

**DISAIN PROSES DUA TAHAP
ESTERIFIKASI - TRANSESTERIFIKASI (ESTRANS)
PADA PEMBUATAN METIL ESTER (BIODIESEL)
DARI MINYAK JARAK PAGAR (*Jatropha curcas.L*)**



Yeti Widyawati

**SEKOLAH PASCASARJANA
INSTITUT PERTANIAN BOGOR
2007**

SURAT PERNYATAAN

Dengan ini saya menyatakan bahwa tesis yang berjudul :

**DISAIN PROSES DUA TAHAP ESTERIFIKASI-TRANSESTERIFIKASI
(ESTRANS) PADA PEMBUATAN METIL ESTER (BIODIESEL)
DARI MINYAK JARAK PAGAR (*Jatropha curcas. L*)**

adalah benar hasil karya saya sendiri dan belum pernah dipublikasikan. Tesis ini belum pernah diajukan untuk memperoleh gelar pada program sejenis di perguruan tinggi lain. Semua sumber data dan informasi yang digunakan telah dinyatakan secara jelas dan dapat diperiksa kebenarannya.

Jakarta, Maret 2007

Yeti Widyawati

Yeti Widyawati. F 351040021. *Process Design Of Two Stages Esterification-Transesterification (Estrans) Of Methyl Ester (Biodiesel) From Curcas Oil (Jatropha curcas.L)*. Di bawah bimbingan Endang Gumbira Said, Ani Suryani, dan Sudradjat.

Abstract

Curcas oil with two stages (esterification-transesterification) will produce methyl ester which can be used as an alternative fuel for diesel engine. During esterification stage heterogen catalyst was used and during transesterification stage the NaOH catalyst was used.

Research variables on esterification were catalyst concentration, reaction time, and methanol concentration, while on transesterification were NaOH concentration, temperature and methanol concentration. Parameter measured were the acid number and viscosity kinematics. The goal of the research was to obtain optimum process of esterification-transesterification on the production methyl ester (biodiesel) using response surface methods.

The results of response surface analysis at esterification showed the optimum process was at catalyst concentration of 3.1%, reaction time of 121 minutes, methanol concentration of 11.34%, and acid number of 3.42 mg KOH/g. The optimum process of transesterification stage was at NaOH concentration of 1.11%, temperature of 63 °C, methanol concentration of 11.5 %, acid number of 0.65 mg KOH/g and viscosity kinematics of 4.64 cSt.

Key word: Jatropha curcas.L, Biodiesel, Esterification-Transesterification, Response Surface Method

Yeti Widyawati. F 351040021. Disain Proses Dua Tahap Esterifikasi- Transesterifikasi (Estrans) Pada Pembuatan Metil Ester (Biodiesel) dari Minyak Jarak Pagar (*Jatropha curcas.L*). Di bawah bimbingan Endang Gumbira Said, Ani Suryani, dan Sudradjat.

Abstrak

Minyak jarak pagar (*Jatropha curcas L*) melalui proses dua tahap, esterifikasi- transesterifikasi akan menghasilkan metil ester yang dapat digunakan sebagai bahan bakar alternatif untuk mesin diesel. Pada tahap esterifikasi menggunakan katalis heterogen dan tahap transesterifikasi menggunakan katalis basa (NaOH).

Variabel penelitian tahap esterifikasi adalah konsentrasi katalis, waktu reaksi, dan konsentrasi metanol. Tahap Transesterifikasi adalah suhu dan waktu reaksi. Parameter yang diukur adalah bilangan asam dan kekentalan. Tujuan penelitian adalah untuk mendapatkan kondisi optimal proses esterifikasi- transesterifikasi pada pembuatan metil ester (biodiesel) menggunakan metode permukaan respon (*respon surface method*).

Dari hasil analisis permukaan respon tahap esterifikasi diketahui bahwa proses optimal terjadi pada konsentrasi katalis 3,1 %, waktu reaksi 121 menit, konsentrasi metanol 11,34 %, dan yang menghasilkan bilangan asam 3,42 mg KOH/g. Pada tahap transesterifikasi proses yang optimal terjadi pada suhu 63 °C, waktu reaksi 33 menit, bilangan asam 0,36 mg KOH/g, dan kekentalan 4,36 cSt.

Kata Kunci : Minyak Jarak Pagar, Biodiesel, Esterifikasi-transesterifikasi, Metoda Permukaan Respon

**DISAIN PROSES DUA TAHAP
ESTERIFIKASI - TRANSESTERIFIKASI (ESTRANS)
PADA PEMBUATAN METIL ESTER (BIODIESEL)
DARI MINYAK JARAK PAGAR (*Jatropha curcas.L*)**

Yeti Widyawati

Tesis

Sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Magister Sains
pada Program Studi Teknologi Industri Pertanian
Institut Peratanian Bogor

**SEKOLAH PASCASARJANA
INSTITUT PERTANIAN BOGOR
2007**

Judul Tesis : Disain Proses Dua Tahap Esterifikasi- Transesterifikasi (Estrans) Pada Pembuatan Metil Ester (Biodiesel) dari Minyak Jarak Pagar (*Jatropha curcas.L*)

Nama : Yeti Widyawati
Nomor Induk Mahasiswa : F 351040021

Disetujui,
Komisi Pembimbing

Prof. Dr. Ir. Endang Gumbira Sa'id, MA.Dev
Ketua

Dr. Ir. Ani Suryani, DEA
Anggota

Prof. (Riset) Dr. Ir R. Sudradjat, M.Sc
Anggota

Diketahui,

Ketua Program Studi
Teknologi Industri Pertanian

Dr. Ir. Irawadi Jamaran

Dekan Sekolah Pascasarjana



Prof. Dr. Ir. Khairil Anwar Notodiputro, M.S

Tanggal Ujian 22 Mei 2007

Tanggal Lulus 16 AUG 2007

PRAKATA

Puji syukur penulis ucapkan ke hadirat Allah SWT karena atas Rahmat dan karunia-Nya maka Tesis yang berjudul Disain Proses Dua Tahap Proses Esterifikasi-Transesterifikasi (Estrans) Pada Pembuatan Metil Ester (Biodiesel) dari Minyak Jarak Pagar (*Jatropha curcas.L*) dapat diselesaikan.

Selama menyelesaikan penelitian dan penulisan tesis ini penulis mendapat bantuan dari berbagai pihak, sehingga dalam kesempatan ini penulis mengucapkan terima kasih kepada para personalia dibawah ini :

1. Prof. Dr. Ir. Endang Gumbira Sa'id, MA.Dev., selaku Ketua Komisi Pembimbing atas bimbingan, saran, dan kritik yang diberikan demi kesempurnaan tesis ini.
2. Dr. Ir. Ani Suryani, DEA., selaku anggota Komisi Pembimbing atas bimbingan, saran, dan kritik yang diberikan demi kesempurnaan tesis.
3. Prof. (Riset). Dr. Ir. R Sudradjat MSc., selaku anggota Komisi Pembimbing atas bimbingan, saran, dan kritik yang diberikan demi kesempurnaan tesis ini selama penelitian di Balai Penelitian Hasil Hutan.
4. Dr. Ir. Irawadi Jamaran, selaku Ketua Program Studi Pascasarjana atas bimbingan, saran, dan kritik yang diberikan.
5. Ir. Darma Setiawan MSc., selaku Dekan Fakultas Teknologi Industri Universitas Jayabaya atas fasilitas yang diberikan.
6. Pak Dadang dan Ali, laboran di Balai Kehutanan atas bantuan yang diberikan.
7. Pak Nandang dan Ida, laboran di Universitas Jayabaya atas bantuan yang diberikan.
8. Suami dan anakku tercinta atas semua bantuan materi maupun spirituil, dan kasih sayangnya.

Semoga tesis ini bermanfaat bagi mahasiswa Teknologi Industri Pertanian khususnya dan masyarakat pada umumnya.

Jakarta, Maret 2007

Penulis

DAFTAR ISI

	Halaman
DAFTAR TABEL.....	xi
DAFTAR GAMBAR.....	xiii
DAFTAR LAMPIRAN.....	xv
PENDAHULUAN.....	1
Latar Belakang.....	1
Tujuan Penelitian.....	6
Ruang Lingkup.....	7
TINJAUAN PUSTAKA.....	8
Tanaman Jarak Pagar.....	8
Minyak Jarak Pagar.....	11
Pemurnian Minyak Jarak Pagar.....	12
Esterifikasi-Transesterifikasi.....	13
Biodiesel.....	18
Kualitas Biodiesel.....	19
Perbandingan Biodiesel dengan Petrodiesel.....	19
Reaksi Katalitik.....	20
Síntesis.....	27
Optimasi Proses.....	28
Metoda Permukaan Respon.....	30
METODA PENELITIAN.....	36
Waktu dan Tempat Penelitian.....	36
Alat dan Bahan.....	36
Disain Penelitian.....	36
Rancangan Percobaan.....	43
HASIL DAN PEMBAHASAN.....	50
Potensi minyak Jarak Pagar sebagai Biodiesel.....	50
Ekstraksi Minyak Biji Jarak Pagar.....	51
Karakterisasi Minyak Jarak Pagar.....	53

Pengaruh <i>Degumming</i> Minyak Jarak Pagar terhadap Metil Ester (Biodiesel) yang dihasilkan.....	58
Penggunaan Katalis Padat Pada Proses Esterifikasi.....	61
Pengaruh Konsentrasi Metanol Pada Proses Esterifikasi.....	64
Karakteristik Sifat fisiko kimia Proses Esterifikasi Minyak Jarak Pagar.....	66
Optimasi Konsentrasi Katalis, Suhu, dan Konsentrasi Metanol Proses Esterifikasi terhadap Bilangan Asam.....	68
Optimasi Suhu dan Waktu Reaksi Proses Transesterifikasi terhadap Bilangan Asam.....	74
Optimasi Suhu dan Waktu Reaksi Proses Transesterifikasi terhadap kekentalan.....	77
Karakteristik Sifat Fisiko Kimia Metil Ester dari Minyak Jarak Pagar.....	79
KESIMPULAN DAN SARAN.....	85
Kesimpulan.....	85
Saran.....	87
DAFTAR PUSTAKA.....	88
LAMPIRAN.....	93

DAFTAR TABEL

	Halaman
1. Komposisi biji jarak pagar.....	9
2. Karakteristik minyak jarak pagar.....	12
3. Teknologi produksi biodiesel.....	14
4. Rumusan standar biodiesel Indonesia.....	19
5. Perbandingan sifat biodiesel dan petrodiesel.....	20
6. Jenis-jenis bahan katalis.....	23
7. Keasaman dari katalis heterogen.....	24
8. Rancangan percobaan proses esterifikasi dengan disain percobaan 2^3	47
9. Rancangan percobaan proses transesterifikasi dengan desian percobaan 2^2	49
10. Data rendemen dan bilangan asam minyak jarak pagar terhadap biji tanpa tempurung biji.....	50
11. Pengaruh proses perlakuan pendahuluan biji jarak pagar terhadap bilangan asam, kadar air dan rendemen minyak.....	51
12. Kandungan asam lemak tidak jenuh yang ada dalam beberapa minyak nabati.....	54
13. Karakterisasi sifat fisis kimia minyak jarak pagar.....	55
14. Pengaruh proses <i>degumming</i> minyak jarak pagar.....	57
15. Pengaruh konsentrasi katalis heterogen pada proses esterifikasi.....	60
16. Pengaruh konsentrasi metanol terhadap bilangan asam dari metil ester (biodiesel) yang dihasilkan.....	65
17. Karakterisasi sifat fisiko kimia proses esterifikasi minyak jarak pagar.....	66
18. Optimasi proses esterifikasi pembuatan metil ester dari minyak jarak pagar	69
19. Optimasi proses transesterifikasi terhadap bilangan asam.....	74
20. Optimasi proses transesterifikasi terhadap kekentalan.....	77

21.	Karakterisasi sifat fisiko kimia metil ester dari minyak jarak pagar	80
22.	Uji T proses minyak jarak pagar <i>degumming</i> dan tanpa <i>degumming</i>	103
23.	Analisa keragaman proses minyak jarak pagar <i>degumming</i> dan tanpa <i>degumming</i>	105
24.	Analisa keragaman tipe katalis HCl.....	107
25.	Analisa keragaman tipe katalis Bentonit.....	108
26.	Analisa keragaman tipe katalis zeolit.....	109
27.	Analisa keragaman pengaruh konsentrasi metanol.....	112
28.	Estimasi parameter pengaruh konsentrasi metanol.....	112
29.	Analisa keragaman bilangan asam pada optimasi proses esterifikasi.....	113
30.	Analisa lack of fit bilangan asam pada optimasi proses esterifikasi.....	113
31.	Nilai estimasi, standar deviasi dan nilai t bilangan asam.....	113
32.	Hasil analisa keragaman bilangan asam akibat pengaruh konsentrasi zeolit, waktu reaksi, dan konsentrasi methanol.....	114
33.	Analisa keragaman bilangan pada optimasi proses transesterifikasi	116
34.	Analisa lack of fit bilangan asam pada optimasi proses transesterifikasi...	116
35.	Nilai estimasi, standar deviasi dan nilai t bilangan asam.....	116
36.	Hasil analisa keragaman bilangan asam akibat pengaruh konsentrasi zeolit, waktu reaksi, dan konsentrasi methanol.....	117
37.	Analisa keragaman kekentalan pada optimasi proses transesterifikasi	119
38.	Analisa lack of fit bilangan asam pada optimasi proses transesterifikasi...	119
39.	Nilai estimasi, standar deviasi dan nilai t bilangan asam.....	119
40.	Hasil analisa keragaman bilangan asam akibat pengaruh konsentrasi zeolit, waktu reaksi, dan konsentrasi methanol.....	120

DAFTAR GAMBAR

	Halaman
1. Bagan eksploitasi tanaman jarak pagar.....	10
2. Reaksi proses transesterifikasi dari trigliserida dengan metanol.....	17
3. Jalur reaksi katalitis.....	21
4. Struktur silika-alumina.....	25
5. Mekanisme reaksi katalitik.....	27
6. Tahapan penelitian.....	37
7. Diagram alir kegiatan penelitian.....	39
8. Bilangan asam pada beberapa perlakuan biji jarak pagar	52
9. Kadar air pada beberapa perlakuan biji jarak pagar	52
10. Rendemen minyak pada beberapa perlakuan biji jarak pagar.....	52
11. Kromatografi gas komposisi asam lemak minyak jarak pagar	55
12. Spektrum infra merah minyak jarak pagar.....	56
13. Bilangan asam dan kekentalan minyak jarak pagar yang telah mengalami proses <i>degumming</i> dan tanpa <i>degumming</i>	59
14. Pengaruh konsentrasi katalis HCl, Zeolit, Bentonit terhadap bilangan asam.....	62
15. Spektrum infra merah minyak jarak pagar yang telah mengalami proses esterifikasi minyak jarak pagar	67
16. Respon permukaan bilangan asam sebagai fungsi dari konsentrasi zeolit dan waktu reaksi proses esterifikasi minyak jarak pagar.....	70
17. Kontur respon bilangan asam sebagai fungsi dari konsentrasi zeolit dan waktu reaksi proses esterifikasi minyak jarak pagar.....	71
18. Respon permukaan bilangan asam sebagai fungsi dari konsentrasi zeolit dan rasio mol proses esterifikasi minyak jarak pagar.....	71
19. Kontur respon bilangan asam sebagai fungsi dari konsentrasi zeolit dan rasio mol proses esterifikasi minyak jarak pagar.....	72
20. Respon permukaan bilangan asam sebagai fungsi dari waktu reaksi dan rasio mol proses esterifikasi minyak jarak pagar.....	72

