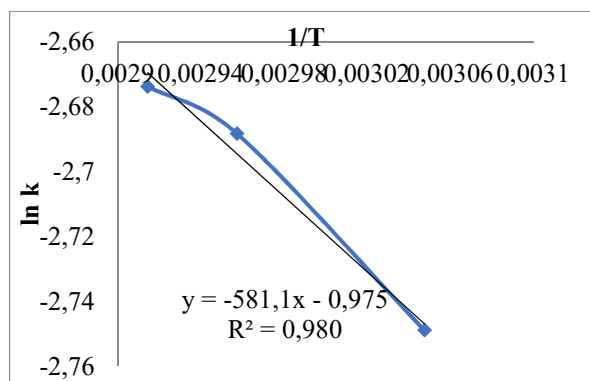
Dari Gambar diatas diperoleh persamaan $\ln d[ME]/dt = 0,906 \ln [ME] - 0,333$ ($R^2 = 0,972$) yang menunjukkan bahwa laju reaksi bervariasi secara linear dengan yield. Model kinetika reaksi orde satu memiliki keakuratan yang tinggi karena nilai R^2 mendekati 1. Penentuan harga k dari grafik hubungan waktu dengan $\ln [ME]_t/[ME]_0$ yang disajikan pada Gambar 6:



Gambar 6. Grafik hubungan waktu dengan $\ln [ME]_t/[ME]_0$

Dari Gambar 6 diatas diperoleh tetapan laju reaksi (k) pada suhu 55 °C, 65 °C dan 70 °C berturut-turut sebesar 0,064 menit⁻¹, 0,068 menit⁻¹ dan 0,069 menit⁻¹.

Energi aktivasi reaksi (E_a) dan faktor tumbukan (A) ditentukan dari grafik hubungan $\ln k$ versus $1/T$ yang disajikan pada Gambar 7.



Gambar 7. Grafik hubungan $\ln k$ versus $1/T$

Dari Gambar 7 diperoleh persamaan $y = -581,1x - 0,975$, sehingga diperoleh $\ln A = -0,975$, maka faktor tumbukan (A) sebesar $0,3772 \text{ L/mol menit}$. Nilai $E_a/R = 581,1$, dengan $R = 8,314$ sehingga diperoleh energi aktivasi (E_a) sebesar $4831,265 \text{ J/mol}$. Laju reaksi transesterifikasi $r_{\text{trans}} = 0,3772 e^{-(4831,265/RT)} [\text{ME}]$.

Reaksi transesterifikasi dengan iradiasi microwave tanpa katalis

Reaksi transesterifikasi dengan iradiasi *microwave* tanpa katalis dilakukan pada beberapa variasi *power* (100, 200 dan 400 W), variasi waktu (10, 15, 20, 25 dan 30 menit) dan variasi suhu (50, 55, 60, 65 dan 70 °C). Dari hasil penelitian diperoleh 2 lapisan reaktan dimana lapisan atas berwarna kekuningan berupa metanol dan lapisan bawah berwarna kecokelatan berupa minyak.

Hasil penelitian menunjukkan bahwa semakin tinggi *power microwave*, waktu reaksi akan semakin lama dan semakin meningkatnya suhu reaksi, menyebabkan semakin banyak metanol yang menguap. Penggunaan *microwave* dalam percobaan ini tidak dapat menggantikan peran katalis untuk mempercepat reaksi, terbukti pada waktu reaksi 30 menit biodiesel masih belum terbentuk. Peran *microwave* hanya sebagai pemanas saja. Karena tidak terbentuk biodiesel yang diharapkan maka tidak dapat dilakukan perhitungan data kinetika reaksi transesterifikasi dengan iradiasi *microwave* tanpa katalis.

Reaksi transesterifikasi dengan iradiasi microwave dengan katalis

Reaksi transesterifikasi dengan iradiasi *microwave* dengan katalis 1 %wt minyak nyamplung dilakukan pada beberapa variasi *power* (100 W, 200 W dan 400 W), variasi waktu (5 menit, 7 menit, 10 menit, 12 menit dan 15 menit) dan variasi suhu (50 °C, 55 °C, 60 °C, 65 °C dan 70 °C).

