



Sintesis Metil Ester sebagai Biodiesel Minyak Biji Kesambi (*Schleichera oleosa L.*) melalui Esterifikasi dan Transesterifikasi

Isna Lailatusholihah^{*1}, Angga Suganda², Micha Mahardika¹, Dina Alva Prastiwi², Boima Situmeang²

¹Program Studi Analisis Kimia, Sekolah Tinggi Analisis Kimia Cilegon, Banten

²Program Studi Sarjana Kimia, Sekolah Tinggi Analisis Kimia Cilegon, Banten

*Corresponding author: isnalailatusholihah@gmail.com

Abstrak

Sintesis metil ester sebagai biodiesel minyak biji kesambi (*Schleichera oleosa*) melalui esterifikasi dan transesterifikasi telah berhasil dilakukan. Biji kesambi merupakan salah satu biji-bijian yang dapat menghasilkan minyak atsiri, yaitu sekitar 70% dari biji kesambi. Metode yang digunakan pada penelitian ini yaitu esterifikasi dan transesterifikasi. Karakterisasi senyawa metil ester dilakukan dengan spektrometri H-NMR. Tahapan proses yang dilakukan yaitu preparasi sampel, proses degumming, proses esterifikasi, proses transesterifikasi dan uji kualitas biodiesel. Tahapan proses esterifikasi dilakukan secara dua tahapan dengan menggunakan perbandingan metanol 20: 1 di dapat hasil uji kualitas biodiesel belum mencukupi dari standar SNI 04-7182:2006, dimana Bilangan asam 0,718 Mg KOH/g, Kadar air 0,32-0,51%, densitas 840 Kg/m³ dan viskositas 25,1 Mm²/s (cSt).

Kata Kunci: Biji kesambi, biodiesel, esterifikasi, transesterifikasi, spektrometri HNMR

Abstract

Synthesis of methyl ester as biodiesel kesambi seed oil (schleichera oleosa l.) through esterification and transesterification has been successfully conducted. Kesambi seeds are one of the seeds that can produce essential oils, which is about 70%. The methods used in this study are esterification and transesterification. Characterization of methyl ester compound used H-NMR spectrometry The procedure was sample preparation, degumming, esterification, transesterification, and biodiesel quality test. The esterification process had been two steps using a methanol ratio of 20: 1. The biodiesel quality test results are not sufficient from the SNI 04-7182: 2006 standard, where the acid number is 0.718 Mg KOH / g, moisture content 0.32-0.51%, density 840 kg / m³ and viscosity 25.1 Mm² / s.

Keywords: Kesambi seed, biodiesel, esterification, transesterification, HNMR spectrometry

1. PENDAHULUAN

Kebutuhan minyak bumi yang semakin besar diikuti dengan jumlah minyak bumi yang semakin menipis, mengharuskan berbagai penelitian alternatif pengganti minyak bumi yang dapat diperbaharui. Biodiesel merupakan salah satu alternatif bahan bakar terbarukan yang dapat diperbaharui dan dihasilkan dari minyak nabati (Suleman *et al.*, 2019). Biodiesel dapat dibuat dari kelapa sawit (Laila, 2017), kelapa (Elma *et al.*, 2018) dan biji-bijian (Sholeha & Agustini, 2021)

Biji kesambi merupakan salah satu biji-bijian yang dapat menghasilkan minyak atsiri yang disebut juga minyak makasar. Kandungan minyak yang terdapat pada biji kesambi yaitu 70% yang dihasilkan dari 40% kandungan biji yang terdapat pada buah kesambi (Wati & Pertiwi, 2023). Penggunaan biji kesambi pada pembuatan biodiesel dapat menjadi salah satu alternatif pengganti minyak bumi. Hal ini karena biji kesambi mudah didapatkan dalam jumlah yang banyak dan dapat diperbaharui dengan penanaman di beberapa wilayah di Indonesia.