21. Kontur respon bilangan asam sebagai fungsi dari waktu reaksi dan rasio mol proses esterifikasi minyak jarak pagar.....	73
22. Respon permukaan bilangan asam sebagai fungsi dari suhu dan waktu reaksi proses transesterifikasi minyak jarak pagar.....	76
23. Kontur respon bilangan asam sebagai fungsi dari suhu dan waktu reaksi proses transesterifikasi minyak jarak pagar.....	76
24. Respon permukaan kekentalan sebagai fungsi dari suhu dan waktu reaksi proses transesterifikasi minyak jarak pagar.....	78
25. Kontur respon kekentalan sebagai fungsi dari suhu dan waktu reaksi proses transesterifikasi minyak jarak pagar.....	78
26. Spektrum sidik jari FTIR metil ester (biodiesel).....	84
27. Boxplot minyak jarak pagar tanpa degumming dan degumming.....	103
28. Hasil perbandingan varian respons bilangan asam 2 jenis perlakuan.....	105
29. Grafik normal probabilitas terhadap respon bilangan asam jenis katalis HCl	107
30. Grafik normal probabilitas terhadap respon bilangan asam jenis katalis Bentonit	109
31. Grafik normal probabilitas terhadap respon bilangan asam jenis katalis zeolit	110
32. Diagram pencar konsentrasi metanol versus bilangan asam.....	111

DAFTAR LAMPIRAN

	Halaman
1. Prosedur analisa karakterisasi sifat fisiko kimia minyak jarak pagar, dan proses esterifikasi-transesterifikasi.....	91
2. Analisa karakterisasi sifat fisiko kimia metil ester (biodiesel).....	95
3. Hasil analisa sifat fisiko kimia minyak jarak pagar.....	98
4. Hasil analisa sifat fisiko kimia proses esterifikasi minyak jarak pagar	99
5. Hasil analisa sifat fisiko kimia metil ester (Biodiesel).....	100
6. Pengolahan data statistik minyak jarak pagar <i>degumming</i> dan tanpa <i>degumming</i>	101
7. Pengolahan data statistik proses esterifikasi minyak jarak pagar dengan katalis padat.....	105
8. Pengolahan data statistika pengaruh konsentrasi metanol terhadap bilangan asam.....	111
9. Pengolahan data statistik optimasi proses esterifikasi terhadap bilangan asam.....	114
10. Pengolahan data statistik optimasi proses transesterifikasi terhadap bilangan Asam.....	117
11. Pengolahan data statistik optimasi proses transesterifikasi terhadap kekentalan	120

PENDAHULUAN

Latar Belakang

Konsumsi bahan bakar minyak (BBM) secara nasional mengalami peningkatan dari tahun ke tahun. Di sisi lain ketersediaan bahan bakar minyak bumi dalam negeri semakin hari semakin terbatas. Kebutuhan atau konsumsi minyak solar nasional adalah 23 milyar liter per tahun. Sekitar 15,5 milyar liter dari kebutuhan tersebut dipenuhi oleh kilang dalam negeri dan sisanya dipenuhi melalui impor (Soerawidjaja *et al.*, 2005). Walaupun produksi dari segi jumlah minyak mentah, Indonesia sanggup untuk memenuhi kebutuhan dalam negeri, impor minyak solar harus dilakukan karena kapasitas kilang minyak yang tersedia tidak mencukupi untuk memenuhi seluruh permintaan solar dalam negeri. Di masa mendatang, kebutuhan akan minyak solar dipastikan terus meningkat seiring dengan pertumbuhan penduduk dan volume kegiatan ekonomi.

Pada tahun 2006 kebutuhan minyak solar diperkirakan mencapai sekitar 30 milyar liter (Soerawidjaja *et al.*, 2005). Menurut *Center for Energy Information* (CEI, 2002) konsumsi minyak solar mencapai 27 milyar liter pada tahun 2005 dan diperkirakan meningkat menjadi 34,7 milyar liter pada tahun 2010 untuk skenario *business as usual*. Artinya tidak ada perubahan dalam tren yang sedang berlangsung sekarang ini. Peningkatan laju konsumsi bahan bakar minyak (BBM) tersebut diikuti juga dengan menurunnya kemampuan produksi minyak bumi dalam negeri secara alami. Sebagai gambaran, cadangan minyak bumi di laut utara diperkirakan akan habis pada tahun 2010 (Syah, 2006).

Ketergantungan minyak bumi sebagai bahan bakar dampaknya sangat dirasakan Pemerintah Republik Indonesia, sehingga Pemerintah Republik Indonesia mengeluarkan Instruksi Presiden No.10 tahun 2005 mengenai penghematan penggunaan energi, Instruksi Presiden No 1 tahun 2006 mengenai penyediaan dan pemanfaatan bahan bakar nabati (*biofuel*) dan Peraturan Presiden No.5 tahun 2006 mengenai Kebijakan Energi Nasional.

Mengingat tingkat urgensinya, maka perlu diambil langkah-langkah atau upaya pengembangan bahan bakar cair alternatif yang dapat berkontribusi pada pemenuhan kebutuhan minyak solar Indonesia. Salah satu jenis bahan bakar cair

alternatif yang dipandang berpotensi besar untuk dikembangkan di Indonesia adalah biodiesel. Apabila upaya akan pemanfaatan dan pengembangan biodiesel tersebut dapat diwujudkan maka diperoleh sejumlah manfaat nasional diantaranya pengurangan beban impor minyak solar, jaminan ketersediaan bahan bakar, penyediaan lapangan kerja, dan kontribusi pada perbaikan kualitas lingkungan karena biodiesel adalah sumber energi terbarukan dan beberapa emisinya dikenal lebih ramah lingkungan dibanding minyak solar (Soerawidjaja *et al.*, 2005).

Biodiesel adalah bahan bakar cair alternatif yang diformulasikan khusus untuk mesin diesel yang terbuat dari minyak nabati (*bio-oil*). Pada dasarnya biodiesel adalah senyawa ester metil atau ester etil dan asam-asam lemak yang dihasilkan dari reaksi antara minyak nabati dengan metanol atau etanol. Minyak nabati sebagai sumber bahan baku biodiesel dapat berupa minyak sawit, minyak kedele, minyak kelapa, minyak kacang tanah, minyak *rapeseed* dan minyak jarak pagar. Minyak jarak pagar adalah minyak yang diekstrak dari biji jarak pagar.

Beberapa negara Eropa dan Amerika Serikat telah mengembangkan dan menggunakan bahan bakar dari minyak tumbuhan yang telah dikonversi menjadi bentuk metil ester asam lemak, yang disebut biodiesel. Negara-negara Eropa umumnya menggunakan biodiesel yang terbuat dari minyak *rapeseed*, sedangkan Amerika Serikat menggunakan biodiesel berbahan baku minyak kedelai. Sebagai penghasil minyak sawit terbesar dunia, Malaysia dan Indonesia juga telah mengembangkan produk biodiesel dari minyak sawit (www.geocities.com). Biodiesel mempunyai berbagai kelebihan antara lain adalah tidak diperlukan modifikasi mesin, memiliki *cetane number* tinggi, ramah lingkungan, memiliki daya pelumas yang tinggi, aman dan tidak beracun (Sudradjat *et al.*, 2003).

Penelitian-penelitian pengembangan produk biodiesel telah dilakukan sejak tahun 1980-an. Berbagai hasil pertanian dari sekitar enam puluh tanaman yang mengandung minyak merupakan sumber biodiesel, seperti minyak sawit dan minyak jarak pagar juga dimanfaatkan sebagai biodiesel. Minyak sawit tidak terlalu diandalkan karena selama ini masih banyak industri pangan yang membutuhkan minyak tersebut. Oleh karena itu tanaman jarak pagar merupakan alternatif paling potensial untuk dikembangkan menjadi biodiesel.

Tanaman jarak termasuk dalam famili *Euphorbiaceae* dengan ciri tumbuhan dapat tumbuh dengan cepat, kuat serta tahan terhadap musim panas (Guibitz, 1999), dan merupakan tanaman yang hidup di daerah tropik maupun subtropik. Di Indonesia terdapat berbagai jenis tanaman jarak antara lain jarak kepyar (*Ricinus cummunis*), jarak bali (*Jatropha podagrica*), jarak ulung (*Jatropha gossypifoli. L*) dan jarak pagar (*Jatropha curcas. L*). Diantara jenis tanaman jarak yang memiliki potensi sebagai penghasil minyak bakar (*biofuel*) adalah jarak pagar. Pemilihan tanaman jarak pagar sebagai bahan baku pada pembuatan biodiesel adalah karena tingginya kandungan minyak, dan minyak yang dihasilkan tidak dapat dikonsumsi oleh manusia sehingga tidak mengalami persaingan dengan minyak untuk pangan.

Minyak jarak pagar didalam penggunaannya sebagai bahan bakar pada mesin diesel masih menemui berbagai kesulitan. Hal ini karena mesin diesel dalam pengoperasiannya mensyaratkan beberapa kriteria penting terhadap bahan bakarnya. Pemanfaatan bahan bakar yang tidak sesuai akan menimbulkan turunya kinerja mesin diesel. Hal ini disebabkan oleh sifat minyak jarak pagar yang berkaitan dengan kekentalan yang cukup besar. Oleh karena itu dilakukan disain proses dua tahap yaitu esterifikasi-transesterifikasi (*estrans*) terhadap minyak jarak pagar.

Biodiesel secara konvensional diproduksi melalui transesterifikasi minyak menggunakan alkohol rantai pendek dengan katalis homogen. Perlakuan pendahuluan terhadap minyak yang mengandung asam lemak tinggi adalah proses esterifikasi dengan metanol dan katalis asam, sehingga diperoleh minyak dengan asam lemak bebas kurang dari 0,5 % b/b sebelum dilakukan proses transesterifikasi basa (Ozgul dan Turkay, 2002). Reaksi esterifikasi dipengaruhi oleh jumlah pereaksi metanol, asam lemak bebas, waktu reaksi, suhu, konsentrasi katalis dan kandungan air dalam minyak. Suhu 65 °C memberikan hasil metil ester yang memadai (Ozgul dan Turkay, 2002). Esterifikasi dilakukan dengan menggunakan katalis asam kuat seperti asam sulfat dan asam pospat untuk mengkatalisa asam lemak bebas. Reaksi ini tidak menghasilkan sabun karena tidak menggunakan katalis basa. Reaksi perubahan asam lemak bebas ke alkohol ester lebih cepat selama satu jam pada suhu 60 °C. Suhu reaksi 130 °C lebih cepat

namun masih memerlukan waktu 30-45 menit . Terdapat masalah terhadap penggunaan katalis asam yaitu terdapat produksi air dari proses produksi (Gerpen *et al.*, 2004). Air yang dihasilkan dalam proses esterifikasi akan menghambat proses sehingga laju esterifikasi berkurang seiring dengan waktu esterifikasi, proses pemisahan sulit dalam skala besar dan katalisator tidak dapat diregenerasi (Haas *et al.*, 2003).

Pemilihan katalis atau pengembangan katalis perlu pertimbangan untuk mendapatkan efektivitas dalam penggunaannya. Beberapa pertimbangan dalam pemilihan katalis adalah [1] Umur panjang, sehingga menghemat pembelian katalis baru. [2] Harga katalisator murah, sehingga menghemat investasi. [3] Mudah atau tidaknya diregenerasi, jika tidak merusak aktivitas dapat menghemat pembelian katalis baru. [4] Tahan terhadap racun, sehingga umur katalis panjang (Richardson, 1989).

Metil ester untuk biodiesel dibuat menggunakan katalis asam, seperti asam-asam mineral misalnya asam sulfat dan asam hidroklorida. Dalam pengembangannya katalis asam dapat digantikan dengan katalis asam padat seperti zeolit, bentonit, kaolin, dan lain-lain. Keuntungan menggunakan katalis asam padat adalah dapat di-*recovery* dan di-*recycle*.

Pada penelitian ini telah dilakukan proses dua tahap esterifikasi-transesterifikasi produksi metil ester untuk biodiesel dari minyak jarak pagar. Pada proses esterifikasi digunakan katalis heterogen (zeolit, bentonit, dan kaolin) sebagai pengganti katalis homogen (asam hidroklorida dan asam sulfat). Pada tahap transesterifikasi digunakan katalis natrium hidroksida.

Tujuan Penelitian

Tujuan penelitian adalah sebagai berikut :

1. Mendapatkan informasi mengenai pengaruh perlakuan pendahuluan pemanasan biji jarak pagar terhadap bilangan asam, kadar air dan rendemen minyak jarak pagar yang dihasilkan.
2. Mendapatkan informasi mengenai pengaruh jenis katalis heterogen (zeolit, bentonit dan kaolin) pada proses esterifikasi minyak jarak pagar terhadap penurunan bilangan asam.

3. Mendapatkan konsentrasi katalis heterogen (zeolit), waktu reaksi dan konsentrasi metanol yang optimal pada metil ester hasil proses esterifikasi minyak jarak pagar menggunakan katalis heterogen terhadap bilangan asam dengan teknik optimasi *Response Surface Method* (RSM).
4. Mendapatkan konsentrasi katalis natrium hidroksida (NaOH), suhu dan konsentrasi metanol yang optimal pada metil ester hasil proses transesterifikasi minyak jarak pagar terhadap bilangan asam dan kekentalan dengan teknik optimasi *Response Surface Method* (RSM).
5. Mendapatkan informasi mengenai karakteristik metil ester untuk biodiesel yang dihasilkan pada kondisi optimal proses produksinya.

Ruang Lingkup

Untuk mendapatkan hasil yang jelas dan terarah, maka ruang lingkup pada penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. Perlakuan pendahuluan pemanasan terhadap biji jarak pagar (pengovenan selama satu jam pada suhu 100-110 °C, pengukusan selama satu jam pada suhu 100-110 °C, dan tanpa perlakuan pendahuluan).
2. Pengempaan minyak biji jarak pagar menggunakan kempa hidrolik manual (Tekanan/P=20 ton).
3. Karakterisasi sifat fisiko kimia minyak jarak pagar (*curcas oil*).
4. Proses pemurnian minyak jarak pagar dengan cara *degumming*.
5. Pemilihan jenis katalis heterogen (zeolit, bentonit dan kaolin) pada proses esterifikasi minyak jarak pagar.
6. Optimasi proses esterifikasi minyak jarak pagar dengan variasi konsentrasi katalis zeolit, waktu reaksi, dan konsentrasi metanol untuk menentukan bilangan asam.
7. Optimasi proses transesterifikasi minyak jarak pagar dengan variasi konsentrasi katalis natrium hidroksida, suhu reaksi dan konsentrasi metanol untuk menentukan bilangan asam dan kekentalan.
8. Karakterisasi sifat fisiko kimia metil ester (biodiesel) yang dihasilkan.

TINJAUAN PUSTAKA

Tanaman Jarak Pagar

Tanaman jarak pagar termasuk dalam famili *Euphorbiaceae* dengan ciri tumbuhan dapat tumbuh dengan cepat, kuat serta tahan terhadap musim panas (Guibitz, 1999), dan merupakan tanaman yang hidup di daerah tropik maupun subtropik. Di Indonesia terdapat berbagai jenis tanaman jarak antara lain jarak kepyar (*Ricinus cummunis*), jarak bali (*Jatropha podagrica*), jarak ulung (*Jatropha gossypifoli. L*) dan jarak pagar (*Jatropha curcas. L*). Tanaman jarak pagar tumbuh cepat, kuat dan tahan terhadap panas, lahan tandus dan berpasir (www.fao.org).

