

**PEMANFAATAN KITOSAN SEBAGAI KATALIS BASA
HETEROGEN PADA REAKSI TRANSESTERIFIKASI
MINYAK JARAK PAGAR (*Jatropha curcas* Linn.)**

SKRIPSI

Diajukan untuk memenuhi salah satu syarat mencapai
gelar Sarjana Sains (S.Si) Program Studi Ilmu Kimia
pada Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Universitas Islam Indonesia
Yogyakarta



Disusun oleh :

INDAH PALUPI WAHYUNINGSIH
02 612 033

JURUSAN ILMU KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAAN ALAM
UNIVERSITAS ISLAM INDONESIA
YOGYAKARTA
2011

**PEMANFAATAN KITOSAN SEBAGAI KATALIS BASA
HETEROGEN PADA REAKSI TRANSESTERIFIKASI
MINYAK JARAK PAGAR (*Jatropha curcas* Linn.)**

oleh :

**INDAH PALUPI WAHYUNINGSIH
02 612 033**

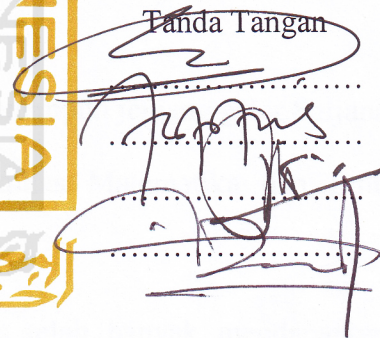
Telah dipertahankan di hadapan Panitia Penguji Skripsi
Jurusan Ilmu Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Universitas Islam Indonesia
Yogyakarta

Tanggal : 24 Januari 2011

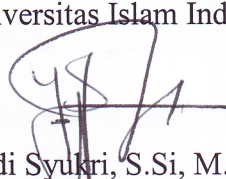
Dewan Penguji

1. Riyanto, M.Si., Ph.D.
2. Dr. Is Fatimah, M.Si.
3. Prof. Dr. Hardjono Sastrohamidjojo
4. Tatang Shabur Julianto, M.Si.

Tanda Tangan



Mengetahui,
Dekan Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Universitas Islam Indonesia



Yandi Syukri, S.Si, M.Si, Apt.

KATA PENGANTAR



Assalamu'alaikum wr.wb.

Segala puji bagi Allah SWT yang telah melimpahkan berkah, rahmat dan hidayahNya, sehingga penulis dapat menyelesaikan skripsi dengan judul **“PEMANFAATAN KITOSAN SEBAGAI KATALIS BASA HETEROGEN PADA REAKSI TRANSESTERIFIKASI MINYAK JARAK PAGAR (*Jatropha curcas Linn.*)”**. Sholawat serta salam semoga selalu terlimpahkan kepada junjungan kita Nabi Besar Muhammad SAW, keluarga, sahabat, ulama dan para pengikutnya, yang senantiasa mengikuti risalahNya.

Skripsi ini merupakan salah satu syarat untuk menempuh jenjang gelar Sarjana Sains (S.Si.) Program Studi Ilmu Kimia pada Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam-Universitas Islam Indonesia.

Dalam rangka penyusunan skripsi ini, penulis telah banyak mendapatkan bantuan, arahan, motivasi dan bimbingan dari berbagai pihak. Oleh karena itu, pada kesempatan ini penulis mengucapkan banyak terimakasih kepada :

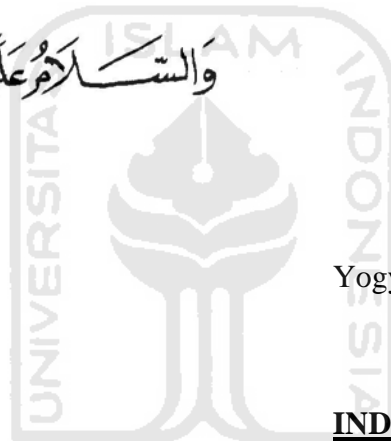
1. **Allah SWT**, karena selalu mencurahkan rahmat, dan karuniaNya kepadaku dan selalu mengiringi setiap langkah dengan kebesarannya.
2. **Bapak Yandi Syukri, S.Si.,M.Si., Apt.**, selaku Dekan Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam-Universitas Islam Indonesia.

3. **Bapak Riyanto, M.Si., Ph.D.**, selaku ketua jurusan Ilmu Kimia dan penguji I yang telah memberikan motivasi, saran dan koreksinya untuk perbaikan dalam penyempurnaan penulisan skripsi ini.
4. **Bapak Prof Dr. Hardjono Sastrohamidjojo**, selaku pembimbing I yang telah memberikan pengarahannya, bimbingan dan saran selama penulis melaksanakan penelitian dan penulisan skripsi.
5. **Bapak Tatang Shabur Julianto, M.Si.**, selaku pembimbing II yang dengan sabar membimbing, memotivasi dan memberikan arahan, saran dan koreksinya selama penelitian.
6. **Ibu Dr. Is Fatimah, M.Si.**, selaku penguji II yang telah memberikan saran dan koreksinya untuk penyempurnaan skripsi ini.
7. **Ibu, Bapak tercinta dan adik-adikku Zaki dan Dian**, yang selalu mendoakan untuk kemudahan jalan dan kesuksesanku.
8. **Bulek Herlina dan Om Sugeng serta puput dan pipit**, yang selalu memotivasi selama penelitian.
9. Seluruh Staff dan karyawan Fakultas MIPA-Universitas Islam Indonesia yang telah banyak membantu kelancaran selesainya skripsi ini.
10. Rekan-rekan Mahasiswa Jurusan Ilmu Kimia Universitas Islam Indonesia yang telah banyak memberikan usulan dan sumbangan pemikiran.
11. Semua pihak yang tidak dapat disebutkan penulis satu per satu, yang telah membantu penulis dalam melaksanakan dan menyelesaikan skripsi ini.

Penulis menyadari bahwa skripsi ini masih jauh dari sempurna baik dalam konsep penyajian maupun konsep penulisannya. Untuk itu penulis mengharapkan kritik dan saran yang membangun demi kesempurnaan skripsi ini.

Semoga skripsi ini dapat bermanfaat bagi semua pihak dan menjadi amal kebaikan di akhirat kelak, "...aku tidak bermaksud kecuali (mendatangkan) perbaikan selama aku masih berkesanggupan. Dan tidak ada taufik bagiku melainkan dengan pertolongan Allah. Hanya kepada Allah aku bertawakal dan hanya kepadaNya lah aku kembali." (QS. Huud : 88).

وَالسَّلَامُ عَلَيْكُمْ وَرَحْمَةُ اللَّهِ وَبَرَكَاتُهُ



Yogyakarta, Januari 2011

INDAH PALUPI W

02. 612. 033

DAFTAR ISI

Halaman Judul	i
Halaman Pengesahan	ii
Kata Pengantar	iii
Daftar Isi	vi
Daftar Tabel	viii
Daftar Gambar	ix
Daftar Lampiran	x
Intisari	xi
Abstract	xii
BAB I PENDAHULUAN	
1.1. Latar Belakang.....	1
1.2. Rumusan Masalah.....	5
1.3. Tujuan Penelitian.....	6
1.4. Manfaat Penelitian.....	6
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	7
BAB III LANDASAN TEORI	
3.1. Jenis Tanaman Jarak.....	12
3.1.1. Morfologi Jarak Pagar.....	13
3.1.2. Kandungan Kimia dalam Tanaman Jarak.....	16
3.2. Biodiesel.....	20
3.3. Minyak Jarak.....	23
3.4. Kitosan.....	25
3.5. Transesterifikasi.....	28
3.6. Karakterisasi Metil Ester.....	32
3.6.1. Kromatografi Gas.....	34
3.6.2. Spektroskopi Massa.....	37
3.6.3. Kromatografi Gas dan Spektroskopi Massa.....	38
3.7. Hipotesis.....	39

BAB IV METODOLOGI PENELITIAN

4.1. Alat dan Bahan.....	40
4.1.1. Alat.....	40
4.1.2. Bahan.....	40
4.2. Cara Kerja.....	41
4.2.1. Transesterifikasi Minyak Jarak Pagar.....	41
4.2.2. Analisis Metil Ester Asam Lemak dengan GC-MS.....	42

BAB V HASIL DAN PEMBAHASAN

5.1. Pembuatan Metil Ester (<i>Biodiesel</i>).....	43
5.2. Analisis Metil Ester Asam Lemak dengan GC-MS.....	48

BAB VI KESIMPULAN DAN SARAN

6.1. Kesimpulan.....	54
6.2. Saran.....	54

Daftar Pustaka



DAFTAR TABEL

1. Komposisi asam lemak minyak jarak pagar.....	16
2. Komposisi bahan kimia dari biji, kulit dan buah minyak jarak pagar...	17
3. Sifat fisika kimia minyak jarak pagar dibandingkan dengan minyak diesel fosil.....	18
4. Persyaratan kualitas biodiesel menurut SNI-04-7182-2006.....	19
5. Persentase komposisi minyak buah jarak.....	24
6. Persentase luas puncak dan waktu retensi pada variasi berat kitosan 0,5 gram.....	50
7. Persentase luas puncak dan waktu retensi pada variasi berat kitosan 1,0 gram.....	50
8. Persentase luas puncak dan waktu retensi pada variasi berat kitosan 1,5 gram.....	51



DAFTAR GAMBAR

1. Struktur kimia minyak jarak pagar.....	13
2. <i>Jatropha curcas</i>	15
3. Minyak jarak pagar (<i>Jatropha curcas L.</i>).....	24
4. Struktur kitin.....	26
5. Deasetilasi kitin.....	27
6. Serbuk kitosan.....	27
7. Reaksi transesterifikasi.....	28
8. Metil ester dari reaksi transesterifikasi minyak jarak pagar.....	45
9. Reaksi pembentukan ion metoksida dengan katalis kitosan.....	46
10. Mekanisme reaksi transesterifikasi.....	47
11. Kromatogram hasil transesterifikasi minyak jarak pagar dengan katalis kitosan 0,5 gram.....	48
12. Kromatogram hasil transesterifikasi minyak jarak pagar dengan katalis kitosan 1,0 gram.....	48
13. Kromatogram hasil transesterifikasi minyak jarak pagar dengan katalis kitosan 1,5 gram.....	49
14. Spektrum massa metil oleat.....	52
15. Reaksi hidrolisis.....	53

DAFTAR LAMPIRAN

1. Penentuan rasio mol metanol dan minyak jarak pagar..... 55



**PEMANFAATAN KITOSAN SEBAGAI KATALIS BASA
HETEROGEN PADA REAKSI TRANSESTERIFIKASI
MINYAK JARAK PAGAR (*Jatropha curcas Linn.*)**

Oleh :

**INDAH PALUPI WAHYUNINGSIH
02 612 033**

INTISARI

Telah dilakukan penelitian tentang pemanfaatan kitosan sebagai katalis basa heterogen pada reaksi transesterifikasi minyak jarak pagar. Proses transesterifikasi dilakukan dengan mereaksikan minyak jarak pagar dan metanol dengan variasi berat kitosan sebagai katalis yaitu 0,5g; 1 g; dan 1,5g. Proses transesterifikasi dilakukan dengan menggunakan rasio mol minyak jarak pagar : metanol yaitu 1:12 dengan asumsi bahwa minyak jarak pagar didominasi oleh metil oleat. Campuran direfluk pada temperatur 60°C dengan pengadukan yang dijaga konstan selama 2jam. Metil ester yang dihasilkan dianalisis menggunakan GCMS.

Hasil penelitian menunjukkan bahwa metil ester hasil reaksi transesterifikasi diperoleh hasil optimum menggunakan berat kitosan 1,0 g kitosan. Analisis dengan GCMS diperoleh senyawa metil oleat (2,739%).

Kata kunci : transesterifikasi, minyak jarak pagar, kitosan , GCMS.

THE USE OF CHITOSAN AS A HETEROGENEOUS CATALYST TRANSESTERIFICATION REACTIONS OF JATROPHA CURCAS OILS

By :

INDAH PALUPI WAHYUNINGSIH

02 612 033

ABSTRACT

The research on the use of chitosan as a heterogeneous base catalyst transesterification reactions of *jatropha curcas oils*. Transesterification process carried out by the reaction of *jatropha curcas oils* and methanol with a weight variation of chitosan as catalyst that is much 0,5 g; 1 g and 1,5 g. Transesterification process using *jatropha curcas oils* ratio is 1: 12 with assumption that the used *jatropha curcas oils* is dominated by the OOL (1,2-dioleil-3-linoleil-glicerol). The mixture was refluxed at temperature of 60°C with constant stirring maintained for 2 hours. Resulting methyl esters were analyzed using GCMS.

The result showed that optimum condition was at 1 g of chitosan. The analyzed of methyl ester using GCMS is oleic acid methyl ester (2,793%).

Keywords : transesterification, *Jatropha curcas oil*, chitosan, GCMS.

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Bahan bakar minyak bumi adalah salah satu sumber energi utama yang banyak digunakan berbagai negara di dunia saat ini. Kebutuhan bahan bakar selalu meningkat seiring dengan penggunaannya di bidang industri maupun transportasi. Ketersediaan bahan bakar minyak bumi terbatas dan sifatnya tidak terbarukan, sehingga diprediksi akan ada kelangkaan bahan bakar minyak. Keadaan inilah yang menimbulkan adanya krisis energi, sebuah topik yang banyak dikemukakan di dunia. Salah satu bahan bakar yang cukup luas penggunaannya, baik dalam skala domestik maupun skala industri adalah petroleum diesel karena penggunaannya yang cukup luas pada peralatan transportasi, pertanian, mesin-mesin besar di pabrik, dan generator listrik.

Penggunaan minyak bumi dampak negatif terhadap lingkungan. Kajian ekologi modern dan lingkungan hidup (*environmental studies*) yang dilakukan oleh para ilmuwan menerangkan bahwa pembakaran bahan bakar fosil sangat mungkin mengubah susunan dan kandungan gas-gas yang berada di lapisan atas atmosfer bumi. Kondisi ini akan meningkatkan suhu rata-rata permukaan bumi dengan demikian akan membuka peluang penggunaan bahan bakar terbarukan.