Menurut Freedman *et al.* (2009) bahwa katalis NaOCH_3 lebih efektif daripada NaOH karena pencampuran NaOH dengan metanol dapat mereduksi air yang dihasilkan, hal ini akan mempengaruhi yield biodiesel karena reaksi hidrolisis (Guo, 2010). Sehingga katalis hidroksida harus dicampurkan ke

dalam metanol sebelum direaksikan dengan minyak. Katalis yang digunakan dalam penelitian ini adalah KOH yang dilarutkan dalam metanol sebelum direaksikan dengan minyak nyamplung hasil *pretreatment* sehingga dihasilkan KOCH_3 .

Data penelitian berupa massa biodiesel kemudian digunakan untuk menghitung *yield* biodiesel menggunakan Persamaan (1). Hasil percobaan reaksi transesterifikasi menggunakan iradiasi *microwave* dengan katalis disajikan pada Tabel 2.

Tabel 2. Hasil percobaan transesterifikasi dengan *microwave* dengan katalis

Power (W)	t	T (°C)	Yield (%)	ρ (g/mL)	η (mm ² /s)	Bil. asam
100	5'	65	73,116	0,884	3,695	0,421
200	5'	65	84,246	0,882	3,664	0,351
400	5'	65	82,458	0,878	3,575	0,491
200	5'	65	84,621	0,881	4,133	0,491
200	7'	65	81,043	0,883	4,161	0,491
200	10'	65	80,481	0,882	3,664	0,631
200	12'	65	81,707	0,880	3,637	0,701
200	15'	65	78,890	0,880	3,658	0,631
200	5'	50	75,389	0,883	4,299	0,491
200	5'	55	77,657	0,882	4,315	0,281
200	5'	60	79,810	0,885	4,225	0,421
200	5'	65	84,151	0,881	4,134	0,491
200	5'	70	74,194	0,880	4,321	0,491

Keterangan:

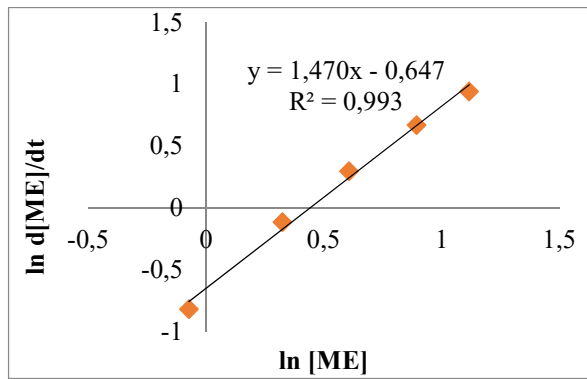
t= waktu (menit); T=suhu; ρ = densitas; η =viskositas

Tabel diatas menunjukkan kecenderungan bahwa peningkatan *power* pada *microwave* akan meningkatkan *yield* biodiesel, menurunkan viskositas dan densitas biodiesel. Semakin lama waktu reaksi, *yield* biodiesel semakin berkurang diikuti dengan viskositas yang menurun dan bilangan asam yang semakin meningkat. Semakin tinggi suhu reaksi, *yield* biodiesel semakin meningkat diikuti dengan penurunan viskositas yang tidak signifikan dan bilangan asam yang cenderung naik turun. Hal ini dikarenakan terjadinya reaksi samping yaitu polimerisasi dan penyabunan trigliserida, sehingga viskositas biodiesel meningkat.