Tanaman jarak pagar dapat tumbuh baik pada daerah dengan ketinggian 500 m suhu 20-28 °C dengan curah hujan 300 – 1000 mm atau lebih per tahun. Jarak tanam yang baik adalah 2x2 meter, 2,5x2,5 meter atau 3x3 meter untuk kerapatan tanaman 2500, 1600 atau 1.111 per hektar. Tanaman dewasa dapat di panen setiap tiga sampai empat buah dengan hasil 2-3 ton biji per hektar (www.buy.somali.com). Tanaman jarak pagar relatif tahan kekeringan, dapat beradaptasi secara luas mulai 7 – 1.600 m dari permukaan laut (terbaik < 500 m dpl), suhu 11 – 38°C, curah hujan 300 – 2.380 mm (terbaik 800 – 1.300 mm) per tahun. Jarak pagar dapat tumbuh pada semua jenis tanah, bahkan pada lahan-lahan marginal yang miskin hara atau lahan kritis, menghendaki *drainase* atau aerasi tanah yang baik (Padua *et al.*, 1999).

Meskipun daya tahan hidup tanaman jarak pagar sangat besar terhadap iklim dan jenis tanah, tetapi produktivitas sangat bervariasi dari tanah yang marginal sampai tanah yang subur. Menurut Jones dan Miller (1992) menyebutkan produksi biji berkisar 0,4 – 12 ton/ha/th setelah lima tahun. Angka yang realistis untuk Indonesia adalah sekitar 4 – 5 ton/ha/th, sesuai dengan angka dari Nikaragua yang dewasa ini telah berhasil mengembangkan tanaman tersebut secara komersial. (www.creitb.or.id)

Tanaman jarak pagar (*Jatropha curcas. L*) sejak lama dikenal sebagai tanaman konservasi karena sifatnya yang sangat toleran terhadap jenis tanah dan iklim. Tanaman tersebut sangat cepat tumbuh dan struktur akarnya mampu menahan erosi, terutama apabila ditanam dengan jarak yang sangat rapat (0,25 –

0,30 meter). Apabila ditanam dengan jarak tanam lebih lebar yaitu 2 x 3 meter dapat digunakan untuk produksi biji. Pada jarak yang lebih lebar lagi (4x5 meter), akan dihasilkan pohon dengan kayu yang baik untuk pembuatan pulp dan papan serat. Tanaman tersebut terutama memberikan nilai ekonomis, karena bijinya menghasilkan minyak sebagai bahan baku pembuatan biodiesel (Heyne, 1987). Selain itu, hampir seluruh bagian tanaman dari tanaman jarak pagar dapat dimanfaatkan ; kayu dan dahan untuk bahan bakar, tempurung biji untuk arang aktif, getah dan daun untuk biopestisida, kayu tua untuk pulp kertas, papan serat, serat kulit buah untuk kompos. Selain itu, dari limbah proses pembuatan biodiesel akan dihasilkan bungkil untuk pakan ternak, biopestisida, dan gliserol untuk bahan kimia dan kosmetika. Pada areal tanaman yang luas, produksi nektarnya dapat diekplorasi untuk produksi lebah madu. Dampaknya pada industri hilir yaitu memicu tumbuhnya industri rakyat seperti sabun cuci, pupuk, biopestisida, gliserin, bubur kertas, papan serat dan lain-lain (Sudradjat, 2003).

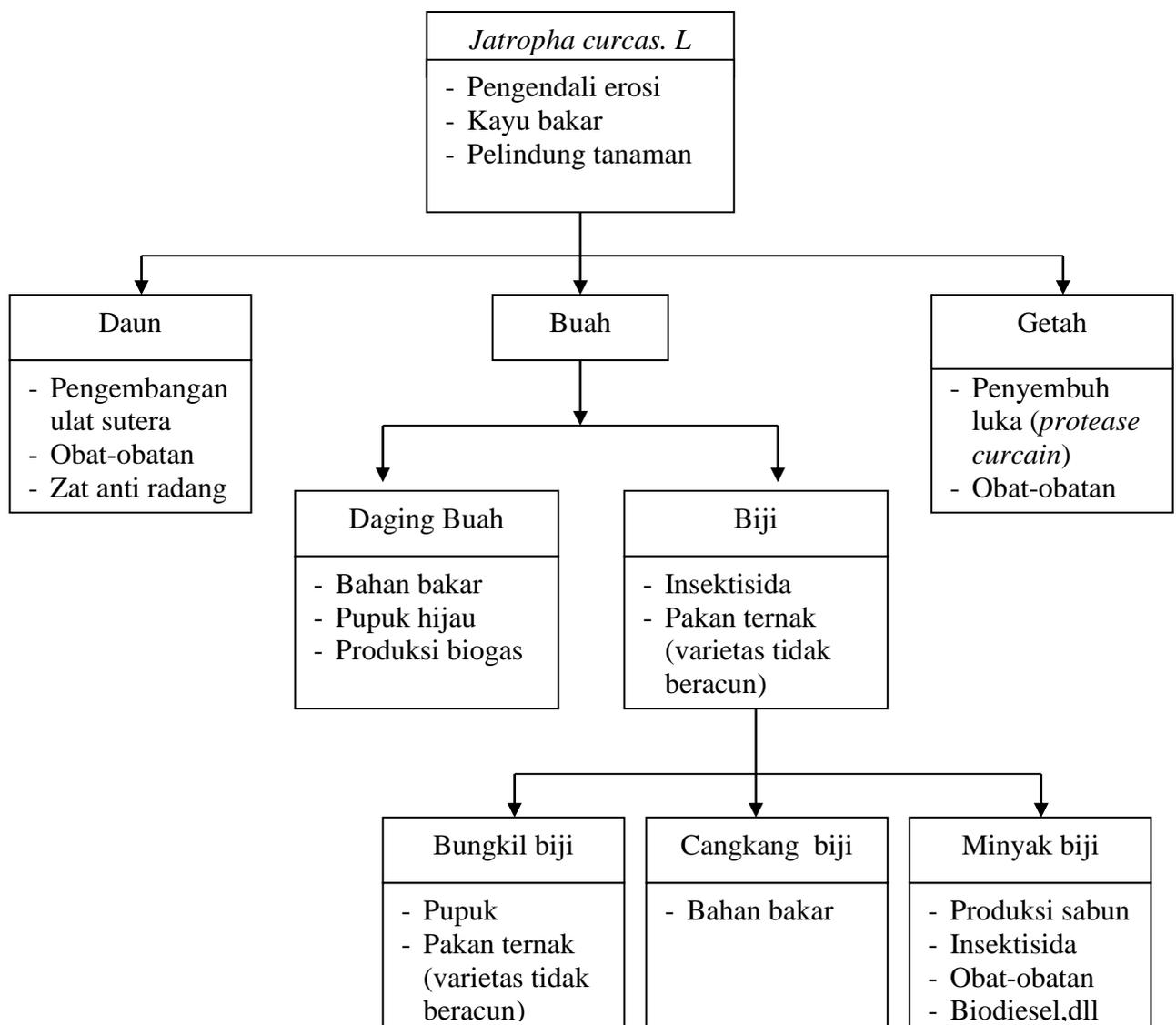
Biji jarak pagar mengandung berbagai senyawa kimia seperti sukrosa, rafinosa, stakiosa, glukosa, fruktosa, galaktosa, protein, minyak (50-60 %), *toxal burning curcin* yang berbahaya, asam oleat dan linoleat dalam jumlah besar (Duke dan Atchley, 1986). Biji jarak pagar terdiri dari 58-65 persen daging biji yang banyak mengandung minyak dan 35-42 persen tempurung biji yang banyak mengandung karbon. Kandungan minyak dalam biji adalah 35-40 persen dan dalam kernel 50-60 persen. Minyak mengandung 21 persen asam lemak jenuh dan 79 persen asam lemak tidak jenuh (Reyadh, 1995). Komposisi biji jarak pagar dapat dilihat pada Tabel 1 .

Tabel 1. Komposisi biji jarak pagar.

Kandungan	Komponen (%)
Kadar air	6.20
Protein	18.00
Lemak	38.00
karbohidrat	17.00
Serat	15.50
Abu	5.30

Sumber : Duke dan Atchley (1986)

Tanaman jarak pagar dapat digolongkan ke dalam tanaman kehidupan, karena hampir seluruh bagian tanamannya bermanfaat untuk digunakan secara langsung atau diolah lebih lanjut menjadi produk yang bernilai tinggi. Produk samping baik yang berasal dari hutan/kebun atau limbah dari proses pembuatan biodiesel, harus diperhitungkan sebagai komponen pendapatan. Apabila tidak dimanfaatkan akan menjadi sumber polusi yang akan menjadi beban biaya produksi (Sudradjat *et al*, 2004). Secara umum potensi dan pemanfaatan tanaman jarak pagar (*Jatropha curcas. L*) dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Bagan eksploitasi tanaman jarak pagar (Guibitz, 1999)

Minyak Jarak Pagar

Minyak dan lemak merupakan campuran dari ester-ester asam lemak dan gliserol membentuk gliserida. Ester-ester tersebut disebut trigliserida. Minyak dan lemak yang diperoleh dari berbagai sumber mempunyai sifat fisik dan kimia yang berbeda satu sama lainnya. Hal ini dikarenakan perbedaan jumlah dan jenis ester penyusunnya (Ketaren, 1986).

Minyak dan lemak tidak berbeda dalam bentuk umum trigliserida dan hanya berbeda dalam bentuk dan wujudnya. Trigliserida dapat berwujud padat dan cair, tergantung dari komposisi atau ester asam lemak yang menyusunnya. Berbentuk cair jika mengandung sejumlah asam lemak tidak jenuh seperti oleat, linoleat, linoleat yang mempunyai titik cair yang rendah dan berbentuk padat jika mengandung sejumlah asam lemak jenuh seperti asam palmitat dan stearat yang memiliki titik cair yang tinggi. Reaktivitas kimia dari trigliserida dicerminkan oleh reaktivitas ikatan ester dan derajat ketidakjenuhan dari rantai karbon (Ketaren, 1986).

Minyak jarak pagar (*curcas oil*) diperoleh dari proses pengempaan atau dengan cara ekstraksi menggunakan pelarut atau kombinasi dari keduanya. Pengempaan pada minyak biasanya dilakukan dengan kempa hidrolik pada suhu rendah. Pengempaan pada suhu rendah dapat mengeluarkan 23-35 persen minyak dalam biji (Kirk dan Othmer, 1982). Pengempaan yang memuaskan adalah dengan cara pengempaan panas (*hot press*) menggunakan mesin kempa hidrolik yang dapat mengeluarkan 75-80 persen minyak yang di kandung oleh biji jarak dan bungkilnya mengandung minyak kira-kira 12 persen (Qibtiah, 1988).

Minyak jarak pagar mengandung racun (*ester forbol*) yang membuat minyak ini tidak dapat digunakan sebagai minyak makan (Sudradjat *et.al.*, 2003). Salah satu cara yang dapat dilakukan untuk memperoleh minyak jarak pagar adalah dengan ekstraksi biji jarak pagar. Untuk menghambat kerja enzim yang dapat menghidrolisis minyak membentuk asam lemak bebas, maka sebelum diekstraksi biji jarak pagar dilakukan pemanasan terlebih dahulu. Pemanasan biji jarak pagar dilakukan dengan cara pengovenan atau pengukusan terlebih dahulu.

Minyak jarak pagar hasil ekstraksi dianalisis sifat fisiko-kimianya, seperti kekentalan, kandungan asam lemak bebas, kadar air, komposisi asam lemak bebas, kadar air, bilangan penyabunan dan bilangan iod. Hasil analisis sifat fisiko-kimia minyak jarak pagar dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Karakteristik minyak jarak pagar

Parameter	Minyak Jarak Pagar	Metode
Sifat Fisik		
Warna	Kuning	
Densitas (g/cm ³)	0,9157	ASTM D-1298
Flash Point (°C)	270	ASTM D-92
Pour Point (°C)	0	ASTM D-97
Viskositas 40°C (cSt)	34,17	ASTM D-445
Viskositas 100°C (cSt)	7,95	ASTM D-445
Viskositas Indeks	217	ASTM D-2270
Bilangan asam mg KOH/gr	8,81	ASTM D-974-97
Indeks bias 25 °C	1,4655	ASTM D-
Bilangan penyabunan mg KOH/gr	96,7	
Kadar air %	0,07	ASTM D-4377
Bilangan Iod gr/ 100 gr	90,40	DIN 53241
Sifat Komposisi Kimia		
Asam Laurat	0,061	Gas-Chromatography
Asam Miristat	0,112	
Asam Palmitat	16,867	
Asam Stearat	0,132	
Asam Oleat	47,929	
Asam Linoleat	34,419	
Asam Linolenat	0,081	

Sumber : Widyawati (2006)

Karakteristik minyak jarak pagar (*curcas oil*) meliputi rendemen minyak dari bobot daging buah, sifat fisiko kimia dan komposisi asam lemak. Rendemen

minyak tergolong tinggi, asam lemak bebas didominasi oleh asam oleat (18 : 1), bilangan iod cukup tinggi menunjukkan minyak mudah tengik (asam), bilangan penyabunan cukup tinggi menunjukkan diperlukan metanol cukup besar untuk mengkonversi menjadi metil ester.

Pemurnian Minyak Jarak Pagar

Tujuan utama proses pemurnian minyak adalah untuk menghilangkan rasa dan bau yang tidak enak, mencegah timbulnya warna yang tidak menarik, serta memperpanjang masa simpan minyak sebelum digunakan. Pada proses pembuatan biodiesel dari minyak jarak pagar, minyak perlu dimurnikan terlebih dahulu untuk menghilangkan senyawa pengotor yang masih terkandung di dalam minyak jarak pagar kasar. Senyawa pengotor yang masih terkandung di dalam minyak jarak pagar dapat menyebabkan rendahnya kualitas biodiesel yang dihasilkan sehingga mesin diesel tidak dapat beroperasi dengan baik.

Senyawa pengotor yang terkandung di dalam minyak jarak pagar adalah gum (getah atau lendir yang terdiri dari fosfatida, protein, residu, karbohidrat, air, dan resin), asam lemak bebas, dan senyawa pengotor lainnya. Sebagai contoh gum pada minyak jarak pagar dapat meningkatkan kekentalan biodiesel, sedangkan asam lemak bebas yang terkandung di dalam biodiesel akan menyebabkan korosif dan dapat menimbulkan kerak pada injektor mesin diesel.

Pada prinsipnya proses *degumming* ini adalah proses pembentukan *flok-flok* dari zat terlarut serta terkoagulasinya zat-zat yang bersifat koloidal. Cara-cara yang dilakukan dalam proses *degumming* antara lain sebagai berikut [1] *Degumming dengan pemanasan*, [2] *Degumming dengan alkali*, [3] *Degumming dengan menggunakan asam*, [4] *Degumming dengan proses hidrasi*, dan [5] *Degumming dengan reagen khusus*.