Penelitian yang sudah dilakukan sebelumnya terkait dengan biodiesel yaitu uji karakterisasi biji kesambi dengan menggunakan ekstraksi n-heksana (Latumakulita *et al.*, 2023), pembuatan biodiesel dengan kesambi berkatalis ZnO/MWCNTs yang telah disulfonasi dengan ammonium sulfat (Reforman *et al.*, 2021), pembuatan biodiesel biji nyamplung menggunakan reaksi esterifikasi, netralisasi dan transesterifikasi (Prihanto & Rahayu, 2015) dan menyintesis metil ester minyak biji kemiri (*aleurites molluccana*) melalui metode ultrasonokimia (Aziz & Ilyas, 2016).

Berdasarkan Analisa tersebut maka perlu dikembangkan sintesis metil ester sebagai biodiesel minyak biji kesambi (*Schleichera oleosa l.*) melalui esterifikasi dan transesterifikasi sebagai inovasi penelitian baru untuk mendapatkan biodiesel sebagai bahan bakar pengganti minyak bumi.

2.METODE

Alat dan Bahan

Bahan baku penelitian adalah biji kesambi, metanol, asam klorida, KOH, asam fosfat, asam asetat. Alat yang digunakan adalah labu leher tiga, pengaduk, pendingin balik, termo-kopel, statif, klem penjepit dan hot plate (rangkaian reactor estrans), mesin pengepres sistem hidrolik manual, rangkaian distilasi, kompor listrik, oven, corong pemisah, buret, viskosimeter dan spektroskopi HNMR.

Prosedur Penelitian

Preparasi sampel

Biji kesambi dibersihkan kulitnya kemudian dikukus. Dilanjutkan dengan pengeringan di bawah sinar matahari sampai biji kesambi benar-benar kering. Selanjutnya dilakukan ekstraksi dengan menggunakan mesin hidrolik manual berkapasitas 8-10 Kg per satu kali press selama ± 15 menit. Hasil minyak mentah dari ekstraksi biji kesambi ditampung, dan dihitung hasil rendemennya. Kemudian dilanjutkan dengan proses pemisahan kotoran dari minyak biji kesambi (Proses *Degumming*). Hal ini dilakukan dengan cara penambahan H_3PO_4 1% kedalam minyak kasar kemudian panaskan dengan menggunakan suhu $80^\circ C$ selama 15 menit dan dianalisis bilangan asam serta kadar air nya (Prihanto & Rahayu, 2015).

Esterifikasi

Sampel hasil preparasi dimasukan ke labu leher tiga dan pemanasan dilakukan dengan menggunakan *hot plat* hingga mencapai suhu $\pm 60^\circ C$. Tambahkan metanol teknis dengan rasio 20:1 terhadap HCl teknis sebanyak 1% (v/v) aduk selama ± 30 menit. Selanjutnya analisis bilangan asam dan kadar air. Langkah analisis bilangan asam dan kadar air, yaitu pipet 3 mL sampel dimasukan ke erlenmeyer, selanjutnya ditambahkan 9 mL etanol 96%, dipanaskan pada suhu $45^\circ C$. Masukkan 3 tetes indikator pp lanjutkan dengan titrasi larutan standar NaOH 0,1N hingga warna merah muda tetap selama 10 detik. Ulangi Langkah tersebut untuk analisa duplo.

Transesterifikasi

Minyak hasil proses esterifikasi sampel dimasukan ke labu leher tiga dan pemanasan dilakukan dengan menggunakan *hot plat* hingga mencapai suhu $\pm 60^\circ C$. Tambahkan metanol dengan rasio 6:1 terhadap KOH sebanyak 0,5% (b/v), aduk selama ± 30 menit. Minyak biodiesel yang dihasilkan didiamkan selama 4 jam untuk dapat memisahkan gliserol yang terbentuk. Dilakukan analisis bilangan asam dan kadar air (Shahab & Husnah, 2022).

