

PENGARUH PENGGUNAAN KATALIS NaOH PADA REAKSI TRANSESTERIFIKASI TERHADAP KUALITAS BIOFUEL LIMBAH MINYAK TEPUNG IKAN SARDIN

THE EFFECT OF USING CATALYST IN TRANSESTERIFICATION REACTION ON THE BIOFUELS QUALITY FROM SARDINE FLOUR OIL WASTE

Latif Sahubawa dan Diah Probo Ningtyas

Jurusan Ilmu Perikanan, Fakultas Pertanian UGM
e-mail: Latifsahubawa2004@yahoo.com

Diserahkan tanggal 27 Juli 2011, Diterima tanggal 12 Pebruari 2012

Abstrak

Reaksi transesterifikasi pembentukan metil ester (biofuel) dari limbah minyak tepung ikan sardin menggunakan NaOH sebagai katalis dipelajari. Tujuan penelitian adalah mempelajari pengaruh konsentrasi katalis NaOH dalam reaksi transesterifikasi terhadap produksi biofuel, konversi, dan kualitas fisik biofuel. Variabel yang dianalisis adalah pengaruh konsentrasi katalis NaOH (0,5%, 1,0%, 1,5%, dan 2,0% dari berat total minyak dan metanol) pada tahap reaksi transesterifikasi. Hasil penelitian menunjukkan bahwa peningkatan penggunaan konsentrasi katalis NaOH (0,5% sampai 1,5%), menghasilkan biofuel (%) yang makin tinggi. Konversi biofuel terbesar diperoleh pada konsentrasi NaOH 1,5% (b/b), yaitu 45,34%. Komponen utama pembentukan biofuel adalah campuran metil palmitat (20,31%). Berdasarkan data ASTM, biofuel yang dihasilkan memiliki kualifikasi sebagai bahan bakar diesel.

Kata kunci: katalis, transesterifikasi, biofuel, kualitas, limbah

Abstract

Process of the transesterification reaction of sardine flour oil waste with NaOH as base catalyst in producing biofuels was conducted. The research purpose has studied the influence of NaOH concentration in transesterification process and examine its effect on the quality of biofuels production, conversion, and physic quality. The variables that analysed was the effect of NaOH concentration as catalyst (0.5%, 1.0%, 1.5%, and 2.0% from amount of oil and methanol) in the transesterification reaction step. The result showed that the increasing NaOH concentration (0.5% until 1.5%), enhanced the biofuel conversion (%). The highest conversion of biofuels was achieved by using 1.50% NaOH (w/w) with 45.34% biofuels conversion. The major component in the biofuels was methyl palmitate (20.31%). ASTM analysis data also supported that the biofuel product was in agreement with automotive diesel fuel specification.

Keywords: catalyst, transesterification, biofuels, quality, wastes

PENDAHULUAN

Konsumsi energi nasional sampai tahun 2005 masih didominasi BBM (minyak bumi) yakni sebesar 58%. Pemakaian BBM skala nasional yang sangat besar tidak sebanding dengan potensi dan cadangan yang dimiliki. Cadangan minyak bumi Indonesia hanya cukup untuk kebutuhan selama 20 tahun, dengan asumsi tingkat eksploitasi sama dengan tahun 2006 (produksi 310 juta barel) (Anonim, 2008).

Peraturan Presiden No. 5 tahun 2006 tentang Kebijakan Energi Nasional dikeluarkan untuk mengatasi permasalahan sumber energi nasional. Di dalam peraturan ini, ditetapkan sasaran kondisi energi nasional yang harus dipenuhi pada tahun 2025 yaitu: gas 30%, batu bara 32%, minyak bumi 20%, BBN 5%, dan lain-lain 7%. Hal yang menarik dari regulasi ini adalah munculnya energi baru dan terbarukan dalam jumlah relatif signifikan, seperti bahan bakar nabati (BBN) di mana biofuel termasuk di dalamnya. Menurut Direktorat Jenderal Energi dan Sumber Daya Mineral, total kebutuhan biofuel secara nasional mencapai 4.120.000 kiloliter/tahun, sedangkan kemampuan

produksi biofuel pada tahun 2006 hanya 110.000 kiloliter/tahun (Irawan, 2006).