Minyak nabati seperti minyak sawit, minyak kelapa, minyak biji jarak pagar, minyak kacang tanah, telah menarik perhatian peneliti sebagai sumber energi terbarukan yang potensial untuk menghasilkan bahan bakar minyak. Beberapa produk yang dihasilkan dari minyak nabati telah diajukan sebagai bahan

bakar alternatif untuk mesin, seperti minyak nabati mentah, campuran minyak nabati dengan bahan bakar minyak, dan metil ester atau etil ester dari minyak nabati yang merupakan energi alternatif yang menjanjikan.

Bahan bakar biodiesel dari minyak nabati merupakan bahan bakar diesel alternatif yang dapat digunakan sebagai pengganti bahan bakar fosil tanpa memerlukan modifikasi mesin lebih lanjut. Biodiesel dapat diproduksi melalui transesterifikasi trigliserida dengan alkohol rantai pendek dengan adanya katalis. Sintesis biodiesel telah dipelajari secara luas. Banyak minyak nabati yang dapat digunakan untuk memproduksi dan mempelajari produksi biodiesel, termasuk diantaranya minyak jarak pagar. Bahan bakar berbasis minyak nabati ini merupakan bahan bakar yang dapat diperbaharui, dapat *biodegradasi* dan tidak beracun.

Penggunaan biodiesel memberikan banyak keuntungan misalnya tidak perlu memodifikasi mesin, menghasilkan lebih sedikit emisi CO_2 , CO , SO_2 , karbon, dan hidrokarbon dibandingkan dengan bahan bakar diesel dari fraksi minyak bumi, tidak memperparah efek rumah kaca karena rantai karbon yang terlibat dalam siklus merupakan rantai karbon yang pendek, kandungan energinya mirip dengan bahan bakar minyak (sekitar 80% dari kandungan bahan bakar minyak), mempunyai angka cetana lebih tinggi dari bahan bakar minyak, penyimpanannya mudah karena titik nyalanya tinggi, *biodegradable*, dan tidak beracun.

Minyak nabati mempunyai lebih viskositas tinggi daripada bahan bakar diesel fosil. Viskositas yang tinggi mengakibatkan proses atomisasi bahan bakar yang buruk sehingga menghasilkan pembakaran yang tidak sempurna. Kekentalan

minyak nabati dapat dikurangi dengan memotong cabang rantai karbon dengan proses transesterifikasi dengan menggunakan alkohol rantai pendek, seperti etanol atau metanol. Penggunaan metanol lebih disukai karena lebih reaktif dan lebih murah.

Fatty Acid Methyl Ester (FAME) merupakan bahan bakar dari minyak nabati yang telah dikenal dan diproduksi secara komersial. Transformasi minyak nabati menjadi asam lemak metil ester (FAME) dilakukan dengan proses transesterifikasi atau alkoholisis. Metanolisis merupakan transformasi yang paling banyak dilakukan dalam produksi *biodiesel*, sementara transformasi etanolisis untuk menghasilkan *Fatty Acid Ethyl Ester* (FAEE) jarang dilakukan maupun dipelajari.

Konversi *biodiesel* dari minyak tumbuhan telah banyak dilakukan oleh beberapa negara di dunia. Ketersediaan bahan baku minyak tumbuhan dalam konversi *biodiesel* masih didominasi oleh minyak sawit (*palm oil*). Minyak sawit merupakan minyak pangan (*edible oil*), sehingga pemanfaatan minyak sawit sebagai bahan baku konversi *biodiesel* dapat mengganggu konsumsi minyak pangan. Minyak jarak pagar (*Jatropha oil*) merupakan minyak non pangan (*non edible oil*) yang memiliki produktivitas cukup tinggi. Dengan demikian minyak jarak pagar dapat digunakan sebagai bahan baku alternatif dalam konversi *biodiesel*. Kemudahan tumbuh di lahan kritis menjadi salah satu kelebihan tanaman jarak pagar dibandingkan dengan kelapa sawit.

Pemanfaatan minyak jarak pagar (*Jatropha curcas L*) sebagai bahan *biodiesel* merupakan alternatif yang ideal untuk mengurangi tekanan permintaan bahan bakar minyak dan penghematan penggunaan cadangan devisa. Minyak

jarak pagar selain merupakan sumber minyak terbarukan (*renewable fuels*) juga termasuk *non edible oil* sehingga tidak bersaing dengan kebutuhan konsumsi manusia seperti pada minyak kelapa sawit, minyak jagung dan lain-lain. Secara agronomis tanaman jarak pagar dapat beradaptasi dengan lahan dan agroklimat di Indonesia; bahkan pada kondisi kering dan pada lahan marginal/kritis.

Penelitian ini menggunakan minyak jarak pagar menggantikan peranan dan fungsi solar, yaitu sebagai bahan bakar pengganti diesel dan untuk sistem pembangkit tenaga listrik. Pengembangan tanaman jarak pagar (*Jatropha curcas L.*) sebagai bahan baku biodiesel mempunyai potensi yang sangat besar, karena selain menghasilkan minyak dengan produktifitas tinggi, tanaman ini juga mempunyai nilai ekonomi yang rendah karena merupakan tanaman non pangan, dan mampu memproduksi banyak buah sepanjang tahun. Tanaman jarak memiliki kandungan minyak yang relatif besar, yaitu 30-35%. Minyak jarak (*Jatropha oil*) tergolong minyak yang tidak mengering meskipun terkena oksidasi (Ketaren, 1986).

Penggunaan minyak nabati secara langsung sebagai bahan bakar memiliki kendala, antara lain viskositas tinggi dan penguapan rendah yang mengakibatkan pembakaran tidak sempurna dan cenderung terbentuk deposit pada mesin. Untuk mengatasi kendala-kendala tersebut maka dibuat senyawa turunan minyak nabati yang mempunyai sifat mirip dengan bahan bakar diesel.

Penggunaan katalis dalam proses pembuatan *biodiesel* diharapkan dapat meningkatkan produksi *biodiesel* baik dari segi kuantitas maupun kualitasnya. Pada umumnya katalis yang digunakan dalam reaksi transesterifikasi adalah NaOH atau KOH murni. Dikarenakan harga dan resiko penggunaan katalis

tersebut tinggi, maka perlu adanya alternatif sumber katalis lain yang lebih ramah lingkungan, murah dan memberikan rendemen hasil yang besar.

Proses yang homogen sebenarnya memiliki beberapa keuntungan, namun ada sejumlah nilai efisiensi yang hilang. Selain biodiesel, proses transesterifikasi dalam kondisi homogen menghasilkan produk samping diantaranya katalis, gliserol, dan kelebihan alkohol yang kesemuanya memerlukan pencucian tambahan dan tahap pengeringan untuk mendapatkan produk biodiesel yang murni. Proses ini menyebabkan berkurangnya efisiensi dan bertambahnya biaya produksi. Salah satu cara meningkatkan efisiensi adalah menggunakan katalis heterogen. Pada prinsipnya dengan katalis heterogen, maka material katalis dapat diambil kembali dan dapat digunakan sebagai katalis sehingga proses pembuatan biodiesel menjadi lebih sederhana. Sejumlah penelitian telah dilakukan untuk memanfaatkan katalis heterogen untuk proses transesterifikasi. Salah satu polimer yang berpotensi sebagai katalis basa heterogen adalah kitosan.

1.2 Rumusan Masalah

Berdasarkan pada latar belakang di atas maka dapat dirumuskan permasalahan dalam penelitian ini adalah :

1. Apakah kitosan dapat digunakan sebagai katalis basa heterogen kitosan dalam pembuatan *biodiesel* dari minyak jarak pagar melalui proses transesterifikasi.
2. Komponen apa saja yang terdapat dalam minyak jarak pagar setelah dilakukan proses transesterifikasi dengan menggunakan katalis basa heterogen kitosan.

1.3 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah:

1. Untuk mengetahui apakah kitosan dapat digunakan sebagai katalis basa heterogen dalam pembuatan *biodiesel* dari minyak jarak pagar melalui proses transesterifikasi.
2. Untuk mengetahui komponen minyak jarak pagar setelah dilakukan proses transesterifikasi dengan menggunakan katalis basa heterogen kitosan dan setelah dianalisis dengan menggunakan GC-MS.

1.4 Manfaat Penelitian

Penelitian ini diharapkan dapat digunakan untuk menambah khasanah dalam pembuatan *biodiesel* minyak jarak pagar dengan pemanfaatan kitosan sebagai katalis basa heterogen sehingga dapat membantu pembuatan *biodiesel* yang lebih ekonomis serta menjadi salah satu solusi yang terbaik bagi pemerintah dan masyarakat yang akan mengembangkan energi dari tanaman jarak pagar itu sendiri.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

Para ahli kimia berusaha mengembangkan pembuatan energi alternatif *biodiesel* dari berbagai tanaman salah satunya yaitu tanaman jarak pagar (*Jatropha curcas Linn.*). Proses pembuatan *biodiesel* ini dilakukan melalui proses transesterifikasi dengan menggunakan katalis asam ataupun basa sehingga sifat kimia maupun fisika dari minyak jarak tersebut sama atau mirip dengan bahan bakar yang umum digunakan.

Proses pembuatan *biodiesel* biasanya menggunakan katalisator asam atau basa. Selain katalisator, proses pembuatan *biodiesel* juga dipengaruhi oleh beberapa faktor, antara lain konsentrasi reaktan, suhu dan tekanan operasi, pengadukan, perbandingan pereaksi dan waktu retensi serta kadar air.

Transesterifikasi yang menghasilkan ester baru dan alkohol baru dapat berlangsung dengan adanya katalis asam atau basa (Allinger *et.al.*, 1976). Transesterifikasi dengan katalis asam jarang digunakan karena memberikan hasil yang kurang baik. Sebaliknya katalis basa merupakan katalis yang paling efektif dalam transesterifikasi. Menurut Encinar dkk (2002) pada jumlah yang sama, transesterifikasi terjadi dengan kelajuan yang lebih cepat menggunakan katalis basa.

Proses pembuatan *biodiesel* dikatalisis dengan katalis asam atau basa, kebanyakan katalis basa lebih baik karena lebih cepat bereaksi dan memerlukan suhu dan tekanan yang rendah daripada katalis asam (Anderson and Boudart, 1981).

Transesterifikasi berkatalis basa dalam skala besar akan menghasilkan konversi ester secara optimum (90%) pada temperatur kamar. Reaksi transesterifikasi dapat dipercepat dengan penambahan suatu katalis. Dari hasil penelitian sebelumnya katalis basa lebih efektif bila digunakan pada reaksi transesterifikasi (Enciner dkk 2002).

Minyak nabati yang lazim digunakan dalam produksi *biodiesel* merupakan trigliserida yang mengandung asam oleat dan asam linoleat. Lemak yang lazim digunakan sebagai bahan dasar pembuatan *biodiesel* merupakan trigliserida yang mengandung palmitat, asam stearat dan asam oleat (Saefudin, 2005).

Kandungan minyak yang terdapat dalam biji baik cangkang maupun buah berkisar 25-35% berat kering biji (chem.-si-try.org, 2008). Berdasarkan analisis terhadap komposisi asam lemak jarak pagar, diketahui bahwa asam lemak yang dominan adalah asam oleat, asam linoleat, asam stearat, dan asam palmitat. Komposisi asam oleat dan asam linoleat bervariasi, sementara dua asam lemak yang tersisa, yang kebetulan merupakan asam lemak jenuh, berada pada komposisi yang relatif tetap.

Kebanyakan lemak dan minyak yang terdapat dalam alam merupakan trigliserida campuran, artinya ketiga bagian asam lemak dari gliserida tidaklah sama (Fessenden dan Fessenden, 1982). Asam lemak pada trigliserida minyak jarak pagar didominasi oleh (1,2-dioleoil-3-lineloil-gliserol) dan LLO (1,2-dilineloil-3-oleoil-gliserol).

Pada penelitian yang dilakukan oleh Tim Ahli dari Laboratorium Teknik Mesin Institut Teknologi Bandung (ITB) yang bekerja sama dengan Nedo dan Mitsubishi Research Institute (MIRI) dari Jepang, telah mampu menghasilkan

bahan bakar dengan bahan baku 100 persen minyak jarak (*Jatropha oil*). Minyak jarak yang dihasilkan dari cangkang biji jarak diketahui memiliki komposisi kimia berupa lemak 47,25%, protein 24,60%, serat 10,12%, kelembaban 5,5%, abu 4,50% dan karbohidrat 7.99%. Minyak ini memiliki kandungan iodin yang tinggi, yaitu 105,2 mg iodin/g.

Menurut Enciner dkk (2002), terdapat empat cara yang mungkin dapat dilakukan untuk mengurangi viskositas minyak nabati yaitu dilusi, makro emulsi, pirolisis, dan transesterifikasi. Dari empat cara tersebut cara yang terakhir memiliki peluang paling besar untuk dikembangkan dalam rangka menurunkan viskositas minyak nabati yang sepuluh kali lipat tinggi dibandingkan bahan bakar diesel. Ditinjau dari aspek teknik produksi, ekonomi, ekologi serta hasil yang dicapai, transesterifikasi merupakan metode yang paling menguntungkan.

Damanhari (1990) mereduksi metil palmitat dan metil oleat dari hasil transesterifikasi minyak kelapa sawit dengan katalis logam natrium dengan media etanol. Pada penelitian tersebut menunjukkan bahwa salah satu faktor paling penting dalam reaksi transesterifikasi adalah perbandingan mol alkohol dan minyak. Untuk memperoleh hasil yang maksimal maka digunakan metanol berlebih.

Dalam reaksi transesterifikasi alkohol berlebih digunakan untuk meningkatkan hasil ester karena reaksi bersifat dapat balik, sehingga kesetimbangan digeser ke arah pembentukan produk. Metanol dan etanol banyak dipilih sebagai media reaksi transesterifikasi mengingat harganya yang relatif murah dibandingkan alkohol lain.