Pencucian dan Pemurnian

Pisahkan hasil minyak dari proses transesterifikasi, kemudian dicuci dengan menggunakan air yang mengandung asam asetat 0,01%. Cuci kembali dilakukan dengan air yang bersuhu $45^\circ C$ hingga air cucian netral. Pemanasan dilakukan suhu $80^\circ C$ untuk menghilangkan sisa air dalam minyak.

Uji Kualitas Biodiesel

Sampel yang sudah dihasilkan dilakukan uji kualitas biodiesel yaitu, uji bilangan asam, uji viskositas, uji kadar air dan uji densitas.

Uji Bilangan Asam

Pipet 3 mL sampel ke dalam erlenmeyer, kemudian tambahkan 9 mL etanol 96% netral, selanjutnya pemanasan dilakukan pada suhu 45°C. Masukkan 3 tetes indikator pp kemudian titrasi dengan larutan standar NaOH 0,1N hingga warna merah muda tetap selama 10 detik.

Uji Viskositas

Sampel dimasukkan ke dalam *screw bottle*, diletakan ke dalam *water bath* hingga suhu mencapai 40°C. Kemudian masukan *spindle* hingga terendam semua kedalam sampel.

Uji Kadar Air

Sampel ditimbang dengan menggunakan *syringe* 2-5 g. Masukkan sampel ke dalam *karl fischer* kemudian dimasukan juga berat sampel. Lanjutkan dengan klik *start* alat *karl fischer*.

Uji Densitas

Sampel dimasukkan kedalam *densitymeter*. Lanjutkan dengan klik *start* alat *density meter*.

3.HASIL DAN PEMBAHASAN

Rendemen Ekstraksi

Hasil pengempaan biji kesambi memperoleh rendemen sebesar 26,8%. Rendemen yang dihasilkan sangat berbeda dari hasil yang seharusnya yaitu sekitar 70%, perbedaan metode dan alat yang digunakan dapat mempengaruhi hasil randemen yang dihasilkan. Rendemen pada penelitian dengan hasil 70% menggunakan alat kempa ekstruder yang menghasilkan randemen lebih baik dibandingkan dengan alat kempa manual (Wati & Pertiwi, 2023).

Kadar Air dan Bilangan Asam Minyak Biji Kesambi

Kadar Air dalam minyak biji kesambi yang didapat setelah proses tempa sebesar 0,54%. Kombinasi kerja enzim lipase membuat tingginya kadar air yang dihasilkan. Hal ini dikaenakan pada kerja enzim ini terdapat mikroba yang menghasilkan air. Pengukuran kadar air ini berfungsi untuk menekan terjadinya hidrolisis trigliserida menjadi asam lemak dan gliserol yang disebabkan oleh adanya air dalam minyak, sehingga asam lemak bebas dapat meningkat dan menurunkan randemen. Bilangan asam minyak pada biji kesambi yaitu 17 mg KOH/g minyak. Menurut penelitian yang dilakukan oleh Seran, Asam lemak yang terkandung dalam pada biji kesambi yaitu asam miristat, asam palmitat, asam stearate, asam arakidat, asam oleat dan asam linoleate (Nenobahan *et al.*, 2020).

Penghilangan Getah dan Kotoran

Minyak biji kesambi hasil penelitian masih mengandung beberapa pengotor. Pada proses *degumming* bahan yang digunakan adalah asam pospat 37% sebanyak 1% dan dipanaskan pada suhu 80°C. Penambahan asam phospat dapat mengubah fosfatida nonhydratable menjadi hydratable sehingga pada proses ini minyak dapat dipisahkan melalui pencucian (Irawan & Amri, 2021)

Esterifikasi

Reaksi eterifikasi dapat dilakukan dengan mereaksikan asam karboksilat dengan alkohol. (Suleman *et al.*, 2019). Bilangan asam minyak setelah *degumming* adalah 17 mg KOH/g minyak reaksi esterifikasi dilakukan karena dalam sampel masih terdapat kadar minyak yang cukup tinggi sehingga hal ini dapat menurunkan bilangan asam lemak menjadi 2-5 mg KOH/g minyak (Ulfa & Samik, 2023). Penggunaan rasio 15:1 larutan methanol pada proses esterifikasi memberikan hasil penurunan bilangan asam yang kurang dibandingkan dengan penggunaan metanol di rasio 20:1 dapat sudah terbukti memberikan penurunan bilangan asam yang cukup besar.