Kinetika Reaksi Transesterifikasi

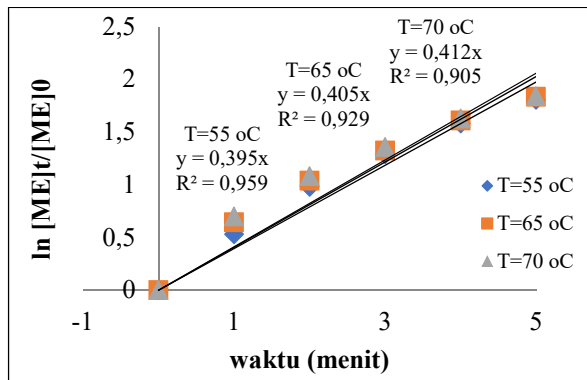
Keakuratan model kinetika reaksi ditentukan dengan membuat grafik hubungan $\ln [\text{ME}]$ versus $\ln d[\text{ME}]/dt$ yang disajikan pada Gambar 8.

STUDI KINETIKA REAKSI PEMBUATAN BIODIESEL DARI MINYAK NYAMPLUNG MENGGUNAKAN IRADIASI MICROWAVE



Gambar 8. Grafik hubungan $\ln [ME]$ versus $\ln d[ME]/dt$

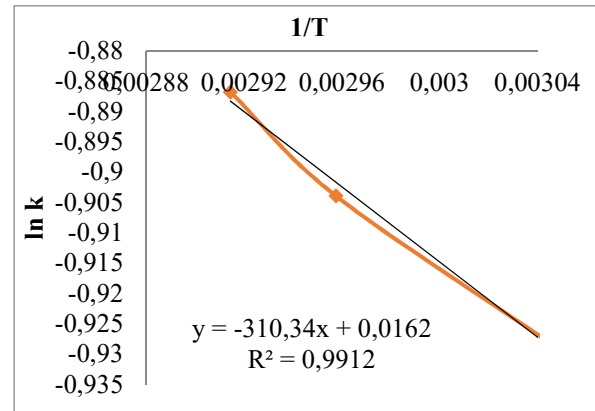
Dari Gambar 4.16. diperoleh persamaan $\ln d[ME]/dt=1,470 \ln[ME]-0,647$ yang menunjukkan bahwa laju reaksi bervariasi secara linear dengan yield. Dari Gambar 8. diperoleh nilai R^2 sebesar 0,993, yang artinya model kinetika reaksi orde satu memiliki keakuratan yang tinggi karena mendekati 1. Penentuan harga k dari grafik hubungan waktu dengan $\ln [ME]_t/[ME]_0$ disajikan pada Gambar 9.



Gambar 9. Grafik hubungan waktu versus $\ln [ME]_t/[ME]_0$

Gambar 9 menunjukkan bahwa dari ketiga garis tersebut hampir berimpit, sehingga harga k pada suhu 55, 65 dan 70 °C perbedaannya sangat kecil. Perbedaan yang sangat kecil ini disebabkan karena konsentrasi metil ester yang dihasilkan pada waktu yang sama pada suhu yang berbeda perbedaannya sangat kecil. Artinya perubahan suhu tidak signifikan terhadap perubahan harga k , hal ini dikarenakan reaksi kimia yang tidak signifikan tetapi reaksi fisika dalam hal ini difusivitas dan interaksi medan elektromagnetik dengan molekul dalam media pereaksi (Perreux *et al.*, 2013). Tetapan laju reaksi (k) pada suhu 55 °C, 65 °C dan 70 °C berturut-turut sebesar 0,395 menit^{-1} , 0,405 menit^{-1} dan 0,412 menit^{-1} . Hal ini sesuai dengan teori Arrhenius bahwa semakin tinggi suhu maka semakin tinggi harga tetapan laju reaksinya. Harga tetapan laju reaksi menggunakan iradiasi *microwave* lebih besar dibandingkan dengan metode konvensional. Hal ini sesuai dengan penelitian Kumar *et al.* (2011) bahwa besarnya tetapan laju reaksi (k) bervariasi tergantung pada komposisi asam lemak pada minyak yang digunakan, kondisi reaksi dan teknologi untuk produksi biodiesel.

Faktor tumbukan (A) dan energi aktivasi (E_a) ditentukan dengan membuat grafik hubungan antara $\ln k$ dengan $1/T$ yang disajikan pada Gambar 10.