Enciner dkk (2002) telah melakukan transesterifikasi minyak *Cyanara cardunlus L* dalam media metanol dan katalis KOH, dengan hasil konversi etil ester tertinggi dicapai pada rasio mol minyak dengan metanol 1:9 dan 1:12. Rasio molar metanol terhadap minyak mempengaruhi distribusi katalis antara lapisan ester dan lapisan gliserin. Junek dan Mittel dalam Enciner dkk (2002) menyatakan bahwa untuk suatu rasio molar metanol dan minyak 1:3. Katalis lebih tertarik kelapisan gliserin, sebaliknya dengan alkohol berlebih menyebabkan katalis terdistribusi merata di lapisan ester dan gliserin. Meskipun alkohol berlebih digunakan untuk meningkatkan pembentukan produk, namun di sisi lain jika alkohol berlebih justru akan mempersulit pengambilan kembali gliserol. Oleh karena itu perlu ditentukan secara empiris rasio mol minyak dengan alkohol yang paling ideal.

Lee dkk (2002) membuat *biodiesel* dengan menggunakan lemak babi dan minyak sisa dari restoran yang telah difraksinasi. Hasil penelitian menunjukkan bahwa pembuatan *biodiesel* dengan katalis basa mempunyai waktu retensi yang lebih cepat dibandingkan dengan penggunaan katalis enzim lipase.

Stokiometri transesterifikasi trigliserida dengan alkohol menunjukkan bahwa 1 mol trigliserida dengan alkohol menunjukkan bahwa 1 mol trigliserida bereaksi dengan 3 mol alkohol untuk membentuk alkil ester dan gliserol. Dengan demikian rasio mol minyak alkohol 1:3 adalah yang penting sesuai dengan stokiometri. Meskipun demikian transesterifikasi merupakan reaksi kesetimbangan yang dapat digeser ke arah pembentukan produk dengan cara meningkatkan konsentrasi salah satu reaktan yaitu alkohol.

Beberapa hambatan utama yang terjadi dalam pemakaian minyak nabati sebagai bahan bakar minyak diesel adalah sebagai berikut :

1. Viskositas minyak nabati sangat tinggi sehingga sulit disemprotkan atau dikabutkan. Akibatnya, hasilnya injeksi tidak berupa kabut yang mudah menguap melainkan berupa tetesan bahan bakar yang sulit terbakar.
2. Komposisi minyak nabati tidak homogen sehingga senyawa-senyawa dengan rantai pendek dan asam lemak bebas akan terurai lebih dahulu sebelum titik rantai didih tercapai. Hal ini menyebabkan terbentuknya deposit pada piston.
3. Titik didih minyak nabati 80°C lebih tinggi daripada minyak solar sehingga mempengaruhi proses pembakaran proses awal pembakaran menjadi lambat dan secara keseluruhan proses pembakaran menjadi lama, terutama saat motor masih dingin.
4. Ikatan rangkap dalam minyak nabati dapat menimbulkan terjadinya polimerisasi. Hal ini mengakibatkan bertambahnya viskositas dan menyebabkan pembakaran yang tidak sempurna, lebih lanjut akan menimbulkan deposit pada motor.

BAB III

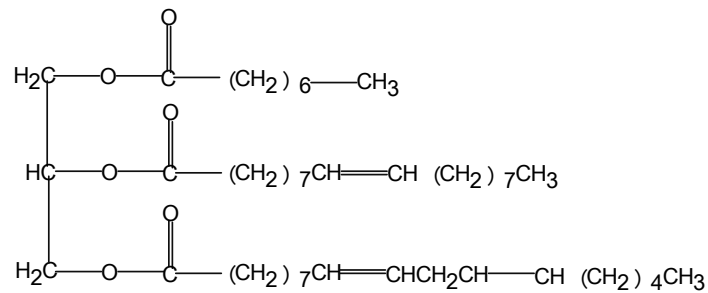
LANDASAN TEORI

3.1 Jenis Tanaman Jarak

Jarak pagar (*Jatropha curcas L.*) merupakan jenis tanaman dari keluarga *Euphorbiceae* yang banyak ditemukan di Afrika Tengah dan Selatan, Asia Tenggara, dan India. Tanaman ini mirip dengan Tanaman jarak kepyar (*Castor Bean*) dengan nama spesies *Ricinus communis L.* Beberapa varietas dari minyak jarak pagar telah banyak dikenal misalnya Cape Verde, Nacaragua, Ife-Nigeria dan Mexico yang tak beracun. Tanaman jarak *Castor Bean* banyak digunakan untuk penelitian terapi penyakit kanker dan sebagai bahan pelumas, sedangkan tanaman jarak pagar lebih banyak terkait dengan sintesis biodiesel (Sopian, 2005).

Jarak pagar yang telah diproses menjadi minyak memiliki kekentalan lebih rendah dibandingkan dengan jarak ricinus sehingga jarak pagar dapat menjadi pilihan tepat sebagai bahan baku biodiesel. Kekentalan berpengaruh terhadap kinerja mesin diesel karena mesin diesel bekerja dengan memompakan bahan bakar bertekanan tinggi melalui lubang *nozzle* yang kecil di dalam ruang bakar. Setelah berubah bentuk menjadi kabut (kabut solar), kabut tersebut diledakkan sehingga efek ledakannya itu dimanfaatkan untuk menggerakkan mesin.

Dalam ilmu kimia disebutkan perbedaan manfaat antara minyak jarak kaliki dan jarak pagar disebabkan adanya perbedaan struktur kimia yang menyusun kedua minyak jarak tersebut. Struktur kimia jarak pagar terdiri dari trigliserida dengan rantai asam lemak lurus (tidak bercabang) dengan atau tanpa ikatan rangkap. Berikut ini struktur kimia minyak jarak pagar.



Gambar 1. Struktur kimia minyak jarak pagar

3.1.1 Morfologi Jarak Pagar

Jarak pagar merupakan tanaman semak yang tumbuh cepat dengan ketinggian mencapai 3-5 meter. Tanaman jarak pagar tahan kekeringan dan dapat tumbuh di tempat dengan curah hujan 2100-1500 mm/tahun. Di Indonesia, tanaman jarak pagar dapat ditemukan tumbuh secara liar di propinsi Nusa Tenggara Timur. Sedangkan di Jawa, tanaman jarak banyak digunakan sebagai pagar pembatas lahan. Buahnya berbentuk elips dengan panjang satu inci (sekitar 2,5 cm), memiliki 2 hingga 3 biji dengan kadar minyak dalam inti biji 54,2% atau sekitar 31,5% dari total berat biji.

Semua bagian tanaman jarak berguna. Daun jarak pagar untuk makanan ulat sutera, antiseptik, dan anti radang, sedangkan getah untuk penyembuh luka dan pengobatan lain. Buah jarak pagar memiliki manfaat yang paling tinggi manfaatnya. Daging buah dapat digunakan untuk pupuk hijau dan produksi gas, sementara biji untuk pakan ternak (dari varietas tak beracun), untuk bahan bakar pengganti diesel (solar) dan minyak tanah. Minyak jarak dapat menggantikan minyak diesel untuk menggerakkan generator pembangkit listrik. Pohon jarak dapat ditanam di hampir seluruh wilayah di Indonesia, maka minyak jarak sangat membantu membangkitkan energi listrik daerah terpencil dan minyak jarak dapat diproduksi sendiri oleh komunitas yang membutuhkan listrik.

Tanaman pagar ini ditanam dengan jarak 20 – 40 cm dan pencahayaan matahari yang terbatas, sehingga produktivitas biji jarak pagar berkisar antara 1-2 kg/pohon/tahun. Namun jika jarak pagar ditanam dengan pencahayaan, pengomposan, dan pengairan yang baik maka produktivitas biji dapat mencapai 5-10 pohon per tahun.

Jarak pagar memiliki nama yang berbeda di setiap daerah. Beberapa nama daerah yang menunjukkan tanaman jarak pagar di antaranya jarak kosta dan jarak budeg (Sunda); jarak gundul dan jarak pager (Jawa); kalekhe paghar (Madura); jarak pager (Bali); lulumau, paku kase, dan jarak pageh (Nusa Tenggara); kuman nema (Alor); jarak kosta, jarak wolanda, bindalo, bintalo, dan tondo utomene (Sulawesi); serta ai huwa kamala, balacai dan kadoto (Maluku).

Klasifikasi tanaman jarak pagar

Divisi : Spermatophyta
 Subdivisi : Angiospermae
 Kelas : Dicotyleonde
 Bangsa : Euphorbidiales
 Suku : Euphorbiaceae
 Marga : *Jatropha*
 Jenis : *Jatropha curcas*
 Nama binomial : *Jatropha curcas* L



Gambar 2. *Jatropha curcas*

Pemanfaatan minyak jarak sebagai bahan bakar alternatif, dilakukan dengan terlebih dahulu menerapkan proses transesterifikasi terhadap minyak jarak. Proses transesterifikasi minyak jarak dilakukan dengan menggunakan alkohol, proses ini akan mengubah trigliserida menjadi metil ester (*biodiesel* dan gliserol). Tujuan transesterifikasi untuk menurunkan viskositas minyak jarak dan meningkatkan daya pembakarannya sehingga dapat digunakan sesuai standar minyak diesel untuk kendaraan bermotor.

Minyak jarak bersifat higroskopis atau mudah menyerap air. Oleh karenanya, harus dihindari dari udara lembab. Teknik penyimpanan yang baik untuk minyak jarak adalah diselimuti dengan gas nitrogen (N_2) (Lele,2005).

3.1.2 Kandungan Kimia dalam Tanaman Jarak

Minyak jarak pagar mempunyai warna kuning terang dan bilangan iodin yang tinggi (sekitar 105,2 mg iodin /g), yang menunjukkan tingginya hidrokarbon tak jenuh. Hal ini dapat dibuktikan dari hasil uji komposisi asam lemak minyak jarak pagar. Jenis asam lemak minyak jarak pagar mirip dengan minyak jenis lainnya, namun kandungan asam oleat dan linoleatnya berkisar 90%. Struktur dan komposisi kimianya menyebabkan minyak jarak pagar lebih disukai sebagai CPO pada aplikasi non pangan.

Tabel 1 dan 2 menunjukkan asam lemak serta komposisi bahan-bahan kimia yang terkandung dalam tanaman jarak pagar, sedangkan Gambar 2 menampilkan tanaman jarak pagar.

Tabel 1. Komposisi asam lemak minyak jarak pagar

Asam lemak	Kadar (%)	Rumus kimia
Asam miristat	0 – 0,1	$C_{14}H_{28}O_2$
Asam palmitat	14,1 – 15,3	$C_{16}H_{32}O_2$
Asam stearat	3,7 – 9,8	$C_{18}H_{36}O_2$
<i>Arachidic acyd</i>	0 – 0,3	$C_{20}H_{40}O_2$
<i>Benedic acyd</i>	0 – 0,2	$C_{22}H_{44}O_2$
Asam palmitoleat	0 – 1,3	
Asam oleat	34,3 – 45,8	$C_{18}H_{34}O_2$
Asam linoleat	29,0 – 44,2	$C_{18}H_{32}O_2$
Asam linolenat	0 – 0,3	$C_{18}H_{30}O_2$

Trabi,1998

Tabel 2. Komposisi bahan kimia dari biji, kulit dan buah minyak jarak pagar

Unsur (%)	Biji	Kulit	Buah
Protein kasar	22,2 – 27,2	4,3 – 4,5	56,4 – 63,8
Lemak	56,8 – 58,4	0,5 – 1,4	1,0 – 1,5
Abu	3,6 – 3,8	2,8 – 6,1	9,6 – 10,4
Serat detergen netral	3,5 – 3,8	83,9 – 89,4	8,1 – 9,1
Serat detergen asam	2,4 – 3,0	74,6 – 78,3	5,7 – 7,0
Lignin detergen asam	0,0 – 0,2	45,1 – 47,5	0,1 – 0,4
Jumlah energi (MJ kg ⁻¹)	30,5 – 31,1	19,3 – 19,5	18,0 – 18,3

Trabi,1998

Berbagai penelitian menyimpulkan minyak jarak pagar memiliki keunggulan dibandingkan dengan minyak diesel dari fosil. Minyak jarak memiliki kandungan sulfur lebih rendah daripada minyak diesel fosil sehingga lebih ramah lingkungan. Titik nyala yang lebih tinggi mengakibatkan minyak jarak memiliki tingkat keamanan penyimpanan yang lebih baik karena sulit terbakar. Sifat-sifat fisika dan kimia minyak jarak pagar dapat dilihat pada Tabel 3.

Viskositas kinematik dari minyak nabati bervariasi pada kisaran 30 – 40 cSt pada suhu 38°C. Viskositas yang tinggi pada minyak nabati sesuai dengan massa molekul dan struktur kimia yang besar. Minyak nabati mempunyai berat molekul yang tinggi yaitu pada 600-900, yang merupakan tiga kali lebih besar dari minyak diesel. Titik nyala minyak nabati juga tinggi (diatas 200°C). Nilai kalor dari minyak sekitar 39-40 MJ/kg. Adanya ikatan kimia oksigen minyak nabati menurunkan nilai kalor sebanyak 10%. Angka setana minyak nabati 32-40. bilangan iodin sekitar 0 – 200 bergantung dari derajat ketidakjenuhan. Makin tinggi bilangan iodin, makin tinggi derajat ketidakjenuhan minyak nabati. Titik

didih dan titik ruang minyak nabati lebih tinggi daripada minyak diesel. Tabel 3 berikut menunjukkan sifat fisik kimia minyak jarak pagar dengan minyak diesel.

Bahan bakar diesel tersusun atas ratusan rantai hidrokarbon yang berbeda, yaitu pada rentang 12 sampai 18 rantai karbon didapat pada fraksi distilasi 250-3700°C. Hidrokarbon yang terdapat dalam minyak diesel meliputi parafin, naftalena, olefin, dan aromatik (mengandung 24 aromatik berupa benzena, toluena, xilena, dan lain-lain), dimana temperatur penyalaannya akan menjadi lebih tinggi dengan adanya hidrokarbon volatil yang lebih banyak.