Proses esterifikasi dilakukan sebanyak 2 tahapan sehingga dapat menurunkan nilai bilangan asam <1 mg KOH/g minyak. Pada proses ini dapat diketahui bahwa tahapan esterifikasi yang dilakukan mendapatkan nilai bilangan asam lebih kecil dibandingkan dengan satu kali esterifikasi. Selanjutnya dilakukan perhitungan rendemen biodiesel, bilangan asam, kadar air, densitas dan viskositas serta pengujian dengan menggunakan instrument Spektroskopis HNMR untuk mengetahui ada atau tidaknya kandungan metil ester di biodiesel.

Bilangan Asam

Berdasarkan percobaan yang dilakukan dengan tahapan proses satu kali esterifikasi dengan rasio metanol 20:1 dan waktu proses esterifikasi 30 menit mendapatkan nilai bilangan asam sebesar 3,897 mg KOH/g sampel, setelah dilakukan dua kali proses esterifikasi dengan rasio dan suhu yang sama didapat hasil bilangan asam sebesar 0,718 mg KOH/g sampel. Bilangan asam perlu dilakukan analisis, hal ini karena sifat asam pada biodiesel dapat menjadi penyebab terjadinya kosori dan kerusakan pada mesin (Sentanuhady *et al.*, 2020).

Viskositas

Faktor yang dapat berpengaruh dalam kecepatan pemisahan adalah nilai viskositas (Laksono Muhammad Irfan; A.N., Andi Utami, 2014). Berdasarkan hasil penelitian terdapat penurunan viskositas kinetik pada proses perubahan minyak menjadi biodiesel. Viskositas minyak biji kesambi sebelum diolah menjadi biodiesel adalah 25,1 cSt. Biodiesel kesambi yang dihasilkan memiliki viskositas yang cukup tinggi dibandingkan dengan viskositas standar SNI, sebesar 2,3-6,0 cSt. Hasil yang didapatkan lebih besar dibandingkan dengan standar SNI yang berlaku. Hal ini berarti bahwa proses pemisahan berlangsung tidak sempurna.

Kadar Air

Kandungan air dalam biodiesel kesambi dengan proses dua kali esterifikasi didapat sebesar 0,32-0,51%, dari hasil yang didapat kandungan air didalam biodiesel kesambi masih cukup tinggi dibandingkan dengan standar, yang berarti bahwa proses pemisahan diawal berlangsung tidak maksimal.

Densitas

Densitas berbanding lurus dengan panjangnya rantai asam lemak dan berbanding terbalik dengan kejenuhan (Sudradjat *et al.*, 2010). Hasil analisa dengan densitometer didapat nilai densitas sebesar 0,8408 g/cm³, nilai ini tidak sesuai dengan standar yaitu 0,850-0,890 g/cm³. Nilai yang didapatkan tidak sesuai dengan standar bisa terjadi karena masih terdapatnya pengotor-pengotor lainnya yang terdapat dalam biodiesel.

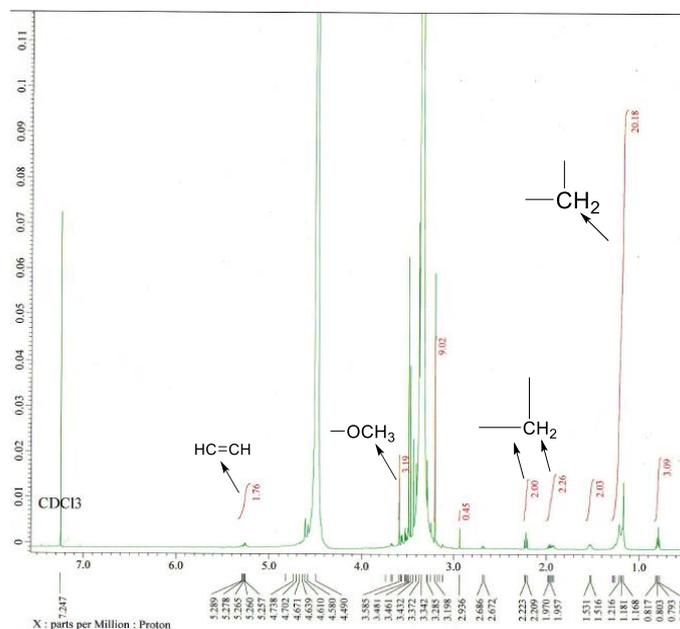
Tabel 1. Hasil analisis kualitas biodiesel