Proses *degumming* atau pemurnian minyak jarak pagar yang digunakan pada proses ini adalah *degumming* dengan menggunakan asam dan pemanasan. Proses *degumming* ini dilakukan dengan cara penambahan asam fosfat kedalam minyak jarak pagar, lalu dipanaskan sehingga akan membentuk senyawa fosfolipid yang mudah terpisah dari minyak. Kemudian dilakukan proses pemusingan (sentrifusi) (Ketaren, 1986).

Esterifikasi-Transesterifikasi

Esterifikasi merupakan reaksi antara asam lemak dengan alkohol menghasilkan ester, sedangkan transesterifikasi adalah reaksi ester untuk menghasilkan ester baru yang mengalami pertukaran posisi asam lemak (Sontag, 1982). Teknologi produksi biodiesel yang berkembang saat ini dapat dikelompokkan menjadi tiga yaitu proses enzimatik, proses menggunakan katalis dan proses tanpa katalis. Proses produksi biodiesel adalah proses satu tahap (transesterifikasi) yang digunakan untuk produksi biodiesel di Lurgi Jerman. Proses produksi biodiesel di beberapa perusahaan disajikan pada Tabel 3.

Tabel 3. Teknologi produksi biodiesel

Perusahaan	Kondisi Proses			Model Operasi
	Tekanan (atm)	Suhu ($^{\circ}$ C)	Katalis	
Comprimo/Vogel & Noot	1	30	KOH	Batch
Idaho University	1	30	KOH	Batch
Conemann/Cold & Hann	1	30	Organik	Batch
Lurgi	1	60-70	NaOH	Kontinyu
IFP/Sofiprotect	1	60-70	Alkali	Kontinyu
Gratech	1	50-130	Alkali/acid	Batch
Desmet	50	200	Non alkali	Kontinyu
Punjab University	1	56-60	NaOH	Batch

Sumber : Lele (2005)

Alkoholisis lemak menggunakan alkohol rantai pendek seperti metanol atau etanol dapat dikatalisis menggunakan katalis asam maupun katalis basa, namun katalis basa banyak digunakan karena reaksinya sangat cepat, sempurna dan dapat dilakukan pada suhu yang rendah (Sontag, 1982). Transmetilasi berkatalis basa berlangsung antara metanol dan trigliserida melalui pembentukan berturut-turut digliserida dan monogliserida yang menghasilkan metil ester pada setiap tahapnya (Mao *et al.*, 2004). Laju konversi monogliserida menjadi metil ester lebih cepat dari pada digliserida dan trigliserida (Darnoko dan Cheryan, 2000) karena menurut Mao *et al.* (2004) monogliserida lebih mudah larut dalam fase polar (gliserol) dimana katalis berada.

Reaksi metanolisis mempunyai syarat yaitu minyak harus bersih, tanpa air dan netral. Kegagalan reaksi akan menghasilkan sabun yang mengurangi kebasaaan katalis dan membentuk lapisan gel yang dapat mempersulit pemisahan dan pengendapan gliserol (Canaki dan Gerpen, 2001). Kandungan asam lemak bebas dan air yang lebih dari 0,3% dapat menurunkan rendemen transesterifikasi minyak (Freedman *et al.*, 1984). Menurut Lee *et al.*, (2002) rendemen transesterifikasi dapat ditingkatkan dari 25 % menjadi 96 % dengan memurnikan minyak jelantah dari 10% asam lemak bebas menjadi 0,23 % dan 0,2 % air menjadi 0,02 %. Menurut Goff *et al* (2004) minyak dengan kadar air kurang dari 0,1 % dapat menghasilkan metil ester lebih dari 90 %.

Transesterifikasi minyak menjadi metil ester dilakukan baik dengan satu atau dua tahap proses, tergantung pada mutu awal minyak. Minyak yang mengandung asam lemak bebas tinggi dapat dengan efisien dikonversi menjadi esternya melalui beberapa tahap reaksi yang melibatkan katalis asam untuk mengesterifikasi asam lemak bebas yang dilanjutkan dengan transesterifikasi berkatalis basa yang mengkonversi sisa trigliserida (Canaki dan Van gerpen, 2001). Jika minyak mengandung asam lemak bebas yang rendah, transesterifikasi dapat dilakukan dengan satu tahap. Proses transesterifikasi secara normal dilakukan pada suhu 100 °C atau kurang (Gervacio 1996 dalam Ambarita 2002).

Katalis asam selain mengesterifikasi asam lemak bebas juga mengkonversi trigliserida menjadi metil esternya. Meskipun demikian kecepatan lebih rendah dibandingkan dengan transesterifikasi yang menggunakan katalis basa (Freedman *et al.*, 1984). Reaksi esterifikasi dipengaruhi oleh beberapa faktor diantaranya adalah jumlah pereaksi metanol dan asam lemak bebas, waktu reaksi, suhu, konsentrasi katalis, dan kandungan air pada minyak (Ozgul dan Turkay, 2002). Semakin tinggi jumlah metanol yang digunakan dan kandungan asam lemak bebas pada minyak maka semakin tinggi rendemen metil ester serta semakin kecil kandungan asam lemak bebas di akhir reaksi. Menurut Goff *et al.* (2004) minyak dengan kadar air kurang dari 0,1 % dapat menghasilkan metil ester lebih dari 90 %. Ozgul dan Turkay (2002) juga menyatakan bahwa semakin lama waktu reaksi maka rendemen metil ester yang didapat besar. Suhu 65 °C sudah memberi rendemen metil ester yang memadai. Tetapi jumlah katalis berlebihan tidak meningkatkan dengan nyata rendemen metil ester. Haas *et al.*

(2003) menambahkan bahwa air yang dihasilkan selama proses esterifikasi menghambat reaksi esterifikasi lebih lanjut.

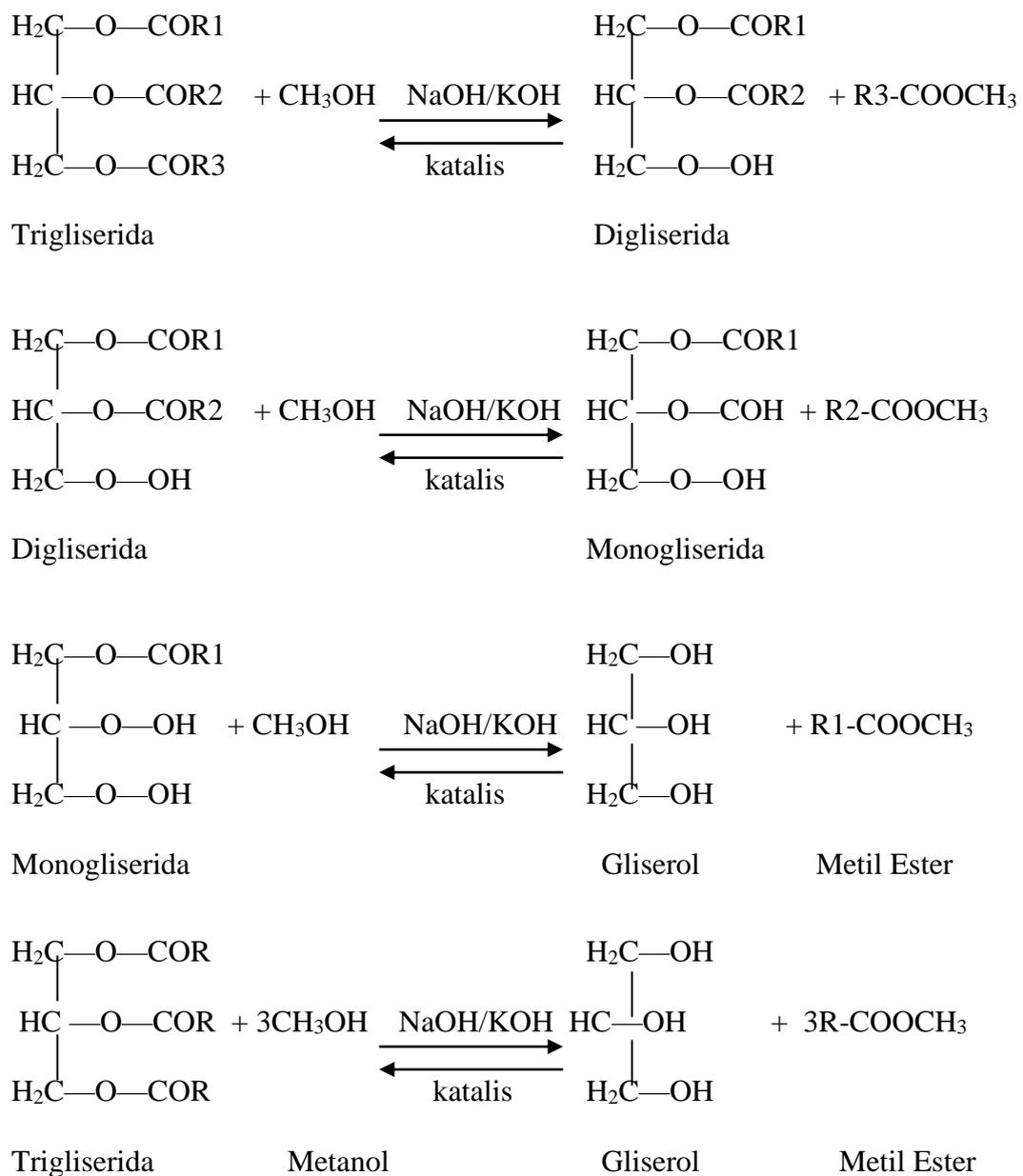
Reaksi transesterifikasi dipengaruhi oleh faktor internal dan eksternal. Faktor internal adalah kondisi minyak itu sendiri misalnya kandungan air, kandungan asam lemak bebas, dan kandungan zat terlarut maupun tidak terlarut yang dapat mempengaruhi reaksi. Faktor eksternal adalah kondisi yang bukan berasal dari minyak dan dapat mempengaruhi reaksi. Faktor eksternal diantaranya adalah suhu, waktu, kecepatan pengadukan, jenis dan konsentrasi katalis dan jumlah rasio molar metanol terhadap minyak.

Jumlah alkohol yang dianjurkan sekitar 1,6 kali jumlah yang dibutuhkan secara teoritis. Bahkan dapat dikurangi sampai 1,2 kali jika dihasilkan dalam tiga tahap. Jumlah alkohol yang lebih dari 1,75 kali jumlah teoritis tidak mempercepat reaksi bahkan mempersulit pemisahan gliserol selanjutnya (Sontag, 1982). Proses transesterifikasi dapat dilakukan secara curah (*batch*) atau sinambung (*continue*) pada suhu 50-70 °C (Darnoko *et al.*, 2001). Metilasi *palm oil* mencapai kesetimbangan setelah 60 menit reaksi pada suhu 50 °C (Darnoko dan Cheryan, 2000).

Transesterifikasi minyak kedele dengan jumlah metanol 6:1 (20% v/v) dan 2% bobot NaOH terhadap minyak dalam waktu 3 menit menghasilkan metil ester yang memenuhi standar biodiesel (Mao *et al.*, 2004). Tetapi menurut Freedman *et al.* (1984), katalis NaOH yang dapat dipakai adalah 10% bobot minyak atau kurang dan rasio molar terhadap minyak adalah 6:1. Tidak ada peningkatan rendemen yang signifikan jika kedua variabel tersebut ditingkatkan. Reaksi tersebut menghasilkan 95 % metil ester dalam waktu 1 jam pada suhu 65 °C.

Rendemen transesterifikasi dapat diperbaiki dengan penggunaan katalis basa yang dilebihkan untuk minyak mengandung asam lemak bebas tinggi. Karena asam lemak bebas yang tidak teresterifikasi dapat dikonversi menjadi garam alkali atau sabun (Haas *et al.*, 2003). Tetapi terbentuknya sabun menyulitkan proses pencucian dan memungkinkan hilangnya produk yang berguna. Alternatifnya dua tahap reaksi dengan menggunakan katalis asam dan katalis basa (Canaki dan Gerpen, 2001).

Dalam suatu reaksi alkoholis (transesterifikasi) satu mol trigliserida bereaksi dengan tiga mol alkohol untuk membentuk satu mol gliserol dan tiga mol alkil ester. Proses tersebut merupakan suatu rangkaian dari reaksi reversibel, yang di dalamnya molekul trigliserida diubah satu tahap demi tahap menjadi digliserida, monogliserida, dan gliserol. Dalam tiap tahap satu mol alkohol dikonsumsi dan satu mol ester dibebaskan. Adapun skema reaksi metanolisis (transesterifikasi) untuk menghasilkan biodiesel (metil ester) disajikan pada Gambar 2.



Gambar 2. Reaksi proses transesterifikasi dari trigliserida dengan metanol

Menurut Lele (2005) reaksi transesterifikasi minyak nabati menggunakan katalis KOH atau NaOH 0,5 – 1% pada suhu 60 - 80 °C, tekanan 1 atmosfer, rasio molar metanol minyak 6 : 1, dan dilakukan pengadukan cepat 5 – 10 menit setelah penambahan metanol. Transesterifikasi hanya bekerja secara baik terhadap minyak dengan asam lemak bebas rendah, minyak yang mengandung FFA lebih dari 1% maka akan membentuk formasi emulsi sabun yang menyulitkan pemisahan biodiesel yang dihasilkan (Lele, 2005). Proses pembuatan biodiesel dilakukan melalui proses transesterifikasi (proses satu tahap) dengan menggunakan metanol dan katalis (basa). Dengan menggunakan katalis basa bilangan asam dan kekentalan hasil transesterifikasi masih tinggi, tidak sesuai dengan persyaratan menurut ASTM. Di lain pihak dengan katalis asam bilangan asam menjadi lebih rendah tetapi kekentalan tidak mengalami penurunan. Maka dilakukan proses dua tahap (esterifikasi-transesterifikasi) dengan tujuan menurunkan kandungan asam lemak bebas dari minyak dilanjutkan dengan transesterifikasi mengubah trigliserida menjadi metil ester. Hasilnya adalah proses dua tahap di atas berhasil mengkonversi asam lemak bebas secara optimal menjadi metil ester ditandai dengan terpenuhinya standar biodiesel menurut ASTM (2002) dan biodiesel komersial (Sudrajat, 2004).

Metil Ester (Biodiesel)

Biodiesel secara kimia didefinisikan sebagai metil ester yang diturunkan dari minyak atau lemak alami seperti minyak nabati, lemak hewan atau minyak goreng bekas yang dapat digunakan langsung atau dicampur dengan minyak diesel (Peeples, 1998). Biodiesel didefinisikan sebagai monoalkil ester (Darnoko *et al.*, 2001). Biodiesel dihasilkan dari lemak (*lipid*) alami terbarukan. Biodiesel dapat berupa minyak kasar atau monoalkil ester asam lemaknya, umumnya merupakan metil ester (Allen, 1999). Metil ester atau etil ester merupakan senyawa yang relatif stabil, berupa cairan pada suhu ruang (titik leleh 4-18 °C), tidak korosif, dan titik didihnya rendah. Metil ester lebih disukai dari pada etil ester untuk alasan ekonomi dan stabil secara pirolitik dalam proses distilasi

fraksional (Herawan dan Sadi ; Sontag, 1982). Biodiesel diperoleh dari reaksi transesterifikasi antara minyak dengan alkohol monohidrat dalam katalis kalium hidroksida (KOH) atau natrium hidroksida (NaOH).

Negara-negara Eropa seperti Austria, Perancis dan Itali memproduksi metil ester asam lemak dari minyak kedele dikenal dengan SME (*soybean oil methyl esters*), biji bunga lobak dikenal dengan istilah RME (*rapeseed oil methyl esters*), dan minyak dari sawit POME (*palm oil methyl esters*) (Nakazono, 2001).