Tabel 3. Sifat fisika kimia minyak jarak pagar dibandingkan dengan minyak diesel fosil

No.	Parameter	Nilai		
		Biodiesel Kelapa sawit	Biodiesel Minyak jarak pagar	Solar
1.	Densitas, g/mL (15°C)	0,868	0,879	0,83
2.	Viskositas (CSt) (40°C)	5,3	4,84	5,2
3.	Titik kabut (°C)	16	5	18
4.	Titik Nyala (°C)	174	191	70
5.	Nilai kalor, LHV (MJ/kg)	37-38	37-38	41
6.	Kandungan sulfur (%-w)	< 50 ppm	< 50 ppm	Maks 0,5
7.	Bilangan Cetana	62	51	42
8.	Bilangan Penyabunan (mg KOH/g)	209,7	198	NA
9.	Bilangan Iodin (mg I ₂ /g)	45-62	95-107	NA

Persyaratan mutu biodiesel di Indonesia sudah dibakukan dalam SNI-04-7182-2006, yang telah disahkan dan telah diterbitkan oleh Badan Standarisasi Nasional (BSN) tanggal 22 Februari 2006 seperti Tabel 4 berikut.

Tabel 4. Persyaratan kualitas biodiesel menurut SNI-04-7182-2006.

Parameter dan satuannya	Batasan	Test Method ASTM
Massa jenis pada 40°C, kg/m ³	850 - 890	D 1298
Viskositas kinematik pada 40°C, mm ² /s (cSt)	2,3 – 6,0	D 445
Angka setana	Min 100	D 613
Titik nyala, °C	Maks 18	D'93
Titik kabut, °C	Maks 18	D 2500
Korosi bilah tembaga (3jam, 50°C)	Maks No.3	D 130
Residu karbon, % berat <ul style="list-style-type: none"> o Dalam contoh asli o Dalam contoh 10% ampas destilasi 	Maks 0,05 (maks 0,03)	D 4530
Air san sedimen, % vol	Maks 0,05	D 2709
Temperatur destilasi 90%, °C	Maks 360	D 1160
Abu tersulfaktan, % berat	Maks 0,02	D'874

Sumber : Soerawidjaja, 2006

Sifat-sifat umum dari minyak jarak antara lain:

1. Minyak jarak tidak menetes, tidak meninggalkan sisa bakar dan tidak larut dalam bensin.
2. Jika minyak jarak ini dihidrogenasi secara keseluruhan, produk hasil hidrogenasinya memiliki titik leleh yang tinggi (86-88°C)
3. Nilai titer minyak jarak lebih rendah daripada minyak-minyak yang telah dikenal lainnya.
4. Minyak jarak berbeda dari senyawa-senyawa trigliserida lainnya karena memiliki nilai berat jenis yang tinggi, begitu pula dengan viskositas dan nilai keasamannya.

5. Minyak jarak larut di dalam etil alkohol berkonsentrasi 95% pada suhu 25°C. Satu volume minyak jarak larut dalam dua volume larutan alkohol ini. Minyak ini juga larut dalam pelarut organik non polar dan kurang larut dalam senyawa hidrokarbon alipatik dan pelarut-pelarut non polar organik lainnya.

3.2 Biodiesel

Minyak yang berasal dari tanaman *fatty acid methyl ester* (metil ester asam lemak) atau *biodiesel* merupakan minyak nabati, lemak hewani atau minyak goreng bekas yang diubah melalui proses transesterifikasi. Transesterifikasi dilakukan dengan cara mereaksikan minyak-minyak tersebut dengan metanol dan katalisator NaOH atau KOH. Di mancanegara bahan yang digunakan dapat berasal dari tanaman berikut :

- Kedelai (*Glycine max*) sehingga disebut SME (*soybean methyl ester*).
- Kanola atau rapeseed (*Brassica rape*) yang disebut RME (*rapeseed methyl ester*).
- Kelapa (*Cocos nucifera*) yang disebut CME (*coco methyl ester*).
- Bunga matahari (*Helianthus annus*), neem atau mimba (*Azadirachta indica*), malapari atau karanja (*Pongamia pinnata*).

Biodiesel didefinisikan sebagai alkil ester dengan rantai panjang dari asam lemaknya. *Biodiesel* dapat diproduksi melalui reaksi transesterifikasi minyak nabati maupun lemak hewani dalam media alkohol dengan penambahan katalis

asam maupun basa (Peterson, 1996). Minyak nabati merupakan bahan baku yang sangat potensial sebagai sumber energi karena keberadaannya dapat diperbarui.

Minyak nabati yang telah dilakukan penelitian tentang penggunaannya sebagai bahan bakar, antara lain minyak dari kelapa sawit dan minyak dari biji bunga matahari. Menurut Soerawidjaja (2006) bahwa penelitian tentang *biodiesel* juga dilakukan oleh negara-negara di dunia seperti Amerika (minyak kacang kedelai), Eropa (minyak kanola), Filipina (minyak kelapa) dan Malaysia (minyak kelapa sawit).

Biodiesel mempunyai beberapa keunggulan dibanding petroleum diesel, yaitu mudah digunakan, bersifat *biodegradable*, tidak beracun, bebas dari logam berat, sulfur ataupun senyawa aromatik dan mempunyai *flash point* (titik nyala) yang lebih tinggi sehingga lebih aman dalam penanganan, pengangkutan dan penyimpanan. Pembakaran alkil ester menghasilkan asap yang bersih dan tidak menimbulkan emisi sulfur oksida.

Bahan bakar diesel tersusun atas ratusan rantai hidrokarbon yang berbeda, yaitu pada rentang 12 sampai 18 rantai karbon didapat pada fraksi distilasi 250-3700°C. Hidrokarbon yang terdapat dalam minyak diesel meliputi parafin, naftalena, olefin, dan aromatik (mengandung 24 aromatik berupa benzena, toluena, xilena, dan lain-lain), dimana temperatur penyalaannya akan menjadi lebih tinggi dengan adanya hidrokarbon volatil yang lebih banyak.

Selain itu, *biodiesel* dapat digunakan pada mesin diesel konvensional tanpa memerlukan penyesuaian mesin khusus. Belasan tahun terakhir, *biodiesel* sudah banyak digunakan untuk kendaraan maupun mesin-mesin diesel di Amerika Serikat dan Jerman dan efisiensinya hampir sama dengan petroleum diesel.

Biodiesel merupakan campuran dari mono alkil ester asam lemak dari minyak nabati dan/atau lemak hewani. Baik minyak nabati atau lemak hewani termasuk ke dalam golongan lipida. Beberapa jenis lipida seperti minyak dan lemak merupakan lipida yang dapat disaponifikasi, yang berarti bahwa lipida tersebut dapat dikonversikan menjadi ester biasa digunakan dalam pembentukan *biodiesel*.

Minyak umumnya mengandung 14 asam lemak. Dalam minyak nabati asam-asam lemak tersebut terikat sebagai trigliserida (Zappi, dkk, 2003). Kandungan asam lemak bebas yang tinggi dapat menyebabkan terbentuknya sabun saat produksi *biodiesel*. Seperti telah disebutkan sebelumnya, trigliserida dapat mengandung lebih banyak asam lemak jenuh, sedangkan minyak nabati mengandung lebih banyak asam lemak tak jenuh.

Minyak nabati yang lazim digunakan dalam produksi *biodiesel* digunakan dalam produksi sel merupakan trigliserida yang mengandung asam oleat dan asam linoleat. Lemak yang lazim digunakan sebagai bahan dasar pembuatan *biodiesel* asam palmitat, asam stearat dan asam oleat (Zappi, dkk, 2003).

Turunan metil ester dari minyak nabati (*biodiesel*) berpotensi tinggi sebagai bahan bakar diesel alternatif. Kandungan energi, viskositas dan perubahan fase *biodiesel* mempunyai kesamaan dengan bahan bakar diesel.

Kelebihan *biodiesel* dibandingkan minyak diesel / solar.

- Merupakan bahan bakar yang ramah lingkungan karena menghasilkan emisi yang jauh lebih baik (*free sulphur, smoke number* rendah), sesuai dengan isu-isu global

- *Cetane number* lebih tinggi (> 60) sehingga efisiensi pembakaran lebih baik
- Memiliki sifat pelumasan terhadap piston mesin
- *Biodegradable* (dapat terurai)
- Merupakan *renewable energy* karena terbuat dari bahan alam yang dapat diperbarui
- Meningkatkan independensi suplai bahan bakar karena dapat diproduksi secara lokal.

3.3 Minyak Jarak

Minyak jarak pagar berwujud cairan bening berwarna kuning dan tidak menjadi keruh meski disimpan dalam waktu yang lama. Komposisi proksimat bungkil bebas minyak terdiri dari 12,9% air; 10,1% abu; 45,1% protein kasar; 31,9% serat kasar dan bahan organik tak bernitrogen.

Unsur pokok dari minyak nabati adalah trigliserida. Minyak nabati terdiri dari 90-98% trigliserida dan sejumlah kecil monogliserida dan digliserida. Trigliserida adalah ester dari tiga asam lemak dan satu gliserol. Asam lemak berbeda-beda dalam hal panjang rantai karbonnya, dan dalam jumlah ikatan rangkapnya. Pada asam lemak umumnya ditemukan asam stearat, asam palmitat, asam oleat, asam linoleat dan asam linolenat. Minyak nabati mengandung asam lemak bebas (1-5%), fosfolipid, fosfat, karoten, tokoferol, komponen sulfur dan sedikit air.

Tabel 5. Persentase komposisi minyak buah jarak.

Komposisi	Persentase (%)
Minyak	66,4
Tak tersabunkan	3,8
Hidrokarbon/stereo ester	4,8
Asam lemak bebas (FFA)	3,4
Diasilgliserol	2,5
Sterol	2,2
Monoasilgliserol	1,7
Lemak polar	2,0
Triasilgliserol	88,2

Besarnya viskositas dan angka cetana minyak menyebabkan minyak jarak pagar tidak dapat secara langsung digunakan sebagai bahan bakar diesel. Untuk mengkonversi minyak jarak pagar menjadi biodiesel yang memiliki viskositas yang rendah dan angka cetane yang tinggi maka dilakukan proses transesterifikasi (Adebowale, K.O dan Adedire, C.O, 2006).

**Gambar 3. Minyak jarak pagar (*Jatropha curcas* oils)**

3.4 Kitosan

Salah satu polimer yang berpotensi sebagai katalis basa heterogen adalah kitosan. Kitosan merupakan senyawa hasil deasetilasi kitin terdiri dari unit N-asetil-D-glukosamin dan D-glukosamin yang dihasilkan dari proses N-deasetilasi polimer alamiah kitin, yaitu polimer yang diperoleh dari cangkang hewan laut, atau fungi.

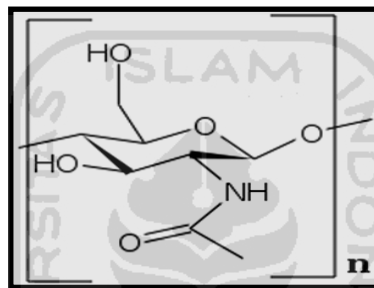
Adanya gugus reaktif amino pada atom C-2 dan gugus hidroksil pada atom C-3 dan C-6 pada kitosan bermanfaat dalam aplikasinya yang luas yaitu sebagai pengawet hasil perikanan dan penstabil warna produk pangan, sebagai flokulan dan membantu proses reverse osmosis dalam penjernih air, aditif untuk produk agrokimia dan pengawet benih. (Shahidi et al, 1999).

Reaktivitas yang tinggi dari gugus amino bebas menjadikan kitosan mempunyai potensi sebagai basa Lewis. Sifat basa ini diharapkan dapat menggantikan katalis basa homogen yang biasa digunakan dalam proses transesterifikasi. Makin panjang rantai kitosan, makin banyak kandungan gugus amino bebasnya, makin tinggi sifat kebasaannya.

Kitosan merupakan senyawa tidak larut dalam air, larutan basa kuat, sedikit larut dalam HCl dan HNO₃, 0,5% H₃PO₄ sedangkan dalam H₂SO₄ tidak larut. Kitosan juga tidak larut dalam beberapa pelarut organik seperti alkohol, aseton, dimetil formamida dan dimetil sulfoksida tetapi kitosan larut baik dalam asam format berkonsentrasi (0,2 – 100)% dalam air. Kitosan tidak beracun dan mudah terbiodegradasi. Berat molekul kitosan adalah sekitar $1,2 \times 10^5$, bergantung pada degradasi yang terjadi selama proses deasetilasi.

Kitosan bersifat hidrofilik dan mempunyai gugus berbeda dengan kitin yaitu gugus amino bebas dan hidroksil. Terdapatnya gugus hidroksil dan amino pada rantai molekul kitin dan kitosan, maka keduanya mampu bertindak sebagai donor pasangan elektron. Berdasarkan sifat tersebut kitin/kitosan memiliki potensi adsorben diduga dapat berinteraksi dengan kation logam.

Kitin adalah biopolimer tersusun oleh unit-unit N-asetil-D-glukosamin berikatan β (1-4) yang paling banyak dijumpai di alam setelah selulosa. Produksi alamiah kitin di dunia diperkirakan 10^5 metrik ton/tahun.

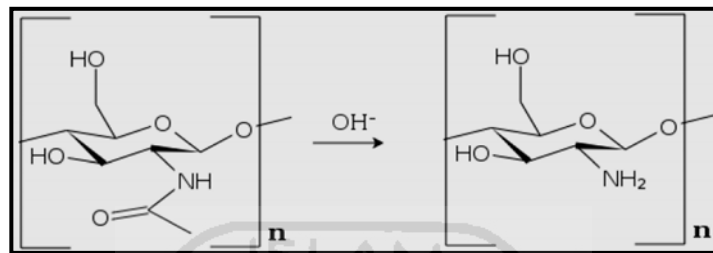


Gambar 4. Struktur kitin

Jika sebagian besar gugus asetil pada kitin disubstitusikan oleh hidrogen menjadi gugus amino dengan persen bahan larutan hasil kuat berkonsentrasi tinggi, hasilnya dinamakan kitosan atau kitin terdeasetilasi. Kitosan bukan merupakan senyawa tunggal, tetapi merupakan kelompok yang terdeasetilasi sebagian derajat polimerisasi yang beragam (Nuraida, 2004).

Kitin dan kitosan adalah nama untuk dua kelompok senyawa yang tidak dibatasi dengan stokiometri pasti, kitin adalah poli N-asetil glukosamin yang terdeasetilase sebanyak mungkin, tetapi tidak cukup sempurna untuk dinamakan poli glukosamin.