Gambar 10. Grafik $\ln k$ vs $1/T$

Dari Gambar 10 diperoleh persamaan $y = -310,3x + 0,016$ sehingga diperoleh energi aktivasi (E_a) sebesar 2579,834 J/mol; faktor tumbukan (A) sebesar 1,0161 L/mol menit dan laju reaksi transesterifikasi (r_t) = $1,0161e^{(-2579,834/RT)}[ME]$. Penggunaan iradiasi *microwave* menghasilkan faktor tumbukan yang lebih besar dibandingkan metode konvensional. Hal ini dikarenakan penggunaan *microwave* menyebabkan peningkatan mobilitas molekul reaktan yang mengarahkan pada kenaikan faktor tumbukan (Gude *et al.*, 2013). Penurunan energi aktivasi pada *microwave* dikaitkan dengan peningkatan entropi (Mazubert *et al.*, 2014). Peningkatan entropi sebagai akibat kenaikan suhu pada sistem tertutup di dalam *microwave*. Adanya gugus hidroksil (OH) yang terkena radiasi *microwave* menyebabkan suhu di sekitar gugus OH menjadi lebih tinggi dari lingkungan sehingga energi aktivasi yang diperlukan untuk transesterifikasi menjadi lebih kecil (Lertsathapornsuk *et al.*, 2008).

Hasil penelitian menunjukkan bahwa laju reaksi transesterifikasi menggunakan iradiasi *microwave* $r_t = 1,0161e^{(-2579,834/RT)}[ME]$ lebih besar dibandingkan dengan laju reaksi transesterifikasi menggunakan metode konvensional $r_t = 0,3772e^{(-4831,265/RT)}[ME]$. Hal ini dikarenakan iradiasi gelombang *microwave* melibatkan polarisasi dipolar dan konduksi ionik. Frekuensi *microwave* yang tinggi menyebabkan perbedaan fase antar bidang dan orientasi dipol. Konduksi ionik terjadi akibat partikel terlarut berinteraksi di bawah pengaruh gelombang *microwave*. Ketika arah medan listrik berubah, konduksi ion berlangsung lambat dan akan mengubah energi kinetik menjadi energi panas yang disebabkan oleh gesekan (Lidström *et al.*, 2001; Mingsos & Baghurst, 1991). Hal ini sesuai dengan penelitian Kappe *et al.* (2012) bahwa peningkatan laju reaksi dalam *microwave* karena fenomena termal yang disebabkan oleh mekanisme dielektrik *microwave* (penyerapan gelombang elektromagnetik dari *microwave*).

Hasil Analisis Biodiesel

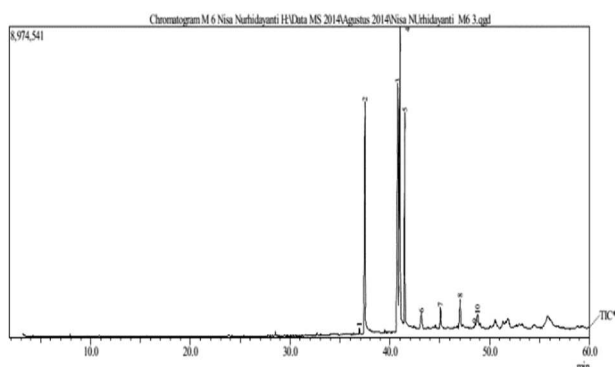
Sifat fisik biodiesel nyamplung dari iradiasi *microwave* dibandingkan dengan standar SNI 04-7182-2006, ASTM 6751-02 dan EN-14214 disajikan pada Tabel 4.4

Tabel 3. Sifat fisik biodiesel nyamplung dibandingkan SNI 04-7182-2006, ASTM 6751-02 dan EN-14214