NO	Parameter Kualitas	Satuan	Hasil	Standar SNI 04-7182:2006
1	Bilangan Asam	Mg KOH/g	0,718	Maks. 0,8
2	Kadar Air	%	0,32-0,51	Maks. 0,05
3	Densitas	Kg/m ³	840	850-890
4	Viskositas	Mm ² /s (cSt)	25,1	2,3-6,0

Berdasarkan Tabel 1, maka diperoleh hasil bahwa nilai bilangan asam sebesar 0,718 %; kadar air 0,32-0,51 %; densitas 840 dan viskositas 25,1 dengan rendemen sebesar 26,8 %. Hasil analisis kualitas biodiesel menyatakan bahwa masih belum memenuhi standar SNI.

Uji Karakterisasi Biodiesel menggunakan HNMR

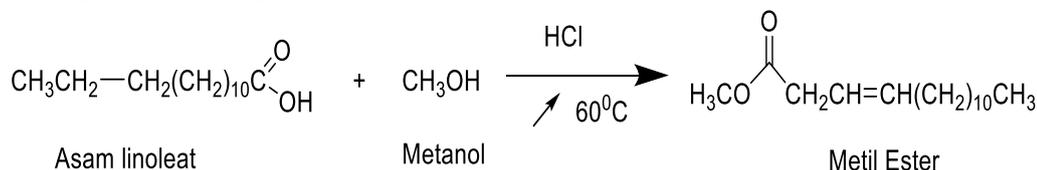
Pengujian karakterisasi dengan menggunakan spektroskopi HNMR dilakukan di Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia. Hasil pengukuran spektroskopi H-NMR sampel biodiesel ditunjukkan pada Gambar 1. Pengujian karakterisasi dengan menggunakan spektroskopis H-NMR bertujuan untuk mengidentifikasi struktur senyawa metil ester yang terkandung dalam minyak biji kesambi. Berdasarkan hasil karakterisasi spektroskopis H-NMR maka dapat dianalisa bahwa terdapat senyawa metil ester dalam sampel.



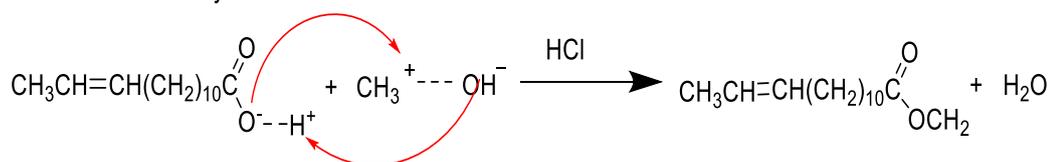
Gambar 1. Hasil karakterisasi sampel biodiesel dengan NMR

Pada hasil karakterisasi sampel menunjukkan bahwa terdapat gugus metoksi pada δ 3,4 ppm, gugus olefin (CH=CH) pada δ 5,3 ppm dan gugus CH₂ pada δ 1,1-2,2 ppm. Alkil yang terbentuk adalah linoleat. Pada Gambar 1. di atas muncul puncak-puncak didaerah gugus metoksi, yang menunjukkan bahwa masih terdapat puncak gliserida pada senyawa metil ester. Hal ini berarti bahwa sampel biodiesel yang dihasilkan belum terbentuk metil ester secara sempurna. Pada daerah 1-2 ppm menunjukkan hasil puncak dengan bentuk lebar dan tinggi. Hal ini terjadi karena terdapat CH₂ yang berdekatan membentuk singlet sehingga puncak tengah akan tinggi membentuk multiplat dan bagian samping akan mengecil, atau disebut *learning* (Fesenden, 1999)

Reaksi yang terjadi pada pembuatan biodiesel ditunjukkan pada Gambar 2.