Sifat-sifat kitosan dihubungkan dengan adanya gugus-gugus amino dan hidroksil yang terikat. Adanya gugus tersebut menyebabkan kitosan polielektrolit kation, sehingga dapat berperan sebagai amino pengganti (*amino exchanger*). Kitin dapat mengalami deasetilasi (penghilangan gugus asetil) melalui hidrolisis menghasilkan kitosan, strukturnya ditunjukkan pada Gambar 5.



Gambar 5. Deasetilasi kitin

Kitin deasetilasi merupakan enzim yang berperan mendegradasi senyawa kitin menjadi kitosan. Di alam, kitin tersedia amat berlimpah dan merupakan biopolimer kedua terbanyak setelah selulosa. Turunan dari kitin, kitosan memiliki jangkauan aplikasi yang lebih luas dibandingkan bentuk dasar kitin karena pada tiap molekul kitosan, gugus aminnya bermuatan positif setelah terdeasetilasi dari gugus amida (Deuxianto Hendarsyah, 2006).

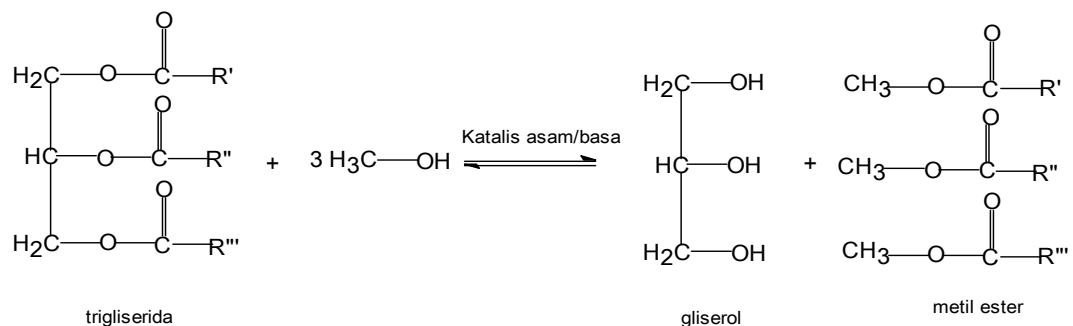


Gambar 6. Serbuk kitosan

3.5 Transesterifikasi

Transesterifikasi didefinisikan sebagai penukaran gugus alkoksi dari ester dengan alkohol lain. Reaksi ini melibatkan katalis dengan cara menambahkan asam atau basa. Asam dapat mengkatalis reaksi dengan jalan mendonorkan elektron ke gugus alkoksi, sehingga dapat membuat gugus ini lebih reaktif. Sebaliknya basa berfungsi sebagai katalis dengan reaksi dengan cara menarik elektron dari alkohol sehingga gugus ini menjadi reaktif.

Transesterifikasi merupakan reaksi antara trigliserida dalam alkohol fraksi ringan (misalnya metanol dan etanol) yang menghasilkan gliserin dan alkil ester asam lemak dengan rantai lebih pendek. Produk yang potensial untuk menggantikan minyak diesel adalah alkil ester hasil alkoholisis yang lebih sering disebut biodiesel. *Biodiesel* merupakan sumber daya yang dapat diperbarui (*renewable*) yang secara teknis dikenal sebagai *vegetable oil methyl ester* (VOME), struktur vome yang lebih sederhana mengakibatkan penurunan viskositas ester secara drastis sehingga dimungkinkan untuk dipakai pada mesin diesel.



Gambar 7. Reaksi transesterifikasi

Biodiesel adalah hasil transesterifikasi minyak tanaman dengan bantuan katalis menghasilkan ester dan gliserol. Ester memiliki massa jenis yang jauh lebih rendah dibandingkan dengan gliserol sehingga dalam pemisahannya cukup dilakukan dengan proses pemisahan. Ester hasil transesterifikasi yang telah dipisahkan dari gliserol adalah bahan yang sekarang dikenal dengan nama *biodiesel*.

Reaksi transesterifikasi 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. Transesterifikasi dapat berlangsung dapat balik, salah satu reaktan dapat dibuat berlebih agar diperoleh hasil yang maksimal. Metanol yang berlebih dapat meningkatkan hasil metil ester yang maksimal. Transesterifikasi dapat dikatalis oleh katalis asam maupun basa.

Transesterifikasi yaitu reaksi antara ester dengan alkohol yang menghasilkan ester berbeda. Mengingat titik didih asam-asam lemak yang cukup tinggi, maka transesterifikasi bertujuan untuk mengubah asam-asam lemak menjadi campuran metil ester yang mempunyai titik didih yang lebih rendah dari pada asam lemaknya.

Transesterifikasi bertujuan untuk membentuk ester asam lemak. Untuk membuat ester asam lemak tidak harus mereaksikan asam lemak dengan alkohol, tetapi dapat dilakukan dengan mereaksikan lemak atau minyak dengan alkohol melalui penggunaan katalis tertentu. Untuk mempercepat reaksi, katalisator yang biasa digunakan adalah katalisator asam atau basa. Keuntungan pemakaian katalisator basa bahwa reaksi dapat berlangsung cepat meskipun dilakukan pada

suhu yang relatif rendah. Pada penelitian ini katalisator untuk mengaktifkan zat-zat pereaksi, sehingga tumbukan antara zat-zat pereaksi tersebut semakin besar.

Reaksi transesterifikasi merupakan reaksi kesetimbangan. Agar reaksi bergeser ke kanan, maka digunakan alkohol berlebih atau dengan mengambil salah satu hasil. Transesterifikasi dapat berlangsung dapat balik (*reversible*), sehingga untuk memperoleh hasil yang lebih banyak dapat dilakukan dengan menggunakan salah satu zat reaktan secara berlebih. Reaksi di atas dapat pula terjadi pada senyawa-senyawa trigliserida. Trigliserida bereaksi dengan alkohol bebas air dengan adanya katalis asam/basa.

Metil ester asam lemak dapat dibuat dengan menambahkan metanol ke dalam lemak. BF_3 dalam bentuk koordinasinya dengan metanol berfungsi sebagai katalis dalam esterifikasi. Karena BF_3 dalam bersifat asam kuat maka dapat serupa dengan penambahan HCl atau H_2SO_4 pada metanol. Mekanisme reaksi esterifikasi Fisher, yang terdiri dari beberapa tahap protonasi gugus karbon oleh H^+ dari asam, sebagai katalis, karbon karbonil serang nukleofil (oleh alkohol), transfer proton dari ^+OHR , ke gugus OH , kemudian eliminasi pada ester, yang akan melepaskan satu proton membentuk ester.

Biodiesel mentah yang dihasilkan dari proses transesterifikasi minyak atau esterifikasi asam-asam lemak, biasanya masih mengandung sisa-sisa katalis, metanol dan gliserol (atau air). Untuk memurnikannya biodiesel mentah tersebut dicuci dengan air, sehingga pengotor-pengotor tersebut larut ke dalam dan terbawa oleh fase air pencuci yang selanjutnya dipisahkan. Air yang dipakai untuk mencuci disarankan mengandung sedikit asam/basa untuk menetralkan sisa-sisa katalis. Biodiesel yang sudah dicuci kemudian dikeringkan pada kondisi vakum

untuk menghasilkan produk yang jernih (pertanda bebas air) dan bertitik nyala $\pm 100^{\circ}\text{C}$ (pertanda bebas metanol).

Faktor-faktor yang mempengaruhi reaksi transesterifikasi :

1. Minyak

Reaksi minyak dengan kandungan asam lemak jenuh besar seperti kelapa (asam laurat, C_{12}) akan lebih cepat jika dibandingkan dengan reaksi minyak dengan kandungan asam lemak tidak jenuh yang besar seperti minyak kelapa sawit (asam palmitat, C_{16}) hal tersebut disebabkan asam lemak jenuh berantai pendek memiliki atom C karbonil lebih terbentuk sehingga lebih mudah diserang nukleofil (Sulistyaningrum, 2004).

2. Jenis alkohol

Jenis alkohol yang berperan sehingga pelarut dalam reaksi transesterifikasi adalah alkohol dengan rantai pendek seperti metanol, etanol, propanol, dan butanol. Pengaruh yang timbul adalah pada laju reaksi dan hasil akhir (produk). Pada umumnya alkohol dengan rantai pendek akan lebih cepat beraksi jika dibandingkan dengan rantai alkohol rantai panjang. Hal ini pula menyebabkan metanol dan butanol banyak dipilih sebagai pelarut dalam reaksi transesterifikasi selain dari segi harga relatif murah.

3. Temperatur

Eckey (1954) menyatakan bahwa temperatur yang lebih tinggi tidak mengurangi waktu retensi untuk memperoleh hasil yang maksimal.

Semakin tinggi temperatur, laju reaksi makin bertambah, tapi temperatur yang rendah dapat digunakan untuk lebih menyempurnakan reaksi (Sulistyaningrum, 2004).

4. Katalis

Semakin tinggi konsentrasi katalis, maka semakin meningkatkan konversi produk transesterifikasi, tapi untuk konsentrasi yang tinggi akan dapat menyebabkan penurunan produk karena merusak kandungan asam lemak.

5. Rasio mol alkohol/minyak

Secara stokiometri 1 mol trigliserida bereaksi dengan 3 alkohol akan menghasilkan 3 mol ester dan 1 mol gliserol. Rasio mol alkohol/minyak yang sesuai dengan stokiometri adalah 3:1.

3.6 Karakterisasi Metil Ester (*Biodiesel*)

Terdapat beberapa metode analisis untuk mendeteksi dan mengidentifikasi asam lemak dan trigliserida dalam biodiesel. Metode analisis yang umum digunakan salah satunya adalah GC-MS. Dengan GC dapat dilakukan pemisahan, kuantifikasi, dan analisis asam lemak dengan terlebih dahulu dibuat turunan asam lemak tersebut untuk meningkatkan volatilitas dan menghindari pembentukan *tailing* puncak. Analisis dengan GC yang dilanjutkan analisis dengan spektrometer massa (mass spectrometer = MS) akan dapat ditentukan fragmentasi asam lemak jenuh dan tak jenuh dan juga letak ikatan rangkap yang ada dalam asam lemak tersebut.

Karakterisasi metil ester meliputi karakterisasi kandungan metil ester dengan GC (Kromatografi gas) dan GC-MS (Kromatografi gas-Spektrometri massa).

Kromatografi gas (GC) digunakan sebagai metode analisis untuk mengetahui kandungan metil ester secara kuantitatif. Dengan GC dapat diketahui presentase komponen-komponen penyusun campuran metil ester. Selanjutnya karakterisasi kandungan metil ester secara kualitatif digunakan metode GC-MS. GC-MS sangat penting perannya dalam menginterpretasikan struktur metil ester penyusun *biodiesel*.

Metil ester yang dihasilkan pada proses transesterifikasi minyak jarak pagar dapat dianalisis dengan menggunakan bilangan ester yang terlebih dahulu ditentukan bilangan asamnya.

1. Bilangan Asam

Bilangan asam adalah ukuran dari jumlah asam lemak bebas, serta dihitung berdasarkan berat molekul dari asam lemak atau campuran asam lemak. Bilangan asam dinyatakan sebagai jumlah miligram KOH 0,1 N yang digunakan untuk menetralkan asam lemak bebas yang terdapat dalam 1 gram minyak atau lemak (Ketaren, 1986).

2. Bilangan Penyabunan

Bilangan penyabunan ialah jumlah alkali yang dibutuhkan untuk menyabunkan sejumlah contoh minyak. Bilangan penyabunan dinyatakan dalam jumlah miligram kalium hidroksida yang dibutuhkan untuk menyabunkan 1 gram minyak atau lemak. Besarnya bilangan penyabunan tergantung dari berat molekul. Minyak yang mempunyai berat molekul

rendah akan mempunyai bilangan penyabunan yang lebih tinggi daripada minyak yang mempunyai berat molekul tinggi. Penentuan bilangan penyabunan dapat dilakukan pada semua jenis minyak dan lemak (Ketaren, 1986).

3. Bilangan Ester

Bilangan Ester ialah jumlah asam organik yang bersenyawa sebagai ester dan mempunyai hubungan dengan jumlah asam dan bilangan penyabunan. Bilangan ester dapat dihitung sebagai selisih antara bilangan penyabunan dengan bilangan asam (Ketaren, 1986).

3.6.1 Kromatografi Gas

Kromatografi didefinisikan sebagai prosedur pemisahan zat larut oleh suatu proses migrasi diferensial dinamis dalam sistem yang terdiri dari dua fasa, yaitu fasa diam dan fasa berjalan. Pada kromatografi gas, fasa geraknya berupa gas. Fase diamnya umumnya suatu cairan, tetapi dapat berupa zat padat atau kombinasi zat padat dan cair. Kromatografi gas mengidentifikasi serta menetapkan secara kuantitatif bahan dalam jumlah yang sangat kecil.

Dalam kromatografi gas, fasa Bergeraknya adalah gas dan zat terlarut terpisah sebagai uap. Pemisahan tercapai dengan partisi sampel antara fasa gas Bergeraknya dan fasa diam berupa cairan dengan tidak yang terikat pada zat penunjangnya (Khopkar, 1990).

Kromatografi gas merupakan suatu cara pemisahan dua komponen atau lebih berdasarkan perbedaan distribusi komponen-komponen tersebut di antara fasa diam dan fasa gerak. Proses pemisahan kromatografi dalam kromatografi gas

dengan jalan melewati cuplikan pada fasa gerak yang berupa gas melalui pipa yang diisi serbuk, dan telah dilapisi cairan non volatil, berfungsi sebagai fasa diam.

Pemisahan terjadi karena adanya proses partisi antara sampel dengan kedua fasa. Fasa diam akan menahan komponen-komponen sampel secara selektif berdasarkan koefisien distribusi (K_d), yaitu jumlah zat terlarut per satuan volume gas. Bila K_d besar, berarti jumlah zat terlarut yang tertahan dalam fasa diam lebih besar sehingga senyawa akan bergerak perlahan melalui kolom, sedangkan bila K_d kecil maka senyawa akan bergerak lebih cepat (Pecok dkk, 1976).