Kualitas Biodiesel

Standar biodiesel di beberapa negara tidak membedakan bahan dasar yang digunakan namun lebih ditekankan pada kinerja biodiesel itu sendiri. Kualitas biodiesel sebagai produk bahan bakar mesin diesel ditentukan oleh beberapa parameter, antara lain bilangan setana, kekentalan, massa jenis, dan lain-lain. Rumusan standar biodiesel Indonesia dapat dilihat pada Tabel 4.

Tabel 4. Rumusan standar biodiesel Eropa, Amerika, dan Indonesia

No	Parameter	Eropa (EN 14214)	Amerika (ASTM D6751)	Indonesia (SNI 04-7182-2006)
1.	Massa jenis pd 40°C, g/cm ³	0,860-0,900	***	0,850 – 0,890
2.	Viskositas kinematik pd 40 °C	3,5-5,0	1,9-6,0	2,3 – 6,0
3.	Angka setana	Min. 51	Min. 57	Min. 51
4.	Titik nyala (closed cup)	Min. 120 oC	130 oC	Min. 100
5.	Titik kabut	***	***	Maks. 18
6.	Korosi tembaga (3 jam pada 50 °C)	***	Maks. No. 3	Maks. no 3
7.	Residu karbon -dalam contoh asli -dalam 10 % ampas distilasi	*** ***	Maks. 0,05% massa ***	Maks 0,05% massa Maks. 0,3% massa
8.	Air dan sedimen	***	Maks. 0,05% volume	Maks. 0,05% vol.
9.	Temperatur distilasi 90 %	***	Maks. 360 oC	Maks. 360 oC
10.	Abu tersulfatkan	***	Maks. 0,02% massa	Maks.0,02% massa
11.	Belerang	Maks. 10 ppm	Maks. 0,05% massa	Maks. 100 ppm
12.	Fosfor	Maks 10 ppm	Maks. 0,001% massa	Maks. 10 ppm
13.	Angka asam	***	Maks. 0,8 mg KOH/g	Maks.0,8 mgKOH/g
14.	Gliserol bebas	***	Maks. 0,02% massa	Maks. 0,02% massa
15.	Gliserin total	0,25%	Maks. 0,24% massa	maks. 0,24% massa
16.	Kadar ester alkil	Min. 96,5%	***	min. 96,5% massa
17.	Angka iodium	Maks. 120	***	Maks. 115
18.	Kandungan methanol	Maks. 0,2 %	***	***
19.	Uji Halphen	***	***	Negatif

Sumber : Badan Standarisasi Nasional (www.BSN.or.id)

Perbandingan Karakteristik Biodiesel dengan Petrodiesel

Karakteristik biodiesel dibanding solar hampir sama, bahkan beberapa sifat seperti emisi, penanganan, toksisitas, biodegradabilitas, lubrikasi, dan dampak terhadap sosial ekonomi lebih baik. Adapun perbandingan biodiesel dan petrodiesel dapat dilihat pada Tabel 5.

Tabel 5. Perbandingan sifat biodiesel dan petrodiesel

Parameter	Biodiesel	Solar (Petrodiesel)
Komposisi kimia	Metil ester	Hidrokarbon
Emisi	Lebih rendah dibanding solar: Particulate-40%; HK-68%;CO-44%; SO _x -100%; NO _x -90%, PAH-80%	Emisi tinggi untuk CO, total HK, SO _x , NO _x
Penanganan	Tidak mudah terbakar	Mudah terbakar
Toksisitas	Rendah	Tinggi
Biodegradabilitas	Mudah terurai	10 kali lebih sulit terurai dibandingkan dengan biodiesel
Lubrikasi pada mesin	Lebih tinggi	Lebih rendah
Torsi mesin	Hampir sama	Hampir sama
Konsumsi bahan baker	Hampir sama	Hampir sama
Ketersediaan	Terbarukan	Tak terbarukan
Dampak terhadap masyarakat ekonomi lemah	Sangat baik	Kurang

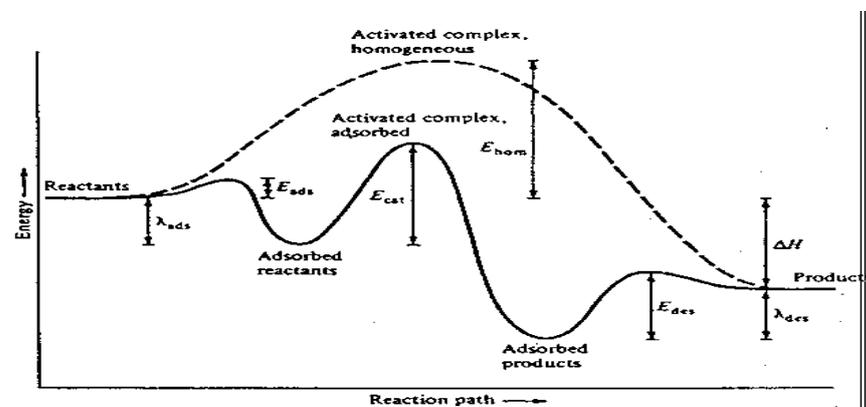
Sumber : Soerawijaya (2002)

Reaksi Katalitik

Konsep Dasar Reaksi Katalitik

Katalis ditemukan oleh J.J. Berzelius pada tahun 1836 sebagai komponen yang dapat meningkatkan laju reaksi kimia, namun tidak ikut bereaksi. Definisi katalisator adalah suatu substansi yang dapat meningkatkan kecepatan, sehingga

reaksi kimia dapat mencapai kesetimbangan, tanpa terlibat di dalam reaksi secara permanen (Satterfield, 1991). Dengan demikian pada akhir reaksi katalis tidak bergabung dengan senyawa produk reaksi. Entalpi reaksi dan faktor-faktor termodinamika lainnya merupakan fungsi sifat dasar dari reaktan dan produk, sehingga tidak dapat diubah dengan katalis. Adanya katalis dapat mempengaruhi faktor-faktor kinetika suatu reaksi seperti laju reaksi, energi aktivasi, sifat dasar keadaan transisi dan lain-lain (Satterfield, 1991). Karakteristik katalis adalah [1] Berinteraksi dengan reaktan tetapi tidak berubah pada akhir reaksi. [2] Mempercepat kinetika reaksi dengan memberikan jalur molekul yang lebih rumit (Richardson, 1989).



Gambar 3. Jalur reaksi katalitis (Satterfield, 1991)

Kemampuan katalis untuk meningkatkan kecepatan reaksi terjadi dalam beberapa langkah, sehingga mengakibatkan penurunan energi aktivasi reaksi. Reaksi katalitis meliputi: [1] Adsorpsi, [2] Pembentukan dan pemutusan *activated complex*, [3] Desorpsi.

Klasifikasi Katalis

Penggunaan katalisator di industri dapat digolongkan menjadi tiga yaitu katalis enzim, homogen, dan heterogen.

Katalis Enzim

Enzim adalah molekul protein ukuran koloidal, merupakan katalis diantara homogen dan heterogen. Enzim merupakan *driving force* untuk reaksi biokimia, karakterisasinya adalah efisiensi dan selektivitas. Sesuai digunakan untuk keperluan industri (Richardson, 1989).

Katalis Homogen

Katalis homogen berada pada fasa yang sama seperti reaktan dan produk. Beberapa contoh misalnya hidrolisis ester oleh asam (cair-cair), Oksidasi SO_2 oleh NO_2 (uap-uap), dan dekomposisi potasium klorat dengan MnO_2 (padat-padat). Reaksi sangat spesifik dengan *yield* yang tinggi dan produk yang diinginkan. Kelemahan pada katalis homogen ini adalah hanya dapat digunakan pada skala laboratorium, sulit dilakukan secara komersial, operasi pada fase cair dibatasi pada kondisi suhu dan tekanan, sehingga peralatan lebih kompleks, dan diperlukan pemisahan antara produk dan katalis. Oleh karena itu katalis homogen digunakan terbatas pada industri bahan kimia tertentu, obat-obatan dan makanan.

Katalis Heterogen

Katalis heterogen secara umum berbentuk padat dan banyak digunakan pada reaktan berwujud cair atau gas. Penggunaan katalis heterogen menguntungkan dengan beberapa alasan antara lain : selektivitas produk yang diinginkan dapat ditingkatkan dengan adanya pori yang terdapat pada katalis heterogen, aktivitas intrinsik dari *active site* dapat dimodifikasi oleh struktur padat, komposisi kimia pada permukaan dapat digunakan untuk meminimalisasi atau meningkatkan adsorpsi komponen tertentu, katalis heterogen dapat dipisahkan dari produk dengan penyaringan dan dapat digunakan kembali, dan konstruksi peralatan sederhana.

Pemilihan Katalis

Suatu reaksi dapat dipakai lebih dari satu macam katalisator. Beberapa pertimbangan dalam pemilihan katalis adalah [1] umur panjang, sehingga dapat menghemat dana pembelian katalis baru. [2] harga katalisator murah, sehingga menghemat investasi. [3] mudah atau tidaknya diregenerasi, jika tidak merusak aktivitas menghemat pembelian katalis baru. [4] tahan terhadap racun, sehingga umur katalis panjang.

Pemilihan katalis atau pengembangan katalis perlu pertimbangan untuk mendapatkan efektivitas dalam pemakaian. Jenis-jenis katalis heterogen adalah *metal*, *metal oxide*, dan Asam. (Richardson, 1989). Metil ester dapat dibuat

menggunakan katalis asam, seperti asam –asam mineral seperti asam sulfat, dan asam hidroklorida. Dalam pengembangannya katalis cair dapat digantikan dengan katalis asam padat seperti *zeolit*, *clay*, dan lain-lain. Keuntungannya adalah dapat di-*recovery* , di-*recycle* dan digunakan kembali.

Tabel 6. Jenis-jenis bahan katalis

Jenis	Kondisi	Contoh
Logam	Terdispersi	<i>Low</i> : Pt/Al ₂ O ₃ , Ru/SiO ₂ ; <i>High</i> : Ni/Al ₂ O ₃
	Berpori	Raney : Ni, Co, Fe-Al ₂ O ₃ -K ₂ O
	<i>Bulk</i>	Pt, Ag
<i>Multi metallic cluster</i> , campuran	Terdispersi	(Pt-Re, Ni-Cu, Pt-Au)/Al ₂ O ₃
Oksida	<i>Single</i>	Al ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , V ₂ O ₅
	<i>Dual</i>	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ , TiO ₂ -Al ₂ O ₃
	Komplek	CuCr ₂ O ₄ , Bi ₂ MoO ₆
Sulfida	Terdispersi	MoS ₂ /Al ₂ O ₃ , WS ₂ /Al ₂ O ₂
Asam	<i>Dual</i>	SiO ₂ -Al ₂ O ₃
	Kristal	Zeolit
	<i>Natural Clay</i>	<i>Montmorillonite</i>
	<i>Promoted Acid</i>	Super Acid SbF ₅ , HF
Basa	Terdispersi	CaO, MgO, K ₂ O, Na ₂ O

Sumber : Richardson, 1989

Logam, Metal

Konduktor, Katalis untuk reaksi hidrogenasi, karena logam mengadsorpsi hidrogen dengan disosiasi dan ikatan yang tidak terlalu kuat. Termasuk di dalamnya group VIII (Fe,Co,Ni dan kelompok logam Platina, Cu). Pada reaksi terjadi disosiasi hidrogen, diatomik hidrogen, dan *chemisorption hidrogen*

Oksida, Sulfida

Semikonduktor, Katalis untuk reaksi Oksidasi , dengan menyerap oksigen, logam diubah menjadi oksida, termasuk di dalamnya kelompok Ru,Rh, Pd, Ir, Pt.

Oksigen lebih mudah diserap oleh logam daripada hidrogen, yang ikatannya lebih kuat. Dengan katalis dehidrogenasi, oksigen diikat kuat dan oksida direduksi menjadi logam dan hidrogen pada temperatur reaksi. Oksida yang sesuai untuk reaksi oksidasi parsial tidak sesuai untuk dehidrogenasi.

Asam

Macam-macam katalis asam adalah [1] *Single Oxide* : Al_2O_3 dan SiO_2 [2] *Natural Clay*, [3] Campuran Oksida , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, dan [4] Zeolit. Banyak digunakan pada *cracking*, *hydrocracking*, isomerisasi, *catalytic reforming*, polimerisasi, dan hidrasi. Dibawah ini diperlihatkan tabel keasaman dari katalis heterogen, dimana semakin rendah nilai pKa maka katalis tersebut semakin asam (Tabel 7).

Tabel 7. Keasaman dari katalis heterogen

Katalis	pKa
$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	<-8,2
<i>Montmorillonite clay</i>	-5,6 sampai -8,2
<i>Kaolinite clay</i>	-5,6 sampai -8,2
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	+3,3 sampai -5,6
SiO-MgO	+3,5 sampai -2,5
SiO_2	-2,0
TiO_2	+6,8 sampai +1,5
MgAl_2O_4	> 7,0
CaO	> 7,0
MgO	> 7,0

Sumber : Richardson, 1989

Jenis- Jenis Katalis Asam Padat

Karakterisasi Katalis padatan asam antara lain : [1] *single oxides* seperti Al_2O_3 dan SiO_2 , [2] *natural clays*, [3] *mixed amorphous oxides* seperti $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, dan [4] zeolit (Richardson, 1989).

Alumina (Al₂O₃)

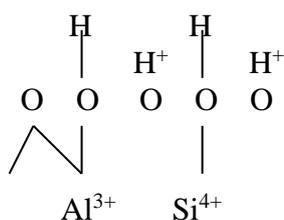
Keaslian dari *acid site* diilustrasikan oleh γ - Al₂O₃ yang sering digunakan sebagai *support*. Alumina dipreparasi sebagai hidroksi oksida, dan dikalinasasi pada suhu 300 °C. Pada proses dehidrasi hidroksida memberikan permukaan yang mengandung *lewis site*, dan H₂O akan menciptakan *bronsted site*. Proton merupakan ikatan hidrogen yang terdapat pada gugus hidroksil dengan kekuatan tergantung pada lingkungan ion Al³⁺. Ion aluminium pada Al₂O₃ mempunyai *site tetrahedral* dan oktahedral dengan oksigen sebagai tetangganya.

Natural clays

Natural clay seperti *montmorillonite* merupakan layer kompleks terahedral SiO₄ dan AlO₄. *Natural clay* mengandung sejumlah kecil MgO dan Fe₂O₃, yang dapat di *leaching* dengan asam sulfat, sehingga menambah proton yang dapat meningkatkan nilai pKa menjadi -3,0 sampai -8,2. *Clays* merupakan katalis untuk perengkahan yang digunakan dalam *fixed* dan *moving beds*. Namun dengan cepat diganti oleh silika alumina yang ideal yang digunakan pada *fluidized beds*.

Silika-Alumina

Oksida tunggal seperti Al₂O₃ dan SiO₂ lebih sedikit keasamannya dibandingkan dengan kombinasi antara keduanya.