Mekanisme reaksinya:



Gambar 2. Reaksi esterifikasi dan mekanisme reaksi pembuatan biodiesel

Pada reaksi esterifikasi ini menggunakan katalis asam klorida. Katalis ini berfungsi untuk mengesterifikasi asam lemak bebas dan mengkonversi trigliserida menjadi metil ester. Mekanisme yang terjadi pada reaksi esterifikasi adalah reaksi substitusi dimana atom O⁻ menyerang gugus CH₃⁺ dan atom OH⁻ menyerang atom H⁺, sehingga terbentuk senyawa metil ester dan air.

Tabel 2. Perbandingan hasil senyawa metil ester dengan referensi

No	Struktur	Sintesis Metil Ester (δ)	Referensi(δ)
1	-OCH ₃	3,4 ppm	3,65 ppm
2	CH=CH	5,3 ppm	5,28 ppm
3	CH ₂	1,1-2,2 ppm	2,26 ppm
4	CH ₃	0,76 ppm	0,85 ppm
5	α -karbonil metilen	2,71 ppm	2,26 ppm
6	β -karbonil metilen	1,52 ppm	1,58 ppm

Hasil pengukuran H-NMR senyawa Metil Ester hasil sintesis, dibandingkan dengan penelitian Muhammad Tariq, *et.al* (2011), pada gugus metoksi didapat hasil penelitian di pergeseran δ 3,4 ppm sedangkan dari referensi δ 3,65 ppm. Gugus olefin dari penelitian berada di pergeseran δ 5,3 ppm dan hasil referensi berada di pergeseran δ 5,28 ppm. Gugus CH₂ pada pergeseran δ 1,1-1,2 ppm dari hasil referensi gugus CH₂ berada di pergeseran δ 2,26 ppm. Hasil perbandingan data telah diperoleh bahwa sintesis yang didapat adalah benar senyawa Metil Ester (Tariq *et al.*, 2011).

4. SIMPULAN

Berdasarkan penelitian dapat disimpulkan bahwa metil ester dalam penelitian ini dapat disintesis dari biji kesambi dengan tahapan dua kali proses esterifikasi dengan menggunakan perbandingan metanol 20 : 1 di dapat hasil uji kualitas biodiesel belum mencukupi dari standar SNI 04-7182:2006, dimana Bilangan asam 0,718 Mg KOH/g, Kadar air 0,32-0,51%, Densitas 840 Kg/m³ dan viskositas 25,1 Mm²/s (cSt).