Berdasarkan anggapan bahwa waktu retensi untuk setiap senyawa satu berbeda dengan senyawa lain, maka kromatografi gas dapat digunakan baik sebagai analisis kualitatif maupun analisis kuantitatif.

Tujuan analisis kualitatif pada kromatografi gas untuk mengidentifikasi suatu komponen atau lebih yang didasarkan pada waktu retensi. Hal ini dapat dilakukan dengan cara membandingkan waktu retensi cuplikan standar. Analisis kuantitatif ditentukan berdasarkan pengukuran luas puncak kromatogram. Puncak kromatogram merupakan suatu segitiga, sehingga luas suatu puncak dapat dihitung secara manual ataupun menggunakan integrator.

Pada analisis kromatogram gas komponen-komponen cuplikan yang telah terpisah akan dideteksi oleh suatu detektor. Salah satu detektor yang sering digunakan adalah FID (detektor ionisasi nyala). FID hampir peka terhadap peka terhadap semua senyawa kecuali H_2O , CS_2 dan beberapa gas (gas mulia O_2 , N_2).

Di samping untuk memisahkan komponen-komponen dalam suatu senyawa kromatografi gas juga dapat digunakan untuk identifikasi. Identifikasi ini

berdasarkan perbandingan waktu retensi sampel pada kondisi operasional yang sama untuk dua senyawa yang berbeda ada kemungkinan mempunyai waktu retensi yang sama atau hampir sama. Dalam keadaan demikian identifikasi lebih lanjut menggunakan bantuan alat lain seperti spektrofotometer IR, NMR atau spektrofotometer massa.

o Keuntungan kromatografi gas adalah :

1. Gas yang merupakan fasa Bergeraknya sangat cepat mengadakan kesetimbangan antara fasa Bergerak dengan fasa diam, jadi waktu pemisahannya sangat cepat (dalam menit).
2. Alat kromatografi gas relatif mudah dioperasikan dan harganya relatif murah.
3. Sangat sensitif, maka hanya memerlukan sejumlah kecil dari cuplikan, biasanya dalam ukuran mikroliter.
4. Memungkinkan untuk memisahkan molekul-molekul dari suatu campuran, dimana hal ini tidak mungkin dipisahkan dengan cara-cara yang lain.
5. Kromatografi gas dapat digunakan sebagai analisis kualitatif yaitu dengan membandingkan retensi sedangkan kuantitatif, yang dapat membandingkan perhitungan luas puncak.
6. Alat kromatografi gas dapat digunakan dalam waktu lama dan berulang-ulang (Sastrohamidjojo, 1985).

3.6.2 Spektroskopi Massa

Spektroskopi massa adalah suatu teknik analisis yang didasarkan pada pemisahan berkas ion-ion yang sesuai dengan perbandingan massa dengan muatan dan pengukuran intensitas dari berkas-berkas ion-ion tersebut.

Spektrum massa diperoleh dengan menggunakan tenaga dari berkas elektron 70 eV pada keadaan vakum. Peristiwa yang pertama terjadi adalah berkas elektron menumbuk ion molekular kemudian akan terjadi pemecahan (*cleavage*), yang dapat berupa radikal dan ion, atau molekul yang kecil dan radikal kation.

Hasil pemecahan (*fragmen*) yang netral dan yang bermuatan negatif tidak tercatat oleh spektroskopi massa. Spektroskopi massa menggambarkan antara intensitas (limpahan) fragmen-fragmen terhadap m/z dari fragmen-fragmen puncak yang paling tinggi, diberi tanda dengan harga/angka 100%, sedangkan puncak-puncak lain termasuk ion molekular limpahannya dinyatakan sebagai % terhadap puncak dasar.

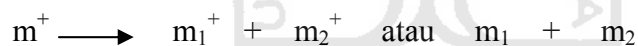
Ion molekular merupakan radikal kation yang dihasilkan bila molekul netral melepaskan elektron setelah ditumpuk oleh berkas elektron, yang merupakan puncak yang mempunyai bilangan massa yang paling besar (kecuali untuk puncak-puncak isotop), yang dalam hal ini menunjukkan massa molekular yang dianalisis.

Molekul-molekul organik yang mengandung sejumlah elektron genap, akan membentuk suatu ion radikal yang mengandung elektron yang tidak berpasangan, merupakan kebolehdian yang besar.

3.6.3 Kromatografi Gas-Spektroskopi Massa

Kromatografi gas-spektroskopi massa merupakan gabungan dari kromatografi gas yang menghasilkan pemisahan dari komponen-komponen dalam campuran dan spektroskopi massa yang merupakan alat untuk mengetahui berat senyawa dari setiap puncak kromatogram. Pada metode ini komponen-komponen dalam sampel dipisahkan oleh kromatografi gas dan hasil pemisahan dianalisis oleh spektroskopi massa. Metode ini lebih umum digunakan untuk mengidentifikasi sampel campuran dari berbagai komponen.

Puncak-puncak kromatogram memberikan informasi jumlah komponen yang ada dalam sampel dan spektra dari spektroskopi massa memberikan cara dalam proses identifikasi senyawa. Dalam spektroskopi massa, molekul-molekul organik ditembak dengan berkas elektron dan diubah menjadi ion-ion bermuatan positif (ion molekuler) yang dapat dipecah menjadi ion-ion yang lebih kecil. Pemecahan ini dapat dinyatakan sebagai berikut:



m^+ adalah ion molekuler, m_1^+ ion pemecahan dan m_2 adalah radikal. Selanjutnya ion-ion dan radikal ini akan dipisahkan dalam medan magnet dan akan menimbulkan arus ion pada kolektor yang sebanding dengan limpahan relatif mereka. Spektroskopi massa merupakan gambar antara limpahan relatif lawan perbandingan massa/muatan (m/z) (Sastrohamidjojo, 1991).

Suatu senyawa yang memiliki rumus molekul, berat molekul dan struktur tertentu dapat ditentukan dengan spektroskopi massa, dengan berdasarkan pada spektrum yang dihasilkan dari spektrometer. Spektroskopi massa menunjukkan massa pecahan-pecahan atau fragmen yang dapat berupa ion molekuler atau ion

pecahan dari suatu molekul netral yang ditembaki elektron. Dengan data tersebut dapat diperkirakan bagaimana struktur molekul awal dari suatu senyawa yang dianalisis.

Spektrum massa menyatakan massa-massa dari fragmen molekul bermuatan positif terhadap konsentrasi fragmennya. Puncak paling kuat (tertinggi) pada spektrum disebut puncak dasar (*base peak*). Puncak dasar umumnya dinyatakan dengan nilai 100%.

3.7 Hipotesis

Hipotesis yang dari penelitian ini ialah :

1. Kitosan dapat digunakan sebagai katalis basa heterogen dalam pembuatan *biodiesel* dari minyak jarak pagar melalui transesterifikasi.
2. Setelah dilakukan transesterifikasi dengan menggunakan katalis basa heterogen kitosan dan analisis menggunakan GC-MS komponen utama yang terkandung dalam minyak jarak pagar berupa metil oleat dan metil linoleat.

BAB IV

METODE PENELITIAN

4.1 Alat dan Bahan

4.1.1 Alat

Alat yang digunakan :

1. Pengaduk magnetik.
2. Timbangan elektrik GF-200
3. Seperangkat alat refluks
4. Alat-alat gelas laboratorium
5. GC-MS shimadzu QP 2010S atau Gas Chromatography merk *Agilent Technologies* 6890N
6. Mass spectrometer merk *Agilent Technologies* 5975 B.

4.1.2 Bahan

Bahan yang digunakan :

1. Minyak jarak (*Jatropha Curcas* Oil)
2. Kitosan
3. Metanol p.a (Merck)
4. Akuades.

4.2 Cara Kerja

4.2.1 Transesterifikasi Metil Ester

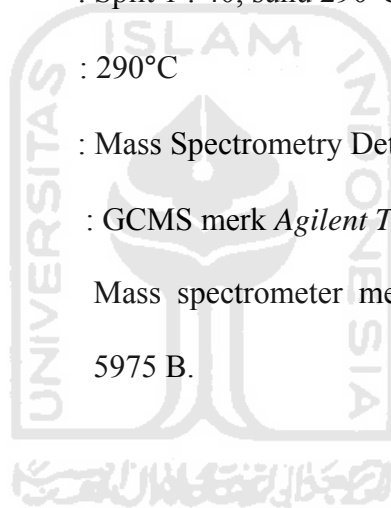
Reaksi transesterifikasi dilakukan dalam labu bulat leher dua kapasitas 250 mL yang telah dilengkapi dengan termometer, pengaduk magnet dan sistem pendingin. Terlebih dahulu minyak jarak pagar dimasukkan sebanyak 10 gram kemudian ditambahkan 5,44 mL kitosan yang masing-masing 0,5; 1; dan 1,5 gram yang telah dipersiapkan dituang ke dalam labu alas bulat leher dua tersebut dan pengaduk magnet yang dihidupkan. Kemudian dilakukan proses refluks pada suhu 60°C selama ± 2 jam.

Setelah proses berjalan selama ± 2 jam dan dihasilkan larutan jernih, refluks dihentikan dan campuran dimasukkan ke dalam corong pisah. Pemisahan terjadi selama ± 12 jam (dibiarkan semalam) agar proses pemisahan terbentuk sempurna. Akan terbentuk dua lapisan, lapisan atas berupa metil ester dan lapisan bawah berupa minyak. Lapisan atas diambil kemudian ditimbang. Selanjutnya disaring diperoleh metil ester murni. Perubahan ini dilakukan pada rasio mol minyak dengan metanol pada variasi 1:12 dengan asumsi trigliserida minyak jarak pagar didominasi OOL (1,2 – dioleil-3-linoleil-gliserol) dan BM : 883,44 gram/mol dan BM metanol 32,04 gram/mol. Untuk rasio 1:12 digunakan 10 gram minyak jarak pagar dan metanol 5,44 mL. Variasi berat kitosan 0,5; 1; dan 1,5 gram waktu reaksi selama 2 jam dan kecepatan pengadukan dijaga konstan. Lapisan bagian atas merupakan metil ester asam lemak diambil untuk dianalisis dengan GC-MS.

4.2.2 Analisis Metil Ester Asam Lemak dengan GC-MS

Metil ester asam lemak diambil 1 mL dan diinjeksikan kedalam alat GC-MS dengan kondisi operasi sebagai berikut :

- Jenis Pengionan : EI (Electron Impact)
- Jenis Kolom : CPSIL SCB, panjang 25 meter
- Suhu Kolom : 150°C (5'/10°/menit) s/d 290°C
- Gas Pembawa : Helium 20 kPa
- Injektor Mode : Split 1 : 40, suhu 290°C
- Suhu Detektor : 290°C
- Jenis Detektor : Mass Spectrometry Detector (MSD)
- Merk : GCMS merk *Agilent Technologies* 6890N
Mass spectrometer merk *Agilent Technologies*
5975 B.



BAB V

HASIL DAN PEMBAHASAN

5.1 Pembuatan Metil Ester (*Biodiesel*)

Pada penelitian ini dilakukan proses transesterifikasi (metanolisis) minyak jarak pagar dengan variabel yang berubah adalah berat katalis kitosan, yaitu 0,5; 1,0; dan 1,5 gram. Untuk kemudian diharapkan akan diperoleh kondisi optimum untuk berlangsungnya reaksi transesterifikasi yang menghasilkan metil ester (*biodiesel*). Penelitian ini bertujuan untuk memanfaatkan kitosan sebagai katalis basa heterogen pada proses transesterifikasi minyak jarak pagar karena reaktifitas yang tinggi dari gugus amino bebas menjadikan kitosan mempunyai potensi sebagai basa Lewis. Makin panjang rantai kitosan, makin banyak kandungan gugus aminonya, diharapkan makin tinggi sifat kebasaaan. Kitosan diharapkan dapat digunakan sebagai pengganti katalis lainnya pada reaksi transesterifikasi minyak nabati.

Bahan utama yang digunakan adalah minyak jarak pagar. Prosedur penelitian meliputi pembuatan metil ester (*biodiesel*) melalui reaksi transesterifikasi, kemudian dianalisis dengan GC-MS untuk mengetahui komponen kimia metil ester yang terbentuk. Beberapa tahapan yang dilakukan dalam penelitian ini akan dibahas sebagai berikut :

Reaksi transesterifikasi dilakukan dalam labu bulat leher dua kapasitas 250 mL yang telah dilengkapi dengan termometer, pengaduk magnet dan sistem pendingin. Terlebih dahulu minyak jarak pagar dimasukkan ke dalam labu bulat leher dua kemudian ditambahkan metanol, kemudian ditambahkan kitosan yang

telah dipersiapkan dan pengaduk magnet dihidupkan. Kemudian dilakukan proses refluks pada suhu 60°C selama 2jam.

Penelitian ini dilakukan pada rasio mol minyak dengan metanol pada variasi 1:12 dengan asumsi trigliserida minyak jarak didominasi OOL (1,2 – dioleil-3-linoleil-gliserol) dengan berat molekul 883,44g/mol dan berat molekul metanol 32,04 g/mol untuk rasio 1:12 digunakan 10 gram minyak dan metanol 5,44 mL. Variasi berat kitosan masing-masing 0,5; 1,0; dan 1,5gram, waktu reaksi selama 2jam dan kecepatan pengadukan dijaga konstan pada temperatur 60°C .

Pada umumnya dalam proses transesterifikasi dapat dilakukan dengan menggunakan katalis asam kuat (HCl , H_2SO_4) dan basa kuat (KOH , NaOH) untuk mempercepat terbentuknya produk. Harga katalis basa NaOH atau KOH tersebut relatif mahal sehingga pembuatan biodiesel dari minyak nabati dinilai belum ekonomis mengingat biaya produksi yang relatif masih mahal. Katalis yang sangat mungkin berharga murah adalah dengan memanfaatkan kandungan basa yang terdapat dalam kitosan.