Sifat fisik	Bio-diesel	SNI 04-7182-2006	ASTM 6751-02	EN-14214
Massa jenis pada 40 °C (kg/m ³)	881	850-890	870-890	860-900
Bilangan asam (mg KOH/g)	0,491	Maks.0,8	Maks. 0,5	Maks 0,5
Viskositas kinematik suhu 40°C (mm ² /s)	4,133	2,3-6,0	1,9 - 6,0	3,5-5,0
Titik nyala (°C)	165	Min. 100	Min. 131	Min.101
Nilai kalor (BTU/lb)	15.814	Min. 15.047	Min.15.907	Min.15.047

Tabel 3 menunjukkan bahwa sebagian besar sifat fisik yang meliputi massa jenis, bilangan asam, viskositas kinematik, titik nyala dan nilai kalor biodiesel nyamplung dengan iradiasi *microwave* yang diuji telah memenuhi standar SNI 04-7182-2006, ASTM 6751-02 dan EN-14214.

Metil ester hasil reaksi transesterifikasi selanjutnya dianalisis menggunakan GC-MS untuk mengetahui metil ester apa saja yang terbentuk. Kromatogram GC-MS dari minyak nyamplung menggunakan iradiasi *microwave* disajikan pada Gambar 11.



Gambar 11. Kromatogram GC-MS biodiesel nyamplung dengan iradiasi microwave

Gambar diatas menunjukkan kromatogram GC-MS biodiesel nyamplung dengan iradiasi *microwave* pada kondisi operasi terbaik yaitu pada power *microwave* 200W pada suhu 65 °C selama 5 menit, yield biodiesel maksimal sebesar 84,62% dan sifat fisik biodiesel telah memenuhi standar SNI 04-7182-2006, ASTM 6751-02 dan EN-14214. Dari Gambar 11 diperoleh hasil GC-

MS dari biodiesel nyamplung dengan iradiasi *microwave* yang disajikan pada Tabel 4.

Tabel 4. Hasil GC-MS dari biodiesel nyamplung dengan iradiasi *microwave*

Peak #	Waktu retensi	(%)	Nama senyawa	Rumus molekul
1	36,914	0,37	Metil palmitoleat	C ₁₇ H ₃₂ O ₂
2	37,498	19,21	Metil palmitat	C ₁₇ H ₃₄ O ₂
3	40,782	25,76	Metil-9,12-heksadecadienoat	C ₁₇ H ₃₀ O ₂
4	41,006	30,23	Metil oleat	C ₁₉ H ₃₆ O ₂
5	41,489	15,75	Metil stearat	C ₁₉ H ₃₈ O ₂
6	43,141	2,11	Metil lignocerat	C ₂₅ H ₅₀ O ₂
7	45,049	1,41	Metil eicosanoat	C ₂₁ H ₄₂ O ₂
8	47,004	3,05	2,6,10,14,18,22-tetrakosaheksaene, 2,6,10,15,19,23-heksametil- (CAS) Squalene	C ₃₀ H ₅₀
9	48,500	0,54	Metil behenate	C ₂₃ H ₄₆ O ₂
10	48,781	1,57	1,4-bis(disikloheksilphospino)-butane	C ₂₈ H ₅₂ P ₂

Tabel diatas menunjukkan bahwa senyawa penyusun dalam biodiesel nyamplung yang dominan adalah 30,23%, metil-9-octadecenoate (metil oleat), metil-9,12-heksadecadienoate (metil linolelaidate), 25,76%, metil heksadecanoat (metil palmitat), 19,21%, metil oktadecanoat (metil stearat), 15,75%, 2,6,10,14,18,22-tetrakosaheksaene, 3,05% 2,6,10,15,19,23-heksametil- (CAS) Squalene, 2,11% metil lignocerate, 1,57% 1,4-bis(dicyclohexylphosphino)-butane, 1,41% metil eicosanoat, 0,54% metil behenate dan 0,37% metil palmitoleat. Metil ester tersebut merupakan hasil konversi dari asam lemak penyusun trigliserida dalam minyak nyamplung dan bukan sebagai asam lemak bebasnya. Berdasarkan senyawa yang terkandung dalam metil ester tersebut dapat ditentukan senyawa yang terkandung dalam minyak yang digunakan sebagai bahan baku. Dalam bahan (minyak nyamplung) senyawa yang paling dominan adalah asam oleat yang membentuk ester metil oleat. Asam oleat merupakan asam lemak tak jenuh (memiliki satu ikatan rangkap dua pada rantai karbonnya). Metil oleat yang memiliki persentase sebanyak 30,23% menunjukkan bahwa asam oleat pada minyak juga tinggi. Hal ini sesuai dengan analisis Balitbanghut (2008), Sahirman (2009), Ramaraju and Ashok (2011)