Gambar 4. Struktur Silika-Alumina

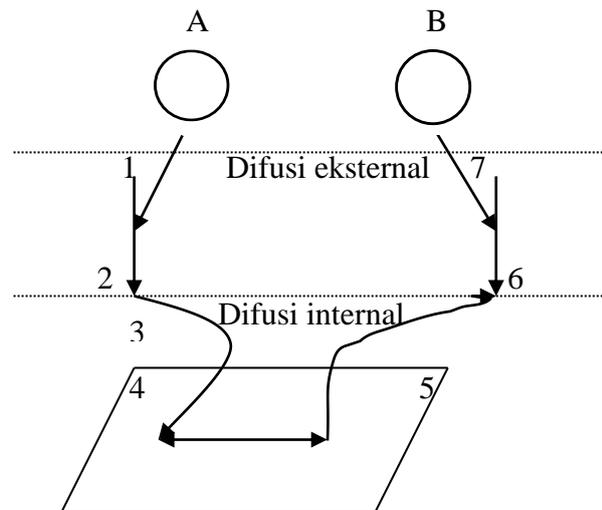
Si⁴⁺ menggantikan tetrahedral Al³⁺ dengan pusat yang lebih elektropositif sehingga melemahkan ikatan O-H dan meningkat keasaman. Ion silikon dan aluminium harus dicampur secara merata selama preparasi. Katalis sintetis silika alumina cocok untuk *fluidized catalytic cracking*, dimana merupakan proses yang paling besar dan penting dalam industri pemurnian.

Zeolite

Zeolit adalah katalis kristal berpori. Pada umumnya zeolit mengandung silikon, aluminium, oksigen pada rangkanya, kation, air, serta molekul lain pada porinya. Zeolit banyak terdapat di alam dan tambang. Zeolit merupakan kristalin aluminosilikat terhidrat yang mempunyai diameter minimum dari 0,3 sampai 1 nm. Ukuran ini tergantung tipe zeolit dan kation yang terdapat serta perlakuan seperti kalsinasi, *leaching* dan perlakuan kimia tertentu (Richardson, 1989).

Zeolit memiliki kedua asam *lewis* dan *bronsted* yang dapat mempromosikan terbentuknya ion karbonium. Struktur penting dari zeolit adalah memiliki lubang dalam setiap susunan kristalnya, yang dibentuk oleh silika-alumina tetrahedron. Tiap terahedron terdiri dari empat anion oksigen dan kation alumina atau silika ditengahnya. Zeolit memiliki selektivitas yang lebih tinggi dibanding dengan silika alumina, karena zeolit memiliki sisi asam yang lebih besar dan kemampuan mengadsorpsi reaktan pada permukaan katalis yang lebih kuat. karenanya zeolit memberikan *yield* produk yang lebih baik.

Zeolit merupakan alumina silikat yang memiliki tiga properti yang membuatnya unik. Pertama, merupakan kristalin dengan struktur yang baik. *Framework* aluminosilikat mendekati *cavities* dimana akses untuk *cavities* dengan berbagai ukuran dan bentuk *pores* menentukan molekul mana yang masuk *cavities* dengan berbagai ukuran melalui jaringan terbuka yang berkisar dari 0,3 sampai 0,1 nm dalam diameter. Ukuran dan bentuk *pores* menentukan molekul mana yang masuk *caviteis* dan mana yang tidak. Kedua, ion yang masuk *cavities* secara mudah ditukar dengan sejumlah besar ion elektrovalen. Ion ini menghasilkan elektrostatik yang besar atau gaya polar sepanjang dimensi *cavities* yang kecil. Pertukaran distribusi elektron dalam grup hidroksil bisa menghasilkan keasaman 104 kali lebih besar dari pada $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Ketiga, ion yang masuk ke *cavities* melalui pertukaran ion telah memisahkan aktivitas miliknya sehingga peluang untuk katalis *dual functional* melibatkan keasaman dengan aktivitas lainnya bisa diwujudkan (Richardson, 1989).



Gambar 5. Mekanisme reaksi katalitik

Mekanisme reaksi katalitik menurut Richarson (1989) berlangsung dengan tahapan sebagai berikut :

1. Perpindahan massa reaktan dari fasa ruah fluida menuju permukaan luar pelet katalis
2. Difusi reaktan dari mulut pori pada permukaan luar menuju permukaan aktif
3. Adsorpsi reaktan pada permukaan aktif
4. Reaksi permukaan
5. Desorpsi produk dari permukaan aktif
6. Difusi dari permukaan aktif menuju mulut pori pada permukaan luar
7. Perpindahan massa produk dari permukaan luar pelet katalis menuju fasa ruah fluida.

Sintesis

Sintesis adalah perubahan umpan (*input*) yang ada menjadi suatu produk (*output*), adapun tahapan-tahapan sintesis proses yang dikemukakan oleh Rudd & Watson (1973) meliputi hal – hal berikut :

1. Pemilihan jalur reaksi atau proses
2. Alokasi bahan atau pereaksi
3. Pertimbangan teknik pemisahan atau proses hilir
4. Pemilihan operasi pemisahan
5. Pemasukan atau integrasi rancangan satu sampai empat.

Metoda yang dapat digunakan dalam sintesis proses adalah kuantitatif (algoritma dan prosedural) dan kualitatif dengan menggunakan heuristik (berdasarkan pengalaman). Sintesis proses merupakan suatu metoda transformasi kimia maupun fisik.

Pada penelitian ini, dilakukan sintesis jalur proses pada proses elementer pembuatan biodiesel (metil ester) sebagai pengganti solar menggunakan metanol dengan katalis padat. Pemilihan tersebut dilakukan berdasarkan pada pertimbangan, bahwa tahapan pemisahan katalis padat lebih mudah dan harga katalis lebih murah.

Optimasi Proses

Optimasi adalah penggunaan suatu metoda untuk mendapatkan penyelesaian dengan biaya yang efektif dan efisien pada suatu permasalahan atau perancangan proses. Teknik optimasi ini merupakan suatu alat kuantitatif dalam pembuatan keputusan industri. Berbagai permasalahan dalam desain, konstruksi, operasi dan analisa pabrik dapat diselesaikan dengan optimasi. Optimasi meliputi optimasi teknik, sains, dan bisnis. Suatu permasalahan teknik ditunjukkan sebagai suatu proses yang direpresentasikan dengan menggunakan beberapa persamaan atau dengan data eksperimen.

Tujuan dari optimasi adalah untuk mendapatkan nilai variabel proses yang menghasilkan nilai terbaik dari kriteria kinerja yang ada. Optimasi dapat diterapkan pada berbagai proses dan pabrik kimia, misalnya : penentuan lahan terbaik untuk lokasi pabrik, jalur tangker untuk distribusi produk *crude* dan *refined*, ukuran dan *lay out* pipa, perancangan alat dan keseluruhan pabrik, penjadwalan, pemeliharaan dan penggantian alat, pengoperasian alat-alat seperti reaktor, pipa, kolom, dan absorber.

Tujuan melakukan optimasi adalah jumlah produksi meningkat, operasional rendah, biaya optimal dan energi minimum. Tahapan untuk menyelesaikan permasalahan optimasi adalah [1] Analisis proses dengan variabel proses dan karakteristik spesifik, [2] Menentukan kriteria optimasi dan menentukan tujuan menggunakan variabel di atas sehingga menghasilkan model kinerja (model ekonomis), [3] Menggunakan persamaan matematis, mengembangkan model proses atau alat yang tepat (*valid*) berhubungan dengan

variabel *input-output* proses dan koefisien terkait. Menggunakan batasan kesamaan dan ketidaksamaan dengan prinsip-prinsip neraca massa dan neraca panas, hubungan empiris, konsep implisit dan batasan luar. Melakukan identifikasi variabel bebas dan tak bebas, [4] Jika formulasi masalah terlalu besar, pecahkan menjadi beberapa bagian dan sederhanakan tujuan dan model, [5] Menggunakan teknik optimasi yang tepat untuk menyelesaikan model matematis masalah tersebut, [6] Cek jawaban dan tentukan sensitivitas hasil terhadap perubahan koefisien dan asumsi yang digunakan (Edgar & Himmelblau, 2001).

Jenis – Jenis Teknik Optimasi

Penyelesaian umum problem optimasi pada model matematis menyangkut penyelesaian secara analitis atau grafis, baik yang digunakan untuk optimasi model satu variabel atau lebih dari satu variabel. Pada model satu variabel, penentuan kondisi optimum secara grafis didapatkan dari titik maksimum atau minimum kurva. Slope kurva menunjukkan nilai nol pada titik optimum. Nilai optimum dapat juga ditentukan secara analitis dengan menurunkan persamaan respon C_T terhadap variabel x sehingga nilai turunan pertama sama dengan nol, selanjutnya menentukan nilai x .

Misalnya :

$$dC_T/dx = a - c/x^2 = 0$$

C_T = variabel respon

$$x = (c/a)^{1/2}$$

x, y = variable independen

Jika turunan kedua persamaan respon dievaluasi, maka titik minimum didapatkan jika turunan kedua bernilai lebih besar dari nol, titik maksimum jika turunan kedua bernilai lebih kecil dari nol (Peters & Timmerhaus, 1981).

Pada model dua variabel, misalnya $C_T = f(x, y)$ dimana persamaan untuk C_T adalah $C_T = ax + b/xy + cy + d$ Penyelesaian dapat dilakukan dengan cara analitis dan grafis.

Penyelesaian dengan cara analitis yaitu nilai optimum x didapatkan pada titik dimana $(\partial C_T / \partial x)_{y=y}$ memberikan nilai nol, begitu juga sebaliknya nilai optimum y didapatkan jika $(\partial C_T / \partial y)_{x=x}$ memberikan nilai nol.

$$(\partial C_T / \partial x) = a - b / (x^2 y)$$

$$(\partial C_T / \partial y) = c - b / (x y^2)$$

Pada kondisi optimum kedua turunan parsial ini bernilai nol, maka :

$$x = (cb/a^2)^{1/3} \text{ dan } y = (ab/c^2)^{1/3}$$

Penyelesaian dengan cara grafis yaitu hubungan antara C_T , x , dan y ditunjukkan sebagai kurva tiga dimensi dengan nilai minimum / maksimum C_T terjadi pada nilai optimum x dan y . Faktor yang akan dioptimasi diplot terhadap salah satu variabel bebas dan variabel lain (y) dipertahankan pada nilai yang tetap (Peters & Timmerhaus, 1981).

Beberapa metoda optimasi adalah dengan cara *Linier least square*, *Non linier least square* dengan penyelesaian numeris menggunakan metode *Quasi Newton*, *Newton*, *Secant*, *Hooke-Jeeves* atau *Simplex*. Teknik matematis yang lain adalah dengan cara *Lagrange*, *Steepest Ascent* atau *Descent*, dan *Response Surface*. (Peters & Timmerhaus, 1981 ; Edgar & Himmelblau, 2001). Penyelesaian optimasi dapat dilakukan baik dengan program yang dibuat sendiri dengan menggunakan berbagai bahasa program misalnya *Visual Basic*, *Delphi*, *Matlab* dan sebagainya atau dengan *packege program*.

Masalah optimasi dalam proses kimia dapat diselesaikan dengan menggunakan metode permukaan respon (Wu *et al.*, 1999). Pada penelitian ini, untuk menentukan faktor yang berpengaruh pada reaksi dan menentukan kisaran kondisi operasi terbaik dilakukan dengan menggunakan teknik optimasi *Response Surface Method* (RSM).

Metoda Permukaan Respon

Metoda Permukaan Respons (RSM) adalah suatu kumpulan dari teknik-teknik statistika dan matematika yang berguna untuk menganalisis permasalahan tentang beberapa variabel bebas yang mempengaruhi variabel tak bebas atau respon, serta bertujuan mengoptimumkan respon itu. Metodologi permukaan respon dapat digunakan peneliti untuk : (1) mencari suatu fungsi pendekatan yang cocok untuk meramalkan respon yang akan datang (2) menentukan nilai-nilai dari variabel bebas yang mengoptimumkan respon yang dipelajari (Gaspersz, 1995). Pada dasarnya analisis permukaan respon adalah serupa dengan analisis regresi yaitu menggunakan prosedur pendugaan parameter fungsi respon berdasarkan metoda kuadrat terkecil (*least square method*) dan diperluas dengan menerapkan teknik matematik untuk menentukan titik –titik optimum agar dapat ditemukan

respon yang optimum (maksimum atau minimum). Dalam masalah yang dihadapi, bentuk hubungan antara respon dan variabel-variabel bebas tidak diketahui. Maka langkah pertama dari metodologi permukaan respons adalah menentukan suatu pendekatan yang cocok untuk menggambarkan hubungan fungsional yang tepat di antara respon Y dan sekumpulan variabel bebas yang dispesifikasikan. Pada tahap awal dirumuskan model regresi polinomial dengan ordo yang rendah (orde satu), yang merupakan regresi linier :

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \dots + \beta_k X_k + \varepsilon$$

Jika terdapat lengkungan dalam sistem, maka model polinomial dapat dirumuskan dengan derajat yang lebih tinggi, misalnya seperti model polinomial ordo kedua. Pada dasarnya *Steepest Ascent Method* (metoda dakian tercuram) merupakan suatu prosedur untuk mencari daerah respon maksimum dan prosedur untuk mencari respon minimum disebut dengan *Steepest Descent Method* (metoda turunan tercuram), keduanya merupakan prosedur efisien dalam percobaan untuk mencari titik-titik optimum (maksimum atau minimum). Langkah-langkah prosedural metoda dakian tercuram adalah sebagai berikut : (1). Menetapkan fungsi respon ordo pertama dalam suatu daerah yang dibatasi oleh variabel-variabel bebas (X_1, X_2, \dots, X_k). Pada tahap awal ini digunakan rancangan faktorial sederhana berukuran 2^k untuk menduga koefisien – koefisien persamaan dengan menggunakan *least square method*. (2) Menetapkan lintasan dakian tercuram. Jika terdapat dua variabel bebas ($X_1, X_2, k=2$) , maka respon dari kontur-kontur Y merupakan sederet garis-garis paralel. (3) Percobaan dilanjutkan sepanjang lintasan dakian tercuram itu, sampai tidak diperoleh lagi peningkatan respon yang diamati.

Metode permukaan dapat diaplikasikan dalam pemetaan wilayah permukaan yang terbatas, untuk memilih kondisi operasi dalam mendapatkan spesifikasi yang diinginkan dan untuk pencarian kondisi-kondisi yang optimal (Box dan Draper, 1987). Box *et al.*, (1978) menyatakan bahwa metode permukaan respon memiliki beberapa sifat yang menarik yaitu : [1] Metode permukaan respon merupakan suatu pendekatan sequensial. Hasil dari setiap tahapan akan memandu percobaan yang perlu dilakukan pada tahap selanjutnya. Setiap tahapan iterasi hanya memerlukan sejumlah kecil percobaan sehingga

menjamin peneliti terhindar dari kegiatan percobaan yang tidak produktif, [2] Metode permukaan respon mengantarkan fokus penelitian dalam bentuk geometri yang mudah untuk dipahami. Metode permukaan respon menghasilkan suatu ringkasan berupa grafik dan plot-plot kontur yang mudah untuk dipahami dibandingkan dengan persamaan-persamaan pada model, [3] Metode permukaan respon dapat diaplikasikan pada berbagai peubah.

Analisis untuk menduga fungsi respon sering disebut sebagai analisis permukaan respon yang pada dasarnya serupa dengan analisis regresi yaitu menggunakan prosedur pendugaan parameter fungsi respon berdasarkan metode kuadrat terkecil (*least square method*), hanya saja dalam analisis permukaan respon diperluas dengan menerapkan teknik-teknik matematika untuk menentukan titik optimum agar dapat ditemukan respon yang optimum (maksimum atau minimum) (Gaspersz, 1995). Untuk menentukan kondisi operasi optimum diperlukan fungsi respon ordo kedua dengan menggunakan rancangan komposif terpusat (*Central Composite Design*) dalam mengumpulkan data percobaan.