Biofuel merupakan senyawa alkil-ester hasil proses esterifikasi/transesterifikasi minyak nabati/lemak hewani. Biofuel memiliki sifat fisik yang sama dengan minyak solar sehingga dapat digunakan sebagai bahan bakar alternatif kendaraan bermesin diesel. Hal ini telah dibuktikan pertama kali oleh Rudolph Diesel (1900) pada mesin diesel dengan bahan bakar minyak kacang, dan pada tahun 1980 mesin traktor pertanian dengan bahan bakar minyak bunga matahari oleh Bruwer *et al.* tahun 1980 (Yulianti, 2002).

Minyak nabati merupakan bahan baku yang telah dimanfaatkan untuk biofuel, berasal dari minyak jarak dan kelapa sawit. Pendirian pabrik biofuel pada tahun 2006 oleh pemerintah telah meningkat berjumlah 11 pabrik biofuel. Kapasitas total dari 11 pabrik tersebut sebesar 26 ribu ton per tahun (Anonim, 2008). Penelitian bahan baku alternatif selain sumber bahan pangan semakin marak dilakukan sebagai upaya mencegah kompetisi pemanfaatan bahan baku di sektor pangan.

Pengolahan biofuel lemak sapi (Yusufa, 2008) dan minyak lele dumbo (Balabuana, 2009), menjadi sumber referensi penting tentang potensi pemanfaatan limbah minyak hewani. Salah satu sumber potensial biofuel adalah limbah minyak ikan pabrik pengolahan tepung ikan. Limbah kepala dan ekor seberat 6 ton, dapat menghasilkan 400 liter minyak ikan pada proses pengolahan tepung ikan. Satu drum (20 liter) limbah minyak tepung sardin dijual dengan harga Rp 300.000, atau 1 liter minyak bernilai Rp 1.500. Lemak sapi telah diteliti menggunakan katalis NaOH 1% dari berat total lemak yang dicairkan dan metanol pada suhu 70°C selama 2 jam dalam sistem refluks, mampu memiliki konversi metil ester 55,32% (Yusufa, 2008). Pembuatan biofuel ekstraksi minyak ikan lele dumbo memiliki konversi metil ester 10,33% dengan perbandingan mol metanol terhadap minyak 6:1 (Balabuana, 2009).

Pengolahan biofuel menggunakan metode transesterifikasi, yaitu reaksi trigliserida dalam minyak nabati atau hewani dengan media alkohol dan katalis basa, kemudian menghasilkan ester asam lemak yang memiliki rantai pendek dan gliserol sebagai produk samping. Ester asam lemak (biofuel) adalah produk potensial pengganti bahan bakar minyak diesel. Berdasarkan hasil penelitian di muka, perlu dilakukan penelitian tentang potensi limbah minyak tepung ikan sardin dalam pemanfaatannya sebagai bahan baku alternatif biofuel. Tujuan penelitian adalah mempelajari pengaruh konsentrasi katalis NaOH pada reaksi transesterifikasi terhadap konversi dan karakteristik fisik biofuel limbah minyak tepung ikan sardin, serta untuk mengetahui komposisi senyawa utama pembentuk biofuel.

METODE PENELITIAN

Bahan baku utama penelitian adalah minyak hasil pengolahan tepung ikan sardin di PT. Maya Food Industri, Pekalongan. Bahan kimia yang digunakan yaitu metanol (teknis), asam sulfat (H_2SO_4), NaOH (teknis), aquades, Na_2SO_4 anhidrat, dan aseton. Penelitian menggunakan sistem refluks, agar seluruh bahan dapat dioptimalkan pemakaiannya pada skala laboratorium.

Perlakuan

Perlakuan yang diberikan yaitu variasi konsentrasi NaOH pada tahap transesterifikasi, masing-masing: 0,5% ; 1,0% ; 1,5% ; dan 2,0% dari total berat minyak dan metanol (b/b).

Parameter

- Pengujian kadar asam lemak bebas limbah minyak tepung ikan sardin menggunakan metode Titrasi.
- Pengujian persentase konversi metil ester (biofuel) dari limbah minyak tepung ikan sardine menggunakan metode 1H -NMR, seperti terlihat pada Persamaan berikut (Knothe, 2000).

$$C_{ME} = 100 \times \frac{5 \times I_{ME}}{5 \times I_{ME} + 9 \times I_{TAG}}$$

Keterangan:

C_{ME} = konversi metil ester (%)

I_{ME} = nilai integrasi puncak metil ester (%)

I_{TAG} = nilai integrasi puncak triasilgliserol (%)