STUDI KINETIKA REAKSI PEMBUATAN BIODIESEL DARI MINYAK NYAMPLUNG MENGGUNAKAN IRADIASI MICROWAVE

dan Silitonga *et al.* (2014) bahwa asam lemak dengan komposisi tertinggi yang terkandung dalam minyak nyamplung adalah asam oleat. Selain metil oleat diperoleh metil palmitat (metil-9,12-heksadekadienoat) sebesar 25,76% yang terbentuk dari asam-9,12-heksadekadienoat yang memiliki dua ikatan rangkap dua pada rantai karbonnya. Dari hasil analisis ini maka disimpulkan bahwa minyak nyamplung yang digunakan sebagai bahan baku merupakan minyak dengan kandungan asam lemak tak jenuh yang lebih tinggi dibanding asam lemak jenuhnya.

5. KESIMPULAN DAN SARAN

Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian ini dapat disimpulkan bahwa:

1. Analisis GCMS menunjukkan bahwa metil ester dari biodiesel minyak nyamplung adalah 30,23% metil oleat, 25,76% metil linolelaidat, 19,21% metil palmitat, 15,75% metil stearat, 2,11% metil lignocerat, 1,41% metil eicosanoat, 0,54% metil behenate dan 0,37% metil palmitoleat.
2. Biodiesel nyamplung dengan iradiasi microwave memiliki tetapan laju reaksi (k) pada suhu 55 °C, 65 °C dan 70 °C berturut-turut sebesar 0,395 menit⁻¹, 0,405 menit⁻¹ dan 0,412 menit⁻¹, energi aktivasi (Ea) sebesar 2579,834 J/mol, faktor tumbukan (A) sebesar 1,0161 L/mol menit, laju reaksi transesterifikasi (r_t) = $1,0161e^{(-2579,834/RT)}$ [ME]. Sedangkan biodiesel nyamplung dengan metode konvensional memiliki tetapan laju reaksi (k) untuk metode konvensional pada suhu 55 °C, 65 °C dan 70 °C berturut-turut sebesar 0,064 menit⁻¹, 0,068 menit⁻¹ dan 0,069 menit⁻¹ energi aktivasi (Ea) sebesar 4831,265 J/mol, faktor tumbukan (A) sebesar 0,3772 L/mol dan laju reaksi transesterifikasi (r_t) = $0,3772 e^{(-4831,265/RT)}$ [ME].
3. Penggunaan iradiasi *microwave* dapat meningkatkan laju reaksi transesterifikasi, menurunkan energi aktivasi dan mengurangi waktu reaksi menjadi 1/6 kali lebih cepat dibandingkan metode konvensional.

Saran

Apabila pembuatan biodiesel dari minyak nyamplung dengan iradiasi *microwave* akan dikembangkan dalam skala industri maka perlu pengelolaan penyedia bahan baku yang baik dan instrumen yang memadai. Pemerintah diharapkan ikut berperan dalam mengoptimalkan lahan potensial untuk perkebunan tanaman nyamplung sehingga ketersediaan biji nyamplung dapat digunakan secara berkelanjutan.

6. DAFTAR PUSTAKA

Balitbanghut (Badan Penelitian dan Pengembangan Kehutanan). (2008). *Nyamplung (Calophyllum*

inophyllum Linn) Sumber energi biofuel yang potensial: Jakarta.