Rancangan komposif terpusat (CCD) adalah rancangan factorial $2k$ atau faktorial sebagian (*fractional factorial*), yang diperluas melalui penambahan titik-titik pengamatan pada pusat agar memungkinkan pendugaan koefisien parameter permukaan respon ordo kedua (kuadratik). Rancangan komposif terpusat termasuk ke dalam kelompok rancangan dapat putar (*rotatable design*). Penggunaan rancangan percobaan dari rancangan ini dalam membangun ordo kedua akan menghemat bahan percobaan karena banyaknya data pengamatan yang diperlukan dalam membangun ordo kedua lebih sedikit (Gaspersz, 1995).

Penentuan kondisi optimum proses dilakukan menggunakan analisis kanonik (*canonical analysis*) dan analisis plot kontur permukaan respon. Analisis kanonik dalam metode permukaan respon adalah mentransformasikan permukaan respon dalam bentuk kanonik. Pada analisa ini akan diperoleh titik stasioner yang dapat berupa; [1] titik dari respon maksimum; [2] titik dari respon minimum; [3] titik pelana [*saddle point*]. Plot kontur adalah suatu seri garis atau kurva yang mengidentifikasi nilai-nilai peubah uji pada respon yang konstan. Plot kontur memegang peranan penting dalam mempelajari analisis permukaan respon. Plot kontur diperoleh melalui *software computer* menghasilkan karakteristik

permukaan dan lokasi terjadi titik optimum dengan presisi yang meyakinkan (Montgomery, 2001).

Pengujian model pada metode permukaan respon digunakan untuk mengetahui ketepatan model berdasarkan atas uji penyimpangan model atau *lack of fit*, R^2 (koefisien determinan), uji signifikansi model dan uji asumsi residual (Box *et al.*, 1978; Box dan Draper, 1987; Gaspersz, 1995). Kriteria utama ketepatan model ada untuk dianggap tepat atau cocok bila uji simpangan dari model (*lack of fit*) apabila bersifat tidak nyata secara statistik serta suatu model dianggap tidak apabila uji simpangan dari model bersifat nyata secara statistik, meskipun kriteria yang lain cukup memuaskan (Gaspersz, 1995). Koefisien determinan (R^2) nilai peubah Y. Semakin tinggi R^2 berarti model semakin mampu menerangkan perilaku peubah Y (Mattjik dan Sumertajaya, 2002), sedangkan uji signifikansi model dilakukan untuk mengetahui pengaruh variabel bebas terhadap respon. Suatu model dianggap tepat bila uji asumsi residual menunjukkan plot residual menyebar acak disekitar nol dan mendekati garis lurus sehingga terdistribusi secara normal.

Penerapan Metoda Permukaan Respon.

Untuk menentukan kondisi yang dapat memaksimalkan hasil, digunakan dua variabel yang akan mempengaruhi hasil. Kondisi optimum sudah diketahui pada penelitian sebelumnya, maka akan dicari daerah operasi optimum dengan menggunakan metoda dakian tercuram. Selanjutnya ditetapkan daerah percobaan awal pada taraf kedua faktor. Untuk mengumpulkan data digunakan percobaan faktorial 2×2 atau 2^2 yang diperluas dengan 5 titik pusat, dimana titik pusat adalah titik optimum yang sudah diketahui pada penelitian sebelumnya apabila dinyatakan dalam variabel kode menjadi ($X_1=0$, $X_2=0$). Pengulangan pengamatan pada titik pusat dimaksudkan untuk menduga galat percobaan serta memeriksa ketepatan model ordo pertama.

Untuk memudahkan proses komputasi guna menduga parameter model polinomial ordo pertama, maka dapat mentransformasikan variabel asli W dan T ke dalam variabel kode X_1 dan X_2 yang saling ortogonal, bentuk transformasi adalah sebagai berikut (Montgomery, 1991).

$$X_1 = (W - W_{\text{opt}}) / D_W$$

$$X_2 = (T - T_{\text{opt}}) / D_T$$

$W_{\text{opt}} = W$ kondisi optimum ; $D_W =$ interval taraf W

$T_{\text{opt}} = T$ kondisi optimum ; $D_T =$ interval taraf T

Maka variabel asli W dan T dapat ditransformasikan ke dalam variabel kode X_1 dan X_2 . Model ordo pertama yang dirumuskan adalah :

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \varepsilon$$

Y = respon ; $X_1 =$ kode variabel W ; $X_2 =$ kode variabel T

Variabel X_1 dan X_2 bersifat ortogonal, dimana $X_1 = 0$, $X_2 = 0$ maka proses pendugaan parameter model menjadi lebih mudah :

$$b_0 = Y = (\sum Y) / n$$

$$b_1 = (\sum X_1 Y) / (\sum X_1^2)$$

$$b_2 = (\sum X_2 Y) / (\sum X_2^2)$$

Selanjutnya perlu memeriksa keandalan model ordo pertama berdasarkan data percobaan model ini cukup diandalkan bagi penetapan lintasan dakian tercuram untuk mengetahui kondisi optimum menggunakan Analisis Ragam dengan *Package* program statistik.

Tahapan selanjutnya dapat disusun fungsi respon ordo kedua dengan menggunakan Rancangan Komposit Pusat (RKP = *Central Composite Design*) untuk mengumpulkan data percobaan. Pada dasarnya RKP adalah rancangan faktorial 2^k atau faktorial sebagian, dimana terdapat dua taraf dari setiap variabel yang diberi kode -1 dan +1 , serta diperluas dengan suatu matriks dengan menggunakan nilai α .

$$\alpha = 2^{k/4} \quad ; \text{ untuk ulangan penuh}$$

$$\alpha = 2^{(k-1)/4} \quad ; \text{ untuk setengah ulangan}$$

Dengan demikian Rancangan Komposit Pusat (RKP) dipergunakan untuk menduga model ordo kedua yang dirumuskan sebagai berikut :

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{12} X_1 X_2 + \varepsilon$$

Pengujian koefisien regresi dilakukan dengan Analisis Varians. Ketepatan model ditentukan berdasarkan uji simpangan dari model, sedangkan kriteria lainnya seperti besaran R^2 yang tinggi, uji persamaan regresi yang bersifat nyata, serta kriteria lainnya hanyalah bersifat mendukung. Suatu model dikatakan tepat dan cocok dengan suatu permasalahan apabila uji simpangan bersifat tidak nyata secara statistik serta suatu model dikatakan tidak tepat untuk menerangkan suatu fenomena sistem apabila uji simpangan bersifat nyata secara statistik. Apabila model ini merupakan model yang tepat untuk menerangkan kasus percobaan ini, maka dapat ditentukan titik-titik yang dapat memaksimumkan fungsi respon dengan menerapkan konsep optimasi (kalkulus) , dengan syarat perlu :

$\partial Y/\partial X_1 = 0$ dan $\partial Y/\partial X_2 = 0$. Penyelesaian persamaan tersebut, akan memberikan titik stasioner X_1 dan X_2 .

METODA PENELITIAN

Waktu dan Tempat Penelitian

Penelitian dilaksanakan di Laboratorium Kimia dan Energi Pusat Penelitian dan Pengembangan Hasil Hutan Bogor, serta Laboratorium Kimia Universitas Jayabaya,. Beberapa pengujian dilakukan di Pusat Penelitian dan Pengembangan Hasil Hutan (Bogor), Balai Besar Industri Agro (Bogor), dan Pro-Lab Jakarta. Penelitian dilaksanakan pada bulan September 2005 sampai dengan Agustus 2006.

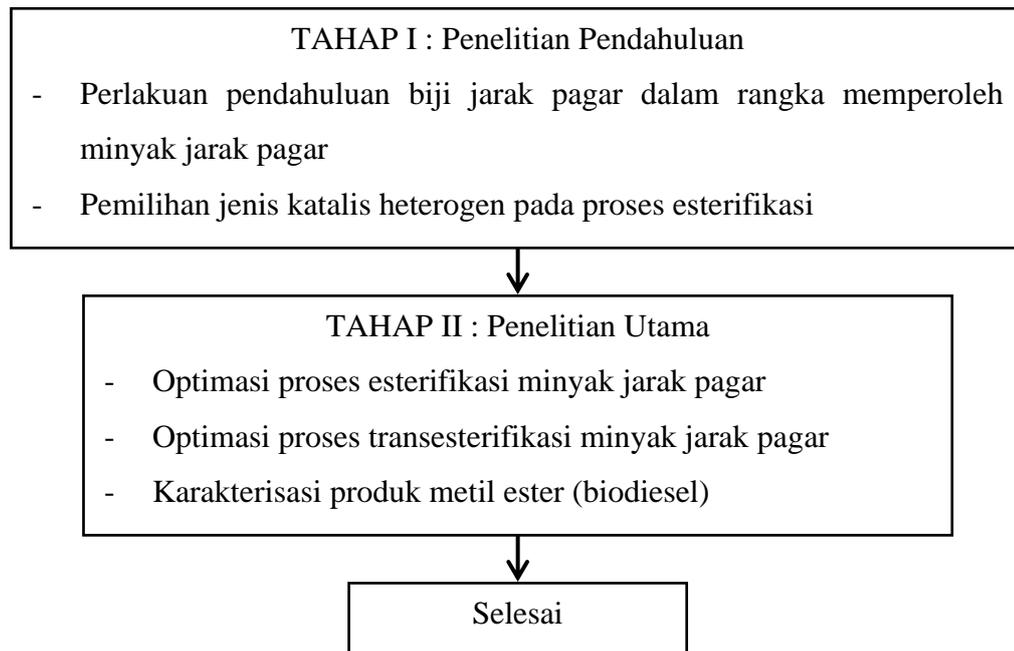
Alat dan Bahan

Peralatan yang digunakan untuk memperoleh minyak jarak pagar terdiri dari oven dan kempa hidrolik manual ($P = 20$ ton). Alat – alat yang digunakan untuk proses pembuatan metil ester (Biodiesel) adalah seperangkat reaktor esterifikasi-transesterifikasi, dilengkapi dengan pengaduk, termometer, pengambil cuplikan dan pemanas (*hot plate stirrer*), gelas ukur, pipet volumetrik, erlenmeyer, baker *glass*. Alat – alat untuk mengukur kekentalan (*viskosimeter*), analisa parameter bilangan asam adalah buret dan seperangkat alat gelas.

Bahan baku yang digunakan dalam penelitian ini adalah biji jarak pagar (*Jatropha curcas.L*) asal Kebumen dan Nusa Tenggara Barat yang diperoleh dari Pusat Penelitian dan Pengembangan Hasil Hutan Bogor. Bahan kimia yang dipergunakan terdiri dari metanol, zeolit, bentonit, kaolin, HCl, NaOH, CH_3COOH , NaHCO_3 , etanol 95 %, KOH, Indikator fenolftalein, air suling dan lain-lain.

Disain Penelitian

Disain penelitian meliputi beberapa tahapan kegiatan, seperti terlihat pada Gambar 6 berikut.



Gambar 6. Tahapan proses penelitian

TAHAP I : Penelitian Pendahuluan

Penelitian pendahuluan yang dilakukan adalah pemilihan alternatif proses yang meliputi : perlakuan bahan baku, dan jalur proses.

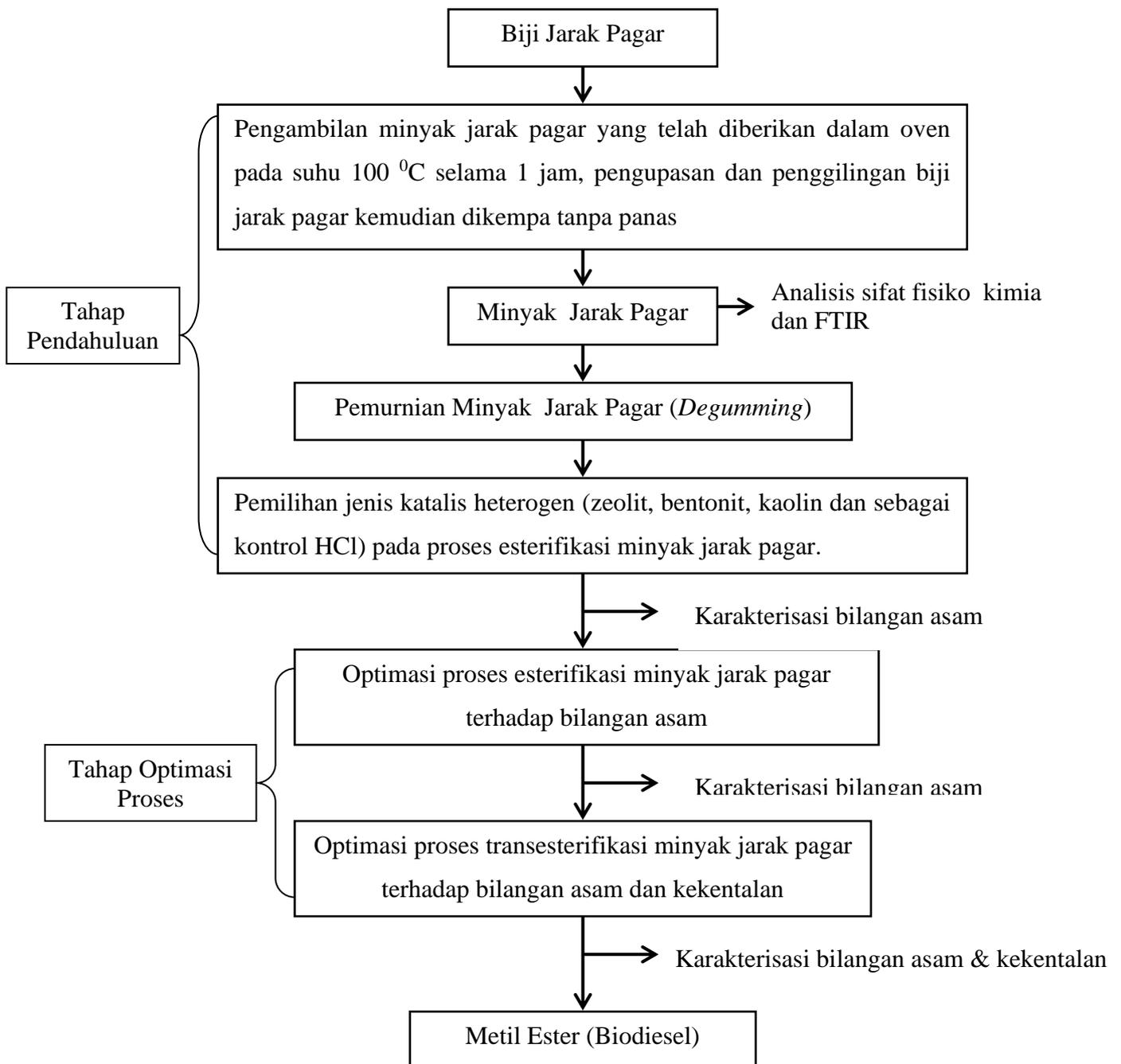
- a. Pemilihan perlakuan terhadap bahan baku : Pemilihan perlakuan terhadap bahan baku adalah dengan membandingkan beberapa proses perlakuan terhadap bahan baku biji jarak pagar (pengukusan selama satu jam pada suhu $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $110\text{ }^{\circ}\text{C}$, Pengovenan selama satu jam pada suhu $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ dan tanpa perlakuan pendahuluan).
- b. Pemilihan Proses : Pemilihan jalur reaksi atau proses ; Alokasi bahan atau pereaksi ; pertimbangan teknik pemisahan ; dan pemilihan operasi pemisahan. Pemilihan jalur proses adalah dengan jalan membandingkan beberapa proses (bahan baku, reaksi katalitis atau reaksi non katalitis, jika reaksi katalitis menggunakan katalis homogen atau heterogen)

TAHAP 2 : Proses Produksi Metil Ester (Biodiesel)

Proses produksi metil ester (biodiesel) adalah sebagai berikut :

- a. Optimasi proses esterifikasi minyak jarak pagar menggunakan katalis heterogen. Variabel proses esterifikasi yang digunakan yaitu konsentrasi katalis, waktu reaksi, dan konsentrasi metanol.
- b. Optimasi proses transesterifikasi minyak jarak pagar menggunakan katalis basa (NaOH). Variabel proses transesterifikasi yang digunakan yaitu konsentrasi katalis NaOH, suhu dan konsentrasi metanol.
- c. Validasi kondisi optimum proses esterifikasi-transesterifikasi untuk produksi metil ester (biodiesel), dan karakterisasi metil ester (biodiesel) yang dihasilkan.