- Pengujian komposisi kimia biofuel minyak tepung ikan dengan metode GC-MS.
- Pengujian kualitas (kerapatan spesifik, titik nyala, viskositas kinematik, kadar air, titik tuang, dan titik kabut) biofuel minyak tepung sardin menggunakan metode Standar ASTM.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Reaksi Esterifikasi

Reaksi esterifikasi merupakan perlakuan awal untuk mengurangi kadar asam lemak bebas minyak tepung ikan sardine dengan mengubah asam lemak bebas menjadi alkil ester (biofuel). Semakin kecil pembentukan asam lemak bebas, maka reaksi saponifikasi (pembentukan sabun) semakin sedikit, dan sebaliknya semakin besar pembentukan metil ester. Kandungan asam lemak bebas minyak tepung ikan sardin sebesar 3,8%. Hasil perhitungan tersebut memberikan petunjuk untuk melakukan reaksi esterifikasi terlebih dahulu sebelum tahap reaksi transesterifikasi. Menurut Yoeswono et al., (2007), minyak hewani yang ditransesterifikasi harus memiliki kandungan asam lemak bebas lebih kecil dari 1,0%.

Esterifikasi adalah reaksi antara asam karboksilat dengan alkohol yang membentuk suatu ester. Reaksi esterifikasi yang direaksikan dengan katalis asam merupakan reaksi reversibel. Cara untuk memperoleh rendemen ester yang besar, adalah dengan pergeseran kesetimbangan reaksi ke arah sisi ester melalui penambahan alkohol berlebih. Esterifikasi asam-asam lemak merupakan reaksi kesetimbangan yang lambat, walaupun sudah dipercepat dengan penambahan katalis (Soerawidjaja, 2006).

Reaksi Transesterifikasi dan Karakteristik Biofuel

Reaksi transesterifikasi trigliserida dalam limbah minyak tepung ikan sardin dilakukan dengan perbandingan mol minyak terhadap metanol (1:6). Minyak hasil reaksi esterifikasi dimasukkan dalam labu leher tiga, dan dipanaskan pada suhu stabil 70°C. Katalis NaOH (padatan) dilarutkan terlebih dahulu dalam metanol dengan pengaduk magnet. Larutan yang terbentuk (natrium metanolat), dicampurkan ke dalam minyak yang telah dipanaskan sesuai perlakuan yang diberikan (katalis NaOH 0,5%, 1,0%, 1,5%, dan 2,0%) dari berat total minyak dan metanol. Reaksi harus konstan pada suhu 70°C selama 2 jam, dengan kondisi sistem pengadukan yang stabil menggunakan pengaduk magnet. Saat reaksi berakhir, pisahkan metil ester dari metanol, minyak yang tidak ikut dalam reaksi, kandungan air, padatan sabun yang terbentuk, dan produk samping lainnya dengan corong pisah. Metil ester dan minyak yang telah terpisah ditimbang untuk mengetahui berat rendemen biofuel (Gambar 1).

Tabel 1. Korelasi konsentrasi katalis NaOH dengan rendemen berat biofuel

Konsentrasi Katalis (%)	Rendemen Biofuel (%)
0,5	54,50
1,0	66,30
1,5	80,96
2,0	-

Reaksi transesterifikasi (alkoholisasi) adalah reaksi antara ester dengan alkohol yang menghasilkan ester baru dan alkohol baru. Reaksi transesterifikasi disebut juga reaksi alkoholisis dari ester, karena reaksi tersebut disertai dengan pertukaran bagian alkohol dari suatu ester. Reaksi transesterifikasi dapat berlangsung 2 arah, salah satu reaktan dapat dibuat berlebih agar diperoleh hasil yang optimal. Metanol yang berlebih dapat meningkatkan hasil metil ester yang optimal (Fessenden and Fessenden, 1986).

Berdasarkan hasil analisis (Tabel 1), diketahui bahwa konsentrasi katalis NaOH 1,5% adalah yang terbaik karena menghasilkan rendemen berat metil ester (biofuel) yang tertinggi. Konsentrasi katalis NaOH 2,0% sama sekali tidak menghasilkan metil ester, karena seluruh minyak berubah menjadi sabun (saponifikasi) karena jumlah katalis basa yang berlebih. Konsentrasi katalis NaOH 0,5%, dan 1,0% menghasilkan metil ester, namun rendemen yang terbentuk dibandingkan konsentrasi katalis NaOH 1,5%.