- Bankoviü-Iliü, I.B., Stamenkoviü, O.S., and Veljkoviü, V.B. (2012). Biodiesel production from non-edible plant oils. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (16): 3621-3647.
- Demirbas A. (2009). Progress and recent trends in biodiesel fuels. *Energy Conversion and Management* (50): 14-34.
- Eevera, T., Rajendran, K., and Saradha, S. (2009). Biodiesel production process optimization and characterization to assess the suitability of the product for varied environmental conditions. *Renewable Energy* (34): 762-765.
- Freedman, B., Pryde, E.H., and Mounts, T.L. (2009). Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. *J Am Oil Chem Soc* (61): 1638-43.
- Gude, V.G., Patil, P., Martinez, G.E., Deng, S., and Nirmalakhandan, N. (2013) Microwave energy potential for biodiesel production. *Sustainable Chemical Process* (1): 1-31.
- Guo, Y. (2010). Alkaline-catalyzed production of biodiesel fuel from virgin canola oil and recycled waste oils. *PhD dissertation, Department of Mechanical Engineering, the University of Hong Kong, Hong Kong*. p. 184.
- Jain, S., Sharma, MP. and Rajvanshi, S. (2011). Acid base catalyzed transesterification kinetics of waste cooking oil. *Fuel Processing Technology* (92): 32-38.
- Kafuku, G., and Mbarawa, M. (2010). Biodiesel production from Croton megalocarpus oil and its process optimization. *Fuel*, 89(9): 2556-2560.
- Kappe, C.O, and Stadler, A. (2005). *Microwave in Organic and Medical Chemistry*. WILEY.
- Kumar, R., Ravi Kumar. G., and Chandrashekar, N. (2011). Microwave assisted alkali catalyzed transesterification of *Pongamia pinnata seed oil* for biodiesel production. *Bioresource Technology* (102): 6617-6620.
- Lertsathapornsuk, V., Pairintra, R., Aryusuk, K., and Krisnangkura, K. (2008) Microwave assisted in continuous biodiesel production from waste frying palm oil and its performance in a 100 kW diesel generator. *Fuel Process Technology* (89): 1330-1336.
- Lidstrom P, Tierney J, Wathey B, and Westman J. (2001). Microwave assisted organic synthesis - a review. *Tetrahedron* (57): 9225-9283.
- Mazubert, A., Taylor, C., Aubin, J., and Poux, M. (2014). Key role of temperature monitoring in interpretation of microwave effect on transesterification and esterification reactions for