Reaksi transesterifikasi bertujuan untuk mengubah ester dari minyak jarak pagar yang berupa trigliserida kompleks menjadi campuran ester yang lebih sederhana dan gliserol. Reaksi transesterifikasi terhadap minyak jarak pagar dilakukan dengan pencampuran langsung di dalam metanol dengan katalis kitosan. Proses transesterifikasi dilakukan pada suhu 60°C selama waktu reaksi ± 2 jam dengan suhu konstan diharapkan dengan kondisi tersebut terjadi reaksi sempurna. Setelah reaksi berjalan selama ± 2 jam dan dihasilkan campuran metil ester yang belum sempurna. Campuran didinginkan dan dimasukkan ke dalam tabung reaksi. Pemisahan terjadi selama ± 12 jam (dibiarkan semalam). Kemudian

campuran yang sudah terbentuk dimasukkan dalam tabung reaksi agar proses pemisahan metil ester dan gliserol terpisah sempurna. Pada lapisan bawah terbentuk gliserol dan lapisan atas adalah metil ester. Lapisan atas diambil kemudian ditimbang.



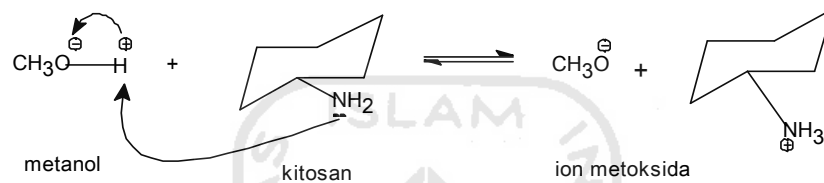
Gambar 8. Metil ester dari reaksi transesterifikasi minyak jarak pagar

Dari Gambar di atas terlihat metil ester yang terbentuk dari bagian atas ke bawah berupa : metil ester (*biodiesel*), gliserol dan kitosan yang masih berupa endapan tidak larut. Produk utama yang diharapkan dari reaksi transesterifikasi adalah metil ester dan produk samping gliserol. Dari produk ester optimum yang diperoleh dapat ditentukan variasi berat katalis yang paling baik digunakan dalam memproduksi biodiesel.

Variasi berat katalis merupakan faktor yang dapat mempengaruhi jumlah konversi minyak jarak pagar menjadi ester. Untuk menentukan variasi berat paling baik, reaksi transesterifikasi dilakukan dengan variasi berat katalis kitosan, yaitu : 0,5; 1,0; dan 1,5gram.

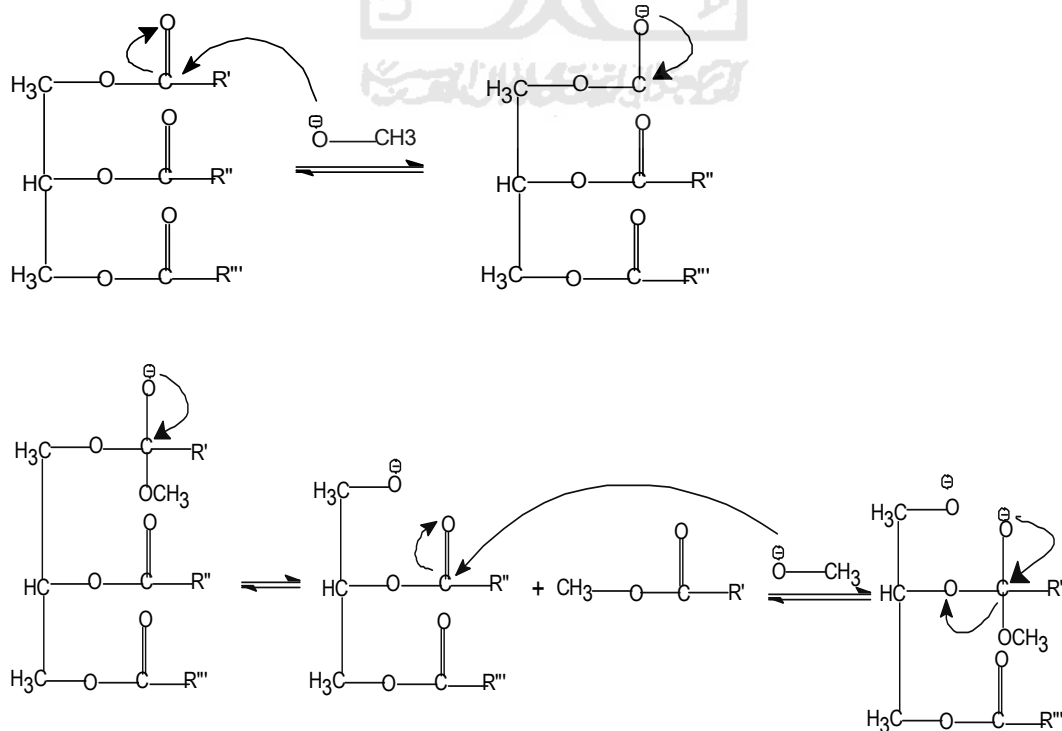
Mekanisme reaksi transesterifikasi terkatalisis basa dimulai dengan serangan ion metoksida. Pada atom karbon karbonil trigliserida menghasilkan zat

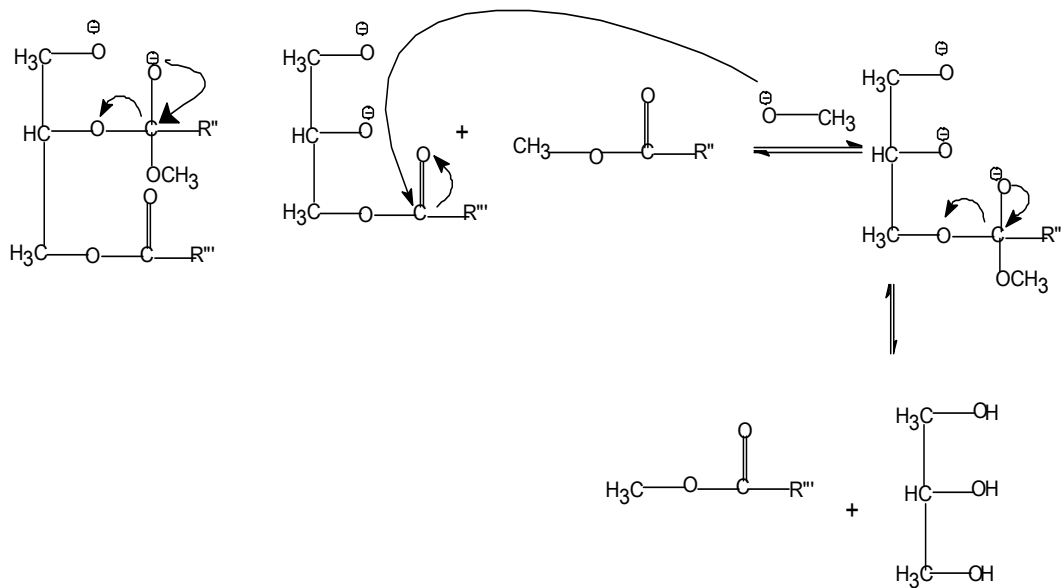
antara (intermediet), kemudian zat antara yang terbentuk mengalami eliminasi (pemutusan gugus asil) yang diikuti terbentuknya metil ester dan ion gliserida. Katalis basa akan bereaksi dengan metanol terlebih dahulu membentuk ion metoksida yang selanjutnya menjadi pereaksi nukleofil. Reaksi pembentukan ester dalam kondisi basa dengan ion metoksida disebut reaksi nukleofil. Reaksi ester dalam kondisi basa dengan ion metoksida disebut reaksi nukleofilik. Pada tahap akhir diperoleh metil ester dan gliserol.



Gambar 9. Reaksi pembentukan ion metoksida dengan katalis kitosan

Mekanisme reaksi transesterifikasi yang terjadi adalah sebagai berikut :



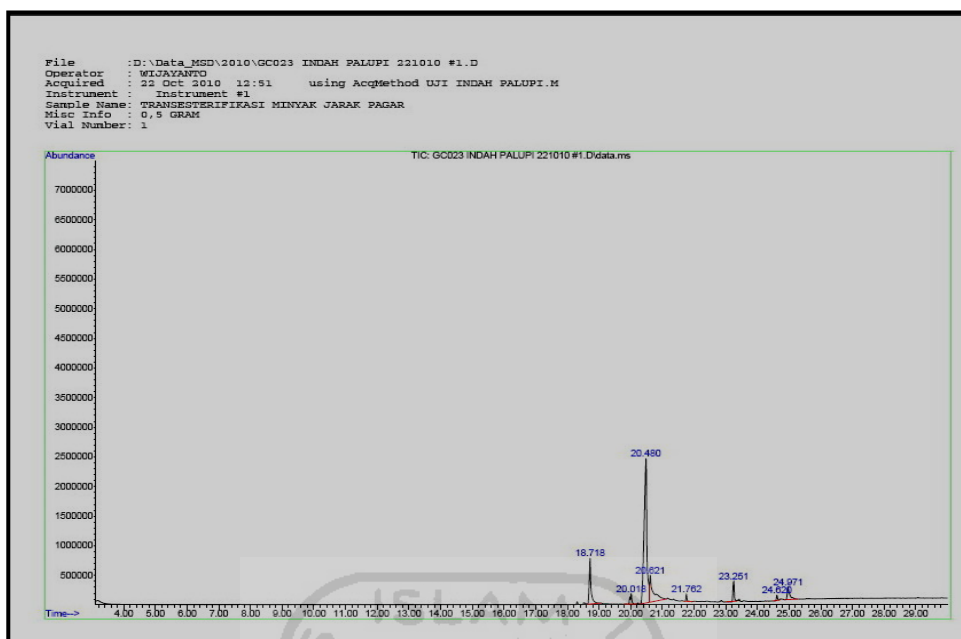


Gambar 10. Mekanisme reaksi transesterifikasi

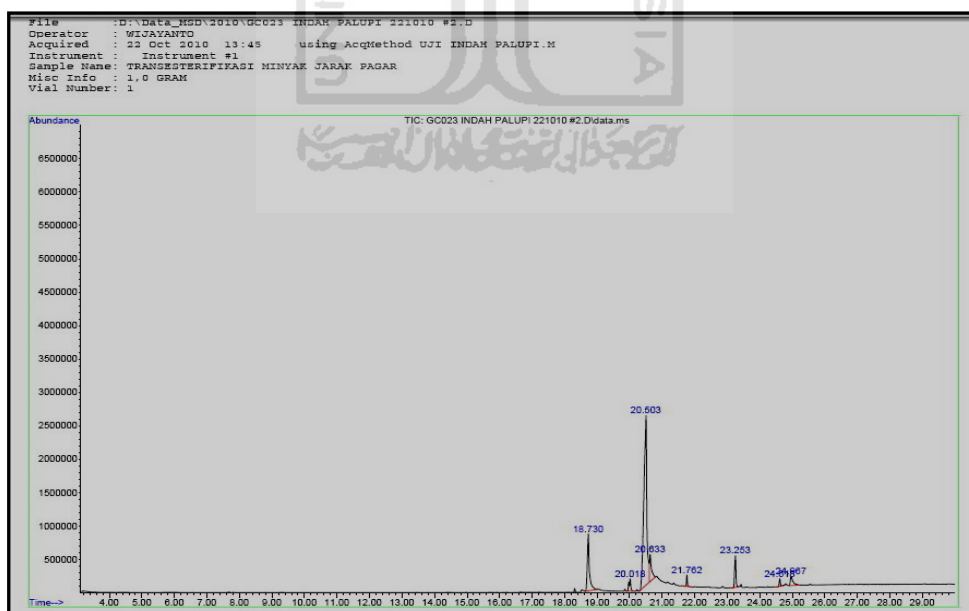
Dari hasil metil ester hasil reaksi transesterifikasi dengan GC-MS tersebut, diperoleh kromatogram dan spektra massa. Dengan interpretasi spektra massa dari puncak-puncak pada kromatogram tersebut, maka identifikasi jenis-jenis metil ester dapat dilakukan.

5.2 Analisis Metil Ester dengan GC-MS

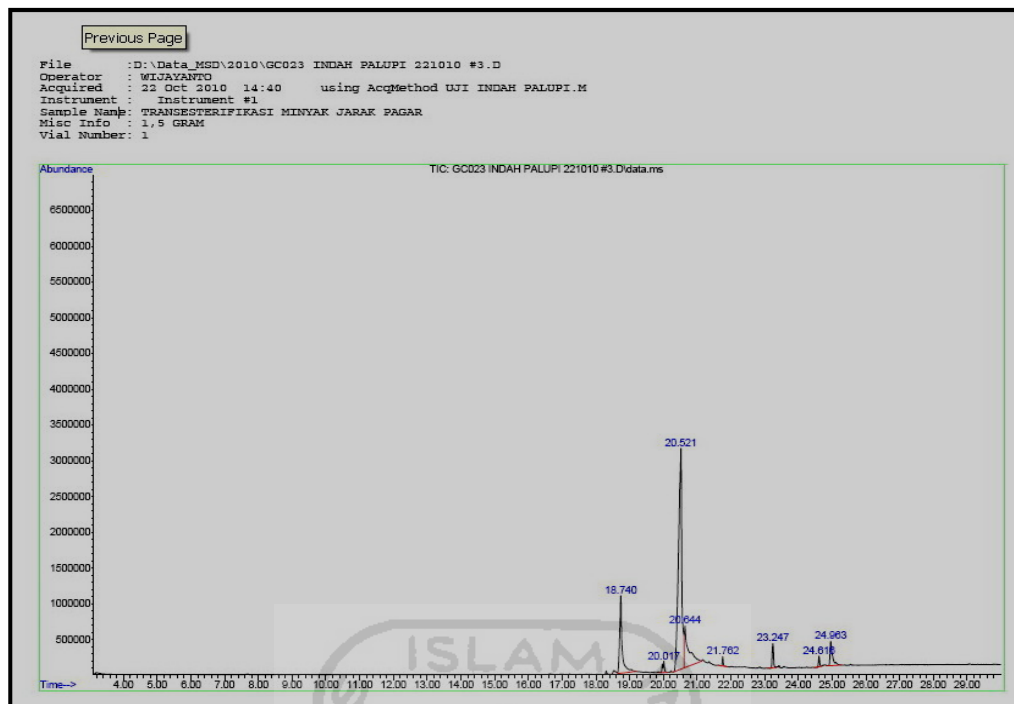
Hasil transesterifikasi minyak jarak pagar yaitu metil ester dianalisis dengan menggunakan GC-MS untuk mengetahui komponen dari metil ester tersebut dengan variasi katalis kitosan yang berbeda-beda yaitu 0,5; 1,0; dan 1,5gram.. Data analisis dengan GC-MS diperoleh kromatogram sebagai berikut :



Gambar 11. Kromatogram hasil transesterifikasi minyak jarak pagar dengan katalis kitosan 0,5gram.