Arrowsmith (1945) dalam Yoeswono *et al.* (2007), mengatakan bahwa penggunaan katalis basa (alkali) harus seminimal mungkin karena pembentukan sabun akan meningkat sejalan dengan penambahan jumlah katalis basa. Saponifikasi (hidrolisa basa) adalah hidrolisis suatu ester dengan sifat reaksi yang ireversibel. Hasil penyabunan adalah garam logam alkali (garam natrium) dari asam-asam lemak (Fessenden and Fessenden, 1986).

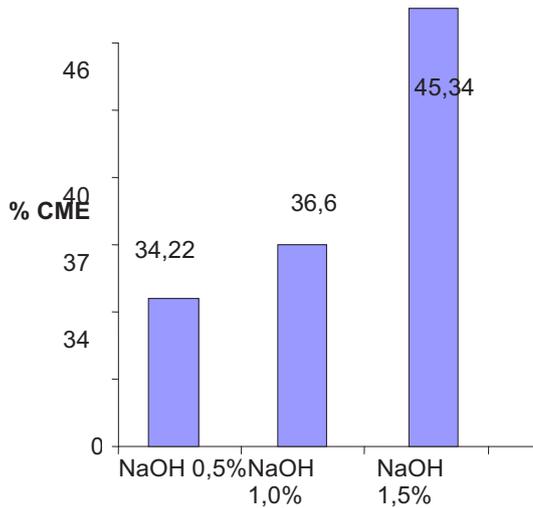


Gambar 1. Biofuel (metil ester) limbah minyak tepung ikan sardin

Metil ester adalah senyawa turunan trigliserida dari minyak nabati atau hewani, yang umumnya digunakan sebagai bahan bakar. Pembentukannya melalui reaksi transesterifikasi trigliserida menggunakan metanol dan katalis basa, sehingga dihasilkan metil ester dan gliserol. Biofuel hasil transesterifikasi minyak menggunakan metanol merupakan metil ester, di mana proton metil ester dikombinasikan dengan α -CH₂ atau proton gliserida. Untuk memonitor reaksi digunakan spektroskopi ¹H Nuclear Magnetic Resonance (NMR). Indikasi dapat ditulis A (α -CH₂ proton), G (*glyceridic*), dan M (metil ester). Berdasarkan hasil perhitungan, ternyata semakin meningkatnya konsentrasi katalis NaOH (konsentrasi 0,5% - 1,5%), semakin besar konversi metil ester (Gambar 2). Peningkatan konsentrasi katalis NaOH juga sesuai dengan hasil perolehan rendemen berat biofuel (lihat Tabel 1). Kondisi optimal tercapai pada konsentrasi katalis NaOH 1,5%, dan menurun drastis pada konsentrasi 2,0% (tidak terbentuk metil ester), karena terjadinya reaksi saponifikasi.

Pengujian GC-MS dimaksudkan untuk mengetahui jenis metil ester (asam lemak) yang terkandung dalam limbah minyak tepung ikan sardin dari hasil reaksi esterifikasi dan transesterifikasi serta konsentrasi relatifnya. Menurut Darnoko dan Cheryan (2000), deteksi asam lemak dan trigliserida dalam biofuel menggunakan metode *gas chromatography* (GC), dilanjutkan analisis spektrometer massa (*mass spectroscopy* = MS). Metode GC dilakukan untuk pemisahan, kuantifikasi, dan analisis asam lemak dengan terlebih dahulu dibuat turunan asam lemak, untuk meningkatkan volatilitas dan menghindari pembentukan *tailing* puncak. Analisis MS untuk menentukan fragmentasi asam lemak jenuh dan tak jenuh, serta letak ikatan rangkap dalam asam lemak.

Asam lemak (metil) yang utama terbentuk adalah metil ester yang potensial sebagai bahan bakar diesel (biofuel) alternatif. **Metil palmitat** sebagai metil utama merupakan metil ester dengan rumus molekul C₁₇H₃₄O₂, **metil oleat** dengan rumus molekul C₁₉H₃₆O₂ dan **metil eikosa** adalah C₂₁H₃₂O₂. Metil palmitat mempunyai rantai karbon terpendek, sehingga puncaknya muncul lebih awal daripada metil oleat dan metil eikosa. Menurut Gultom (2001), asam palmitat merupakan asam lemak jenuh terpenting, sedangkan asam oleat yang berisi satu ikatan rangkap merupakan asam lemak tak jenuh terpenting. Biodiesel yang mengandung ikatan jenuh tinggi merupakan biodiesel yang tahan terhadap oksidan (udara), dan mempunyai bilangan oktan tinggi sebagai ciri biodiesel berkualitas baik.