- biodiesel production. *Bioresource Technology* (161): 270-279.
- Mingos, D.M.P., & Baghurst, D.R. (1991). Tilden lecture. Applications of microwave dielectric heating effects to synthetic problems in chemistry. *Chemistry Society Review* (20): 1-47.
- Motasemi, F., and Ani, F. N. (2012). A review on microwave-assisted production of biodiesel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(7): 4719–4733.
- Nautiyal, P., Subramanian, K.A., and Dastidar, M.G. (2014). Kinetic and thermodynamic studies on biodiesel production from *Spirulina platensis* algae biomass using single stage extraction–transesterification process. *Fuel* (135): 228–234
- Ong, H.C., Masjuki, H.H., Mahlia, T.M.I, Silitonga, A.S, Chong, W.T., and Leong K.Y. (2014). Optimization of biodiesel production and engine performance from high free fatty acid *Calophyllum inophyllum* oil in CI diesel engine. *Energy Conversion and Management* (81): 30-40.
- Perreux, L., Loupy, A., and Petit, A., (2013). Nonthermal effects of microwaves in organic synthesis. In: *Microwaves in Organic Synthesis, third ed. Wiley VCH*, Weinheim, pp. 127–208.
- Prihanto, A., Pramudono, B. dan Santosa, H. (2013). Peningkatan Yield Biodiesel dari Minyak Biji Nyamplung melalui Transesterifikasi dua Tahap. *Momentum*, Vol. 9, No. 2, Oktober 2013, Hal. 46-53 ISSN 0216-7395.
- Priambodo, R., Chen, T.C., Lu, M.C., Gedanken, A., Liao, J.D., and Huang, YH. (2015). Novel Technology for Bio-diesel Production from Cooking and Waste Cooking Oil by Microwave Irradiation. The 7th International Conference on Applied Energy – ICAE2015. *Energy Procedia* (75): 84-91.
- Pusat Penelitian dan Pengembangan Hasil Hutan (P3HH). (2005-2008). Penelitian Pembuatan Biodiesel dari Biji Nyamplung (*Calophyllum inophyllum* Linn.). <http://www.litbang.pertanian.go.id/>
- Ramaraju A., and Ashok K.T.V. (2011). Biodiesel development from high free fatty acid punnaka oil. *Journal engineering application science* 6(4): 1-6
- Ridho, M.F., Jatranti, S., Qadariah, L. dan Mahfud. (2014). Pembuatan Biodiesel dari Minyak Nyamplung Menggunakan Pemanasan Gelombang Mikro. *Jurnal teknik Pomits Vol. 3, No. 2, ISSN: 2337-3539* (2301-9271 Print).
- Sahirman. (2009). Perancangan Proses Produksi Biodiesel dari Minyak Biji Nyamplung (*Calophyllum inophyllum* L.). Institut Pertanian Bogor: Award Disertasi.
- Sahirman, Suryani, A., Mangunwidjaja, D., Sukardi dan Sudradjat, R. (2009). Kinetika Reaksi Transesterifikasi Minyak Biji Nyamplung (*Calophyllum inophyllum*) pada Proses Produksi Biodiesel. *Jurnal Penelitian Hasil Hutan Pusat Penelitian dan Pengembangan Hasil Hutan: Bogor*.
- Sahoo, P.K., and Das, L.M. (2009). Process optimization for biodiesel production from *Jatropha*, *karanja* and *polanga* oils. *Fuel* 88 (9) : 1588–1594.
- Sathyaselvabala, V., Ponnusamy, S., Periyaraman, P.M., Selvaraj, D.K., Thangaraj, V., and Subramanian, S. (2011). Two step biodiesel production from *Calophyllum inophyllum* oil: studies on thermodynamic and kinetic modelling of modified β -zeolite catalysed pretreatment. *Journal Chemical Engineering* (9999) : 1–8.
- Shah, K.A., Jigisha, K.P., and Kalpana, C.M. (2013). Optimization studies and chemical kinetics of silica sulfuric acid-catalyzed biodiesel synthesis from waste cooking oil. *BioEnergy Resourch* : 1–11.
- Sharma, YC., Singh, B., and Upadhyay, SN. (2011). Advancements in development and characterization of biodiesel: a review. *Fuel* (87):2355–2373.
- Silitonga, A.S., Masjuki, H.H., Mahlia, T.M.I., Ong, H.C., Chong, W.T., and Boosroh MH. (2013). Overview properties of biodiesel diesel blends from edible and non-edible feedstock. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (22) :346-60.
- Silitonga, A.S., Ong,H.C., Mahlia, T.M.I., Masjuki, H.H., and Chong, W.T. (2014). Biodiesel conversion from high FFA crude *Jatropha curcas*, *Calophyllum inophyllum* and *Ceiba pentandra* oil.. *Energy Procedia* (61) : 480 – 483.
- Sugiyono, A. I., Anindhita, Boedoyo, M.S., dan Adiarso. (2014). Outlook Energi Indonesia 2014, Pengembangan Energi Untuk Mendukung Program Substitusi BBM. Badan Pengkajian dan Penerapan Teknologi (BPPT): Jakarta.
- Venkanna, B.K., and Reddy, V.C. (2009). Biodiesel production and optimization from *Calophyllum inophyllum* linn. oil (honne oil) – a three stage method. *Bioresource Technology* (100) : 5122–5125.
- Zhang, S., Zu, Y.G., Fu, Y.J., Luo, M., Zhang, D.Y., and Thomas, E. (2010). Rapid microwave assisted transesterification of yellow horn oil to biodiesel using a heteropolyacid solid catalyst. *Bioresource Technology* (101): 931–936.