DAFTAR PUSTAKA

- Aziz, R., & Ilyas, A. (2016). Rahmawati Aziz, Aisyah, & Asriani Ilyas. *Al-Kimia*, 4(1), 21–30.
- Elma, M., Suhendra, S. A., & Wahyuddin, W. (2018). Proses Pembuatan Biodiesel Dari Campuran Minyak Kelapa Dan Minyak Jelantah. *Konversi*, 5(1), 9-19.
- Irawan, W., & Amri, A. (2021). Penentuan Kadar Bleaching Earth dan Phosporic Acid pada Proses Degumming dan Bleaching Crude Palm Oil. *Journal of the Bioprocess, Chemical, and Environmental Engineering Science*, 2(2), 1–14.
- Laila, L. (2017). Kaji Eksperimen Angka Asam Dan Viskositas Biodiesel Berbahan Baku Minyak Kelapa Sawit Dari Pt Smart Tbk. *Jurnal Teknologi Proses Dan Inovasi Industri*, 2(1), 27-31
- Laksono Muhammad Irfan; A.N., Andi Utami, T. S. (2014). Pengaruh Kombinasi Lemak-Metanol Dengan Rasio Berbeda Pada Sifat-Sifat Produk Biodiesel Berbahan Baku Lemak Sapi Bali Yang Menggunakan Koh Sebagai Katalis. *Jurnal Ilmu Dan Industri Peternakan*, 1(3), 211-218.
- Latumakulita, G., Tukan, G. D., & Oeleu, M. J. (2023). Uji Karakteristik Minyak Biji Kesambi (*Schleichera oleosa*) Asal Noemuti TTU Sebagai Bahan Bakar Alternatif. *The 7th FIRST (Forum in Research, Science and Technology)*, 1(2), 95–118.
- Nenobahan, M. A., Ledo, M. E. S., & Nitsae, M. (2020). Pembuatan Biodiesel Minyak Jelantah Menggunakan Biokatalis Ekstrak Kasar Lipase Dari Biji Kesambi (*Schleichera oleosa* L.). *Jurnal Saintek Lahan Kering*, 3(1), 20–25.
- Prihanto, A., & Rahayu, L. H. (2015). Pembuatan Biodiesel dari Minyak Biji Nyamplung melalui Esterifikasi, Netralisasi dan Transesterifikasi. *Jurnal Penelitian*, 11(1), 1–6.

- Reforman, O., Poedjojono, B., & Chasanah, N. (2021). Pembuatan Biodiesel Dari Minyak Kesambi Menggunakan Katalis ZnO/MWCNTs Yang Disulfonasi Dengan Ammonium Sulfat. *Prosiding Seminar Nasional Sains Dan Teknologi Terapan*, 9(1), 450–456.
- Sentanuhady, J., Majid, A. I., Prashida, W., Saputro, W., Gunawan, N. P., Raditya, T. Y., & Muflikhun, M. A. (2020). Analysis of the Effect of Biodiesel B20 and B100 on the Degradation of Viscosity and Total Base Number of Lubricating Oil in Diesel Engines with Long-Term Operation Using ASTM D2896 and ASTM nD445-06 Methods. *Teknik*, 41(3), 269–274.
- Shahab, A., & Husnah, H. (2022). Produksi Biodiesel Dari Minyak Biji Karet Dengan Teknologi Transesterifikasi Menggunakan Katalis Koh. *Jurnal Redoks*, 7(2), 33–38.
- Sholeha, R., & Agustini, R. (2021). Lipase Biji-Bijian Dan Karakteristiknya. *Unesa Journal of Chemistry*, 10(2), 168–183.
- Sudradjat, R., Pawoko, E., Hendra, D., & Setiawan, D. (2010). Pembuatan Biodiesel Dari Biji Kesambi (*Schleichera oleosa* L.). *Jurnal Penelitian Hasil Hutan*, 28(4), 358–379.
- Suleman, N., Abas, & Paputungan, M. (2019). Esterifikasi dan Transesterifikasi Stearin Sawit untuk Pembuatan Biodiesel. *Jurnal Teknik*, 17(1), 66–77.
- Tariq, M., Ali, S., Ahmad, F., Ahmad, M., Zafar, M., Khalid, N., & Khan, M. A. (2011). Identification, FT-IR, NMR (1H and 13C) and GC/MS studies of fatty acid methyl esters in biodiesel from rocket seed oil. *Fuel Processing Technology*, 92(3), 336–341.
- Ulfa, S. N. S., & Samik, S. (2023). Artikel Review: Pemanfaatan Katalis Zeolit Alam Teraktivasi Dalam Sintesis Biodiesel Dengan Metode Esterifikasi Dan Transesterifikasi. *Unesa Journal of Chemistry*, 11(3), 165–181.
- Wati, I., & Pertiwi, D. S. (2023). The Effect of Time, Temperature and Transesterification Reaction Ratio on Biodiesel Quality of Kesambi Seed Oil (*Schleichera Oleosa* Lour). *Migasian*, 07(02), 31–44.