Gambar 2. Pengaruh konsentrasi katalis NaOH pada proses transesterifikasi terhadap konversi biofuel

Persyaratan Mutu Biodiesel

Parameter yang diteliti adalah karakter fisik limbah minyak tepung ikan sardin dengan Standar Mutu Nasional yang ditetapkan Badan Standarisasi Nasional, standar ASTM D 6751 biofuel, dan Minyak Solar 48 yang dikeluarkan Dirjen Migas, dengan tujuan untuk melihat peruntukannya, serta sebagai sumber informasi untuk meningkatkan kapasitas biofuel minyak tepung ikan sardin. Hasil analisis dan perbandingan dapat dilihat pada Tabel 2. Uji ASTM biofuel limbah minyak tepung ikan sardin memakai jumlah sampel minimal 200 ml biofuel hasil reaksi transesterifikasi. Konsentrasi katalis yang dipakai yaitu NaOH 1,5% yang memiliki persentase konversi biofuel tertinggi dari hasil uji ¹H-NMR.

Berdasarkan Tabel 2, terlihat bahwa nilai **Kerapatan Spesifik** yang dihasilkan telah memenuhi

spesifikasi standar minyak diesel, dengan **Titik Nyala** sebesar 180°C telah memenuhi spesifikasi standar mutu biofuel, bahkan cenderung lebih tinggi dari ketiga standar rujukan. Hal tersebut merupakan keunggulan dalam hal keamanan dan keselamatan dari setiap jenis bahan bakar pada saat penyimpanan atau pendistribusian bahan bakar. **Nilai viskositas kinematis** yang dihasilkan sebesar 4,1133 telah memenuhi seluruh spesifikasi standar mutu yang diperbandingkan (SNI, ASTM, dan minyak solar). Menurut Imaduddin (2008), nilai viskositas sangat tergantung pada tingkat persentase konversi biofuel.

Kandungan air biofuel diharapkan dalam jumlah minimal dan atau bahkan tidak ada karena akan mengganggu optimasi pembakaran bahan bakar pada mesin, serta akan menjadi media yang baik untuk pertumbuhan mikroorganisme. Biofuel dari limbah minyak tepung ikan sardin memberikan hasil **trace**, artinya kandungan air sangat sedikit hingga tidak signifikan untuk disebutkan. Hal tersebut menunjukkan bahwa reaksi pembentukan metil ester berlangsung dengan sempurna. Keberadaan air sejak awal reaksi memang tidak diharapkan karena dapat mengganggu pembentukan atau konversi biofuel.

Nilai titik tuang yang rendah merupakan keunggulan lain dari biofuel, artinya biofuel yang dihasilkan tidak mudah membeku pada suhu rendah (saat musim dingin atau salju), mesin tidak digunakan dalam waktu relatif lama, dan atau saat penyimpanan. Pada spesifikasi Minyak Solar 48, **titik tuang** dibatasi maksimum 18°C, dengan demikian untuk produk biofuel dengan variasi konsentrasi katalis 1,5% telah memenuhi syarat mutu biofuel.

Tabel 2. Hasil uji dan perbandingan sifat fisik biofuel limbah minyak tepung ikan sardin

Anonim. 2008. *Membangun Pabrik Biodiesel Skala Kecil*. Buku Paket, Penerbit Penebar Swadaya, Jakarta.

No	Sifat fisik	Biofuel minyak tepung ikan	SNI Biofuel ¹⁾		SNI Minyak Solar 48 ²⁾		Standar ASTM Biofuel D 6751 (B100) ³⁾	
			Min	Maks	Min	Maks	Min	Maks
1	Kerapatan spesifik 60/60°F	0,8885	0,850	0,890	0,820	0,870	0,840	0,920
2	Titik nyala °C	180	100	-	60	-	130	-
3	Viskositas Kinematik 40 °C, cSt	4,1133	2,3	6	1,6	5,8	4,5	7
4	Kadar air % (v/v)	trace	-	0,05	-	0,05	-	0,05
5	Titik tuang °C	3	-15	13	-	18	-	
6	Titik kabut °C	6	-	18	-		Dilaporkan	