Gambar 12. Kromatogram hasil transesterifikasi minyak jarak pagar dengan katalis kitosan 1,0gram.



Gambar 13. Kromatogram hasil transesterifikasi minyak jarak pagar dengan katalis kitosan 1,5gram.

Dari ketiga kromatogram memberikan puncak yang sama yaitu 8 puncak, maka reaksi transesterifikasi menghasilkan 8 komponen kimia. Dari data diperoleh bahwa campuran metil ester dengan variasi berat katalis kitosan muncul 8 puncak dengan waktu retensi yang berbeda-beda dari beberapa senyawa. Puncak yang terlebih dahulu muncul adalah ester dengan rantai karbon yang pendek. Setelah itu diikuti ester dengan rantai yang lebih panjang. Kolom (fase diam) yang digunakan bersifat non polar, sedangkan secara umum ester bersifat polar. Dari grafik diatas dapat diperoleh persentase senyawa pada Tabel 6.

Tabel 6. Persentase luas puncak dan waktu retensi pada variasi berat kitosan 0,5 gram.

Nama senyawa	Waktu retensi (menit)	Luas Puncak (%)
Asam palmitat	18,718	12,27
Metil oleat	20,017	2,54
Asam 9-oktadekanoat	20,484	59,78
Asam stearat	20,622	15,14
Asam oleat	21,765	1,06
Olealdehide	23,254	3,77
Tetradecanamid	24,621	0,85
Oleyldehide	24,967	4,58

Tabel 7. Persentase luas puncak dan waktu retensi pada variasi berat kitosan 1,0 gram.

Nama senyawa	Waktu retensi (menit)	Luas puncak (%)
Asam palmitat	18,727	15,28
Metil oleat	20,017	2,79
Asam 9-oktadekanoat	20,501	64,27
Asam oleat	21,765	1,31
Trans-asam oleat	20,631	7,06
7-hexadecenal	23,256	5,16
4,4-dichloro-1,1,2,3,3,4-hexafluoro-1-butene	24,621	1,02
Glycerol monooleate	24,968	3,11

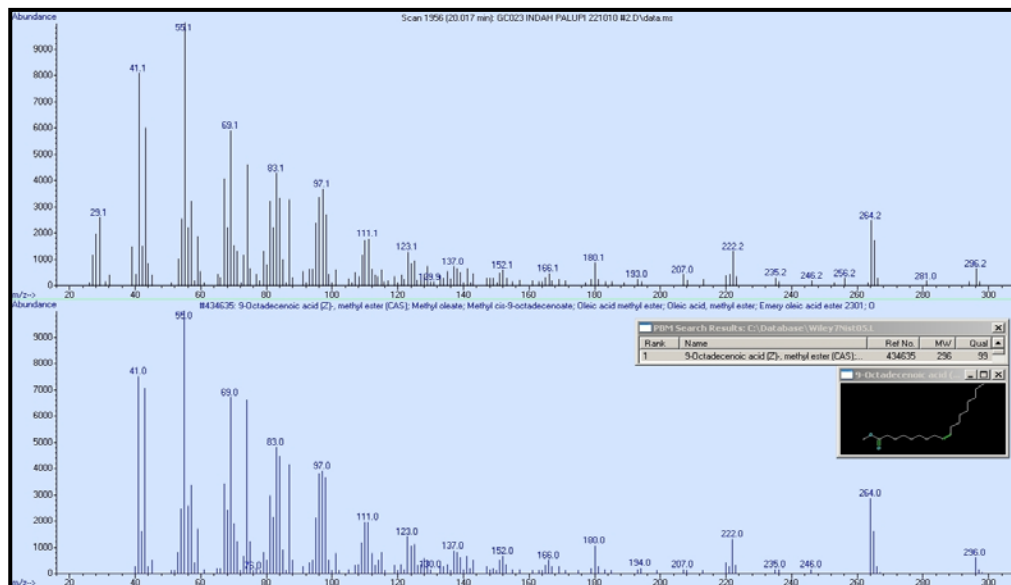
Tabel 8. Persentase luas puncak dan waktu retensi pada variasi berat kitosan 1,5 gram.

Nama senyawa	Waktu retensi (menit)	Luas puncak (%)
Asam palmitat	18,744	15,67
Metil oleat	20,017	1,64
Asam 9-oktadekanoat	20,519	59,08
Asam oleat	21,765	0,7
Asam linolenat	20,640	14,67
9,17-octadecadienal	23,245	2,63
2,4,5-trichlorophenyl cinnamate	24,613	0,91
2-oleylglycerol	24,959	4,72

Dari data di atas dapat diperoleh bahwa metil ester yang terbentuk metil oleat pada variasi kitosan 0,5 g dengan luas puncak 2,54 % waktu retensi 20,017, variasi kitosan 1,0 g dengan luas puncak 2,79 % waktu retensi 20,017, dan pada variasi kitosan 1,5 g dengan luas puncak 1,4 % waktu retensi 20,017.

Ester rantai pendek lebih bersifat polar dari ester rantai panjang. Sesuai hukum *like dissolves like* dengan rantai pendek yang lebih panjang akan bertahan dalam kolom sedangkan ester rantai pendek akan lolos bersama fase gerak keluar kolom. Semakin pendek rantai karbon, semakin cepat terdeteksi oleh detektor sehingga lebih cepat terbaca dalam kromatogram dengan waktu retensi yang pendek.

Selanjutnya masing-masing puncak di atas dianalisis dengan menggunakan spektroskopi massa untuk mengidentifikasi senyawa jenis metil ester pada minyak jarak pagar. Berdasarkan kromatogram GC-MS diketahui beberapa puncak utama. Metil oleat diperkirakan terbentuk pada puncak kedua dengan waktu retensi 20,017 menit, spektra ditunjukkan pada Gambar 14.



Gambar 14. Spektrum massa metil oleat

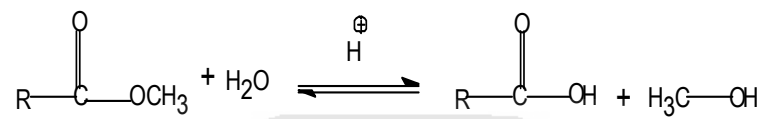
Dari data spektra massa di atas menunjukkan adanya metil ester yaitu jenis metil oleat yang memiliki berat 296 dengan rumus molekul $C_{19}H_{36}O_2$.

Kelimpahan ion molekuler muncul pada puncak m/z 296. Lepasnya radikal metoksi dari ion molekuler memberikan ion asilium pada m/z 264. Puncak karakteristik dari pemecahan $-\beta$ dengan disertai γ -hidrogen *rearrangement* ditunjukkan pada m/z 55.

Puncak dasar metil oleat ditunjukkan pada m/z 55, yang merupakan seri ion dengan rumus $C_nH^{+}_{2n-1}$. Seri ion $C_nH^{+}_{2n-1}$ lainnya ditunjukkan pada m/z 41 dan m/z 97. Pada puncak m/z 41 merupakan pembentukan ion alilik yang terstabilkan resonansi. Berdasarkan rumus $C_nH^{+}_{2n-1}$ menunjukkan bahwa senyawa ini mengandung ikatan tak jenuh.

Pada penelitian ini metil ester yang dihasilkan sangat sedikit yaitu hanya metil oleat. Pada perlakuan menggunakan katalis kitosan 0,5 g dihasilkan 2,55%; 1 g kitosan 2,7 % dan 1,5 g kitosan 1,6 %. Hal ini dapat disebabkan oleh beberapa faktor di antaranya pertama, viskositas Crude *Jatropha* oil cukup kental

berdasarkan literatur (4,84 Cst). Kekentalan yang tinggi menyebabkan reaksi transesterifikasi tidak sempurna. Kedua keasaman minyak cukup tinggi, lebih dari 1%. Keasaman yang tinggi dapat terjadi karena reaksi hidrolisis terhadap metil ester yang terbentuk. Metil ester yang sedikit dimungkinkan membentuk asam lemak kembali maka reaksi transesterifikasi harus dinetralkan dengan menggunakan metanol berlebih sehingga diperoleh metil ester murni. Reaksi yang terjadi seperti pada Gambar 15.



Gambar 15. Reaksi hidrolisis



BAB VI

KESIMPULAN DAN SARAN

6.1 Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian dan pembahasan *biodiesel* yang diperoleh melalui reaksi transesterifikasi minyak jarak pagar, maka dapat disimpulkan bahwa :

- Berat kitosan yang optimum digunakan sebagai katalis heterogen pada reaksi transesterifikasi minyak jarak pagar adalah sebesar 1,0 gram.
- Komponen metil ester yang diperoleh dari hasil GCMS minyak jarak pagar adalah metil oleat.

6.2 Saran

- Perlu dilakukan langkah-langkah tambahan untuk mengurangi viskositas minyak jarak pagar yang masih terlalu tinggi agar metil ester yang diperoleh dari reaksi transesterifikasi berjalan sempurna. Perbaikan dapat dilakukan dengan membuat variasi rasio mol dengan konsentrasi yang lebih besar, menambah metanol berlebih atau menurunkan keasaman dari minyak jarak pagar.

DAFTAR PUSTAKA

- Adebowale, K.O. and Adedire, C.O, 2006, “*Chemical Composition and Insecticidal Properties of the Underutilized Jatropha Curcas Seed Oil*”, African Journal of Biotechnology Vol.5 (10),pp.901-906
- Allinger, N.L., 1976, *Organic Chemistry 2nd edition*, Worth Publisher Inc, New York
- Anderson, Jr., and Boudart, M., 1981, *Catalyst Science and Technology*, Vol.2, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, New York
- Chem-is-try.org, 2 September 2008, Fokus – Potensi Jarak Pagar sebagai Tanaman Energi di Indonesia
- Damanhari, Fatimah, 1990, *Reduksi Metil Palmitat dan Metil Oleat Hasil Transesterifikasi Minyak Kelapa Sawit Menggunakan Logam Na dan Etanol*, FMIPA UGM, Yogyakarta
- Deuxianto Hendarsyah, 2006, *Karakterisasi kitin Deasetilasi Termotabil Isolat Bakteri Asal Pancuran Tujuh*, Baturaden, Departemen Teknologi Industri Pertanian
- Eckey, A.E., 1954, *Vegetable Fats and Oil*, Reinhold Publishing Corporation, New York, p: 486
- Enciner, 2002, *Biodiesel Fuels from Vegetable Oils Transesterification of Cynara cardunlus L. Oils with Ethanol*, Energy and Fuels.J.A.C.S,16,443-450
- Enchinar, J.M., Gonzales, J.F., Rodriquez, J.J and Tejedor, A., 2002, *Biodiesel Fuels from Vegetables Oils Transesterification of Cynara Cardulus*-Verleg, Berlin Heidelberg, New York
- Fessenden, R.J. dan Fessenden, J.S., 1982, *Kimia Organik*, Diterjemahkan oleh Pudjaatmaka, A.H., edisi Ketiga, Jilid 1, Erlangga, Jakarta
- Fessenden, R.J. dan Fessenden, J.S., 1982, *Kimia Organik*, Diterjemahkan oleh Pudjaatmaka, A.H., edisi Ketiga, Jilid 2, Erlangga, Jakarta
- Lee, K.T., Foska, T.A., and Chang, K.S., 2002, *Production of Alkyl Ester as Biodiesel from Fractioned Lard and Restaurant Grease*.JAOCS

- LeLe., S, 2005, *Oil Yield and Characteristics*.<http://www.svlele.com>, 21 Februari 2005
- Ketaren, S., 1986, “*Minyak dan Lemak Pangan*”, UI, Jakarta
- Khopkar, S.M., 1990, *Konsep Dasar Kimia Analitik*, UI Press, Jakarta
- Nuraida Pasaribu, 2004, *Berbagai Ragam Pemanfaatan Polimer*, Jurusan Kimia, FMIPA, UGM, Yogyakarta
- Pecsok, L.R., Shields, T.Cairns, 1.6. Mc William, 1976, *Modern Methodes Organic Chemical Analysis*, 2nd ed, John Wiley & sons, New York
- Sastrohamidjojo, Hardjono, 1985, *Kromatografi*, Universitas Gadjah Mada Press, Jogjakarta
- Sastrohamidjojo, H., 1991, *Spektroskopi*, Edisi Kedua, Liberty, Jogjakarta
- Saefudin, Aep, 2005, *Sintesis biodiesel melalui reaksi Esterifikasi Minyak Jelantah dengan katalis Montmorillonit teraktivasi Asam sulfat yang dilanjutkan dengan Reaksi Transesterifikasi terkatalisis NaOH*, jurusan Kimia FMIPA UGM, Jogjakarta
- Soerawidjaja, Tatang, H., 2006, *Prosiding Seminar Nasional*, UGM, Yogyakarta
- Sulystyaningrum, D., 2004, *Kajian Pengaruh Rasio Mol Methanol Minyak Kelapa terhadap Kuantitas dan Kualitas Biodiesel Hasil Transesterifikasi Minyak Kelapa dengan Katalis KOH*, Skripsi, FMIPA UGM, Jogjakarta
- Trabi, M., Gubitz, G.M., Steiner, W., and Fidl, N., 1998, *Fermentation of Jatropha curcas Seeds and Press Cake with Rhizopus orizae*, In: *Biofuels and Industrial Product from Jatropha curcas*. Gubitz, G.M., Mitrelbach, M., and Trabi, M., 1997. (Eds), pp, 206-210
- Zappi, M., Hernandez, M., Spark, D., Horne, J., and Brough, M., 2003, *A Revies of the Engineering aspects of the Biodiesel Industry*, MSU Enviromental