Keterangan

¹⁾ = SNI Biodiesel 04-7182-2006

²⁾ = SNI Minyak Solar 48

³⁾ = Standar ASTM Biodiesel D.6751 (B100)

KESIMPULAN

1. Kadar asam lemak bebas limbah minyak tepung ikan sardine sebesar 2,3% (cukup tinggi), sehingga harus dikurangi untuk dapat mengkonversi asam lemak bebas menjadi metil ester (biofuel) melalui reaksi esterifikasi.
2. Peningkatan konsentrasi katalis NaOH (0,5% ; 1,0% ; 1,5%) dalam reaksi transesterifikasi berkorelasi positif terhadap peningkatan persentase konversi biofuel, berturut-turut: 34,22% ; 36,6% ; 45,34%, sedangkan untuk 2,0% tidak terbentuk biofuel, tetapi umumnya terbentuk sabun.
3. Komposisi asam lemak penyusun biofuel berturut-turut: metil palmitat (20,31%) ; metil oleat (13,93%) ; metil eikosa (10,80%) ; dan metil miristat (5,98%).
4. Karakter fisik biofuel limbah minyak tepung ikan sardin memenuhi SNI biofuel, kualifikasi bahan bakar diesel, serta minyak solar sesuai standar ASTM D 6751.

DAFTAR PUSTAKA

Anonim. 2003. Annual Book of ASTM Standards, 5, 05.01, ASTM International, West Conshohocken.

Anonim. 2005. Standar Syarat Mutu Biodiesel. Direktorat Jendral Listrik dan Pemanfaatan Energi Departemen Pertambangan dan Energi < <http://www.bsn.or.id>>. Diakses tanggal 1 Juni 2009.

Anonim. 2007. All About Biofuels: Biodiesel <<http://dwienergi.blogspot.com>>. Diakses tanggal 11 April 2009.

Balabuana, G.B. 2009. *Pembuatan Biodiesel dari Ikan Lele Dumbo (Clarias gariepinus)*. Skripsi Jurusan Kimia Fakultas MIPA Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.

Darnoko, D. and M. Cheryan. 2000. *Kinetics of Palm Oil Transesterification in a Batch Reactor*. *JAACS* 77, 1263-1267.

Fessenden, J.R and S.J. Fessenden. 1986. *Kimia Organik Edisi Ketiga*. Buku Paket Penerbit Erlangga, Jakarta.

Gultom, T. 2001. *Individual Textbook Biokimia*. Jurusan Pendidikan Kimia Fakultas MIPA Universitas Negeri Yogyakarta, Yogyakarta.

Imaduddin, M. 2008. *Pengaruh Penggunaan Abu Tandan Kosong Sawit sebagai Katalis Basa pada Proses Transesterifikasi Minyak Sawit*. Skripsi Jurusan Kimia Fakultas MIPA Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.

Irawan, G. 2006. *Prospek Biodiesel Cerah*. <www.sinarharapan.com/oto.html>. Diakses tanggal 24 Mei 2009.

Knothe, G. 2000. *Monitoring a Progressing Transesterification Reaction by Fiber-Optic Near Infrared Spectroscopy with correlation to ¹H Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, *JAACS*. 77, J 9483, 489-493.

Soerawidjaja, T.H. 2006. Minyak-Lemak dan Produk-Produk Kimia Lain dari Kelapa. Handout Kuliah Proses Industri Kimia. Program Studi Teknik Kimia, Institut Teknologi Bandung, Bandung.

- Yoeswono, Triyono, dan I. Tahir. 2007. *The Use of Ash of Palm Empty Fruits Bunches as a Source of K_2CO_3 Catalyst for Synthesis of Biodiesel from Coconut Oil with Methanol*. Proceeding International Conference of Chemical Science. Yogyakarta, Indonesia, May 24-26 2007.
- Yulianti, N. 2002. *Pembuatan Biodiesel-oil dari Minyak Kelapa*. Laporan Penelitian Fakultas Teknik, Universtas Gadjah Mada, Yogyakarta.
- Yusufa, N. 2008. *Sintesis Biodiesel Lemak Sapi Melalui Reaksi Esterifikasi dengan Katalis H-Zeolit, Dilanjutkan Reaksi Transesterifikasi Berkatalis NaOH*. Skripsi Jurusan Kimia Fakultas MIPA, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.