Secara rinci tahapan penelitian meliputi : perlakuan pendahuluan biji jarak pagar, proses pengambilan(ekstraksi) minyak jarak pagar, proses *degumming* minyak jarak pagar, proses esterifikasi dan transesterifikasi minyak jarak pagar, karakterisasi minyak jarak pagar, dan karakterisasi sebagai metil ester. Tahapan lain adalah optimasi proses esterifikasi dan transesterifikasi. Diagram alir penelitian dapat dilihat pada Gambar 7 berikut.



Gambar 7. Diagram alir kegiatan penelitian

Ekstraksi Minyak Jarak Pagar

Minyak jarak pagar diekstrak dari bijinya dengan cara terbaik yaitu untuk memperoleh kualitas minyak jarak yang jernih, kadar kotoran yang rendah, bilangan asam yang rendah dan kadar air yang rendah. Untuk itu biji jarak yang

masih ada tempurungnya terlebih dahulu dikeringkan menggunakan oven selama satu jam pada suhu 100-110 °C, kemudian dikupas untuk dipisahkan tempurung dari buahnya, daging bijinya digiling sampai halus dan secepatnya dikempa tanpa panas menggunakan alat kempa hidrolik manual (tekanan 20 ton).

Analisis yang dilakukan terhadap minyak jarak pagar adalah sebagai berikut :

1. Komposisi asam lemak menggunakan *Gas-Chromatography* (GC) dan *Fourier Transform Infra Red* (FTIR).
2. Analisis sifat kimia (bilangan iod, kadar air, bilangan penyabunan, bilangan asam/TAN), analisa sifat fisik (*Flash point*, *pour point*, massa jenis, kekentalan kinematik 40 °C dan 100 °C, indeks viskositas dan indeks bias)
3. Analisis rendemen minyak jarak pagar.

Pemurnian Minyak Jarak Pagar (*Degumming*)

Proses pemurnian minyak jarak pagar dilakukan dengan proses pemisahan gum (*degumming*). Proses pemisahan gum merupakan suatu proses pemisahan getah atau lendir yang terdiri dari fostatida, protein, residu, karbohidrat, air, dan resin, tanpa mengurangi jumlah asam lemak bebas dalam minyak. Proses ini dilakukan dengan cara menambahkan asam fosfat konsentrasi 20 % sebesar 0,3 % (b/b) kedalam minyak, lalu dipanaskan sehingga akan membentuk senyawa fosfolipid yang mudah terpisah dari minyak. Kemudian dilakukan proses pemisahan.

Pemilihan Katalis Padat dengan Proses Esterifikasi-Transesterifikasi

Pada tahap pertama (esterifikasi) mula-mula minyak jarak pagar 100 ml, metanol 10% dan katalis HCl, zeolit, bentonit, dan kaolin sebanyak 1%, 2%, 3% dan 4% (masing-masing perlakuan) dimasukan dalam labu leher tiga. Larutan dipanaskan pada suhu 60 °C sambil diaduk dengan pengaduk magnetik selama 120 menit. Larutan hasil reaksi esterifikasi kemudian dicuci dengan air hangat yang mengandung NaHCO₃ 0,01%.

Pada tahap kedua (transesterifikasi) minyak yang kadar asam lemak bebasnya rendah direaksikan dengan metanol 10 %, NaOH 0,5 % suhu 60 °C dan

waktu reaksi 30 menit sambil diaduk dengan pengaduk magnetik. Larutan hasil reaksi transesterifikasi kemudian dicuci dengan air hangat yang mengandung CH_3COOH 0,01 %. Analisis yang dilakukan adalah bilangan asam dan kekentalan.

Optimasi Proses Esterifikasi Minyak Jarak Pagar

Pada tahap ini mula-mula minyak jarak pagar 100 ml, metanol dan katalis zeolit dimasukkan kedalam labu leher tiga. Larutan dipanaskan pada suhu $60\text{ }^\circ\text{C}$ sambil diaduk dengan pengaduk magnetik, dan waktu reaksi 90 - 150 menit. Larutan hasil reaksi esterifikasi kemudian dicuci dengan air hangat yang mengandung NaHCO_3 0,01 %.

Kondisi proses esterifikasi adalah sebagai berikut :

- a. Suhu $60\text{ }^\circ\text{C}$
- b. Zeolit 2 - 4 %
- c. Konsentrasi metanol 5 - 15%
- d. Waktu reaksi 90 - 150 menit

Tahapan kegiatan ini bertujuan menguji keandalan model hubungan antara respon dan variabel-variabel proses dan untuk mengoptimasi variabel proses esterifikasi dari minyak jarak pagar pada skala laboratorium, untuk mendapatkan waktu reaksi, jumlah katalis dan perbandingan pereaksi terbaik. Disain eksperimen dan analisis hasil optimasi variabel proses yang berpengaruh dilakukan dengan menggunakan *Response Surface Method* (RSM) (Montgomery, 1998). Analisis yang dilakukan pada optimasi proses esterifikasi terhadap minyak jarak pagar adalah bilangan asam.

Karakterisasi fisiko kimia metil ester hasil proses esterifikasi adalah sebagai berikut :

1. Komposisi dengan *Gas-Chromatography* (GC) dan *Fourier Transform Infra Red* (FTIR)
2. Analisis sifat kimia (kadar air, bilangan asam / TAN), analisa sifat fisik (*Flash point*, *pour point*, densitas, viskositas $40\text{ }^\circ\text{C}$ dan $100\text{ }^\circ\text{C}$, indeks viskositas)

Optimasi Proses Transesterifikasi Minyak Jarak Pagar

Pada tahap ini minyak yang kadar asam lemak bebasnya rendah ditransesterifikasi dengan metanol 10 %, NaOH 0,5 % suhu 50 - 70 °C dan waktu reaksi 15 - 45 menit sambil diaduk dengan pengaduk magnetik. Setelah reaksi transesterifikasi selesai maka akan terbentuk gliserol berupa endapan kental yang berada dibawah metil ester (biodiesel). Gliserol dipisahkan dengan cara mengalirkan keluar dari larutan metil ester (biodiesel). Metil ester (biodiesel) selanjutnya dicuci dari sisa katalis dengan air yang mengandung asam lemah (CH₃COOH 0,01 %).

Kondisi proses transesterifikasi adalah sebagai berikut :

- a. Konsentrasi katalis NaOH 0,5 - 1,5%
- b. Suhu 50 - 70 °C
- c. Konsentrasi metanol 5 - 15 %
- d. Waktu reaksi 30 menit

Tahapan kegiatan ini bertujuan mencari kondisi optimum proses transesterifikasi dari minyak jarak pagar pada skala laboratorium, untuk mendapatkan konsentrasi katalis NaOH, suhu dan konsentrasi metanol terbaik. Disain eksperimen dan analisis hasil optimasi variabel proses yang berpengaruh dilakukan dengan menggunakan *Response Surface Method (RSM)* (Montgomery, 1998). Analisis yang dilakukan terhadap optimasi proses transesterifikasi minyak jarak pagar adalah bilangan asam dan kekentalan

Validasi kondisi optimum proses esterifikasi-transesterifikasi untuk produksi metil ester (biodiesel) yang dihasilkan.

Validasi kondisi optimum proses esterifikasi-transesterifikasi untuk produksi metil ester (biodiesel), dan karaktersasi metil ester (biodiesel) yang dihasilkan adalah sebagai berikut :

1. Keberadaan atau terbentuknya senyawa metil ester yang dideteksi dengan *Fourier Transform Infra Red (FTIR)*

2. Analisis sifat fisiko kimia metil ester (biodiesel) berdasarkan standar yang dikeluarkan oleh SNI adalah sebagai berikut :
 - a. Viskositas Kinematik 40 °C dan 100 °C (ASTM D-445)
 - b. Indeks Viskositas/Viscosity Index (ASTM D-2270)
 - c. Angka Asam mg KOH/g (ASTM D-974)
 - d. Titik Tuang/*Pour Point* (ASTM D-97).
 - e. Titik Kilat /*flash Point* (ASTM D-93)
 - f. Kandungan air/*Water Content* (ASTM D-95)
 - g. Kandungan Belerang / *Sulphur Content* (ASTM D-5185)
 - h. Conradson Carbon Residu dengan Distilasi Destruksi (ASTM D-189)
 - i. Sedimen (ASTM D-473)

Rancangan Percobaan

Kajian Pengaruh Proses *Degumming* dan tidak dilakukan *Degumming* Minyak Jarak Pagar terhadap Bilangan Asam dan Kekentalan Metil Ester yang dihasilkan

Pada penelitian kajian pengaruh proses *degumming* dan tanpa dilakukan *degumming* pada minyak jarak pagar terhadap bilangan asam dan kekentalan analisa statistiknya adalah membandingkan rata – rata antara dua hasil percobaan yaitu minyak jarak pagar yang di *degumming* dan minyak jarak pagar yang tidak dilakukan *degumming* Untuk menggambarkan uji antara dua populasi, maka analisis yang digunakan adalah uji rata-rata sampel t independen (t-Test/Uji t) dan analisa keragaman (ANOVA), pengolahan data dilakukan dengan menggunakan *software* Minitab 14.

Kajian Pengaruh Jenis Katalis Heterogen dan Konsentrasi Katalis terhadap Bilangan Asam

Pada penelitian kajian pengaruh jenis katalis heterogen dan konsentrasi katalis terhadap bilangan asam, maka analisis statistik yang digunakan adalah analisa keragaman (ANOVA). Model rancangan percobaannya adalah disain faktorial untuk dua faktor dan uji yang dilakukan adalah *Fisher's test*.

(pengolahan data dilakukan dengan menggunakan *software* Minitab 14). Model linier dari rancangan percobaan adalah :

$$Y_{ijk} = \mu + \alpha_i + \beta_j + \alpha\beta_{ij} + \rho_k + \varepsilon_{ijk}$$

Dimana :

Y_{ijk} : nilai pengamatan pada factor A taraf ke-i, factor B taraf ke-j, dan kelompok ke-k.

μ α_i β_j : komponen aditif rata-rata, pengaruh utama factor A dan B

$\alpha_i \beta_j$: komponen interaksi dari faktor A dan B

ρ_k : pengaruh aditif dari kelompok dan diasumsikan tidak berinteraksi dengan perlakuan

ε_{ijk} : pengaruh acak yang menyebar normal

Kajian Pengaruh Konsentrasi Metanol terhadap Bilangan Asam

Pada penelitian kajian pengaruh konsentrasi metanol terhadap bilangan asam, analisa statistik yang digunakan adalah analisis regresi linier sederhana.

Model rancangan percobaannya adalah sebagai berikut :

$$Y = \alpha + \beta X$$

Dimana : Y = Peubah tak bebas

X = Peubah bebas

α = Intersep

β = Kemiringan (gradien)

Keterandalan model yang diperoleh dilihat dari kemampuan model menerangkan keragaman nilai peubah Y. Ukuran ini disebut koefisien determinasi (R^2).

Pengolahan data dilakukan dengan menggunakan *software* SAS.

Response Surface Method (RSM)

Metoda perancangan percobaan faktorial membuat data menjadi bentuk ortogonal dan mencegah permasalahan dalam mengestimasi nilai koefisien model. Metoda ini hanya menggunakan variabel *input* yang relatif penting dan berpengaruh, selanjutnya mengembangkan model yang efisien. Dengan perencanaan yang sistematis dimana variabel-variabel berubah secara simultan

pada satu waktu, akan mengurangi jumlah percobaan. Sifat ortogonal dari perancangan faktorial mengakibatkan pengujian statistik menjadi efektif, memberikan estimasi *sum of square* tiap-tiap variabel sebaik kombinasi variabel. Estimasi koefisien model mempunyai variansi yang lebih rendah dibandingkan dengan perancangan percobaan nonortogonal (Montgomery *et al*, 1998).

Respon Surface Method (RSM) adalah suatu kumpulan dari teknik-teknik statistika dan matematika yang berguna untuk menganalisis permasalahan tentang beberapa variabel bebas yang mempengaruhi variabel tak bebas atau respon, serta bertujuan mengoptimalkan respon itu. Metodologi permukaan respon dapat dipergunakan peneliti untuk : (1) mencari fungsi pendekatan yang cocok untuk meramalkan respon yang akan datang (2) menentukan nilai - nilai dari variabel bebas yang mengoptimalkan respon yang dipelajari. Pada dasarnya analisis permukaan respon adalah serupa dengan analisis regresi yaitu menggunakan prosedur pendugaan parameter fungsi respon berdasarkan metoda kuadrat terkecil (*least square method*) dan diperluas dengan menerapkan teknik matematik untuk menentukan titik - titik optimum agar dapat ditemukan respon yang optimum (maksimum atau minimum). Biasanya bentuk hubungan antara respon dan variabel-variabel bebas tidak diketahui. Maka langkah pertama dari metodologi permukaan respon adalah mencari suatu pendekatan yang cocok untuk menggambarkan hubungan fungsional yang tepat di antara respon Y dan sekumpulan variabel bebas yang dispesifikasikan. Pada tahap awal dirumuskan model regresi polinomial dengan ordo yang rendah (satu), merupakan regresi linier (Montgomery *et al*, 1998) :

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \dots + \beta_k X_k + \varepsilon$$

Jika terdapat lengkungan dalam sistem, maka dapat dirumuskan model polinomial dengan derajat yang lebih tinggi, misalnya seperti model polinomial ordo kedua. Pada dasarnya *Steepest Ascent Method* (metoda dakian tercuram) merupakan suatu prosedur untuk mencari daerah respon maksimum dan prosedur untuk mencari respon minimum disebut dengan *Steepest Descent Method* (metoda turunan tercuram), keduanya merupakan prosedur efisien dalam percobaan untuk mencari titik-titik optimum (maksimum atau minimum). Langkah-langkah prosedural metoda dakian tercuram adalah sebagai berikut : (1). Menetapkan

fungsi respon ordo pertama dalam suatu daerah yang dibatasi oleh variabel-variabel bebas (X_1, X_2, \dots, X_k). Pada tahap awal ini digunakan rancangan faktorial sederhana berukuran 2^k untuk menduga koefisien - koefisien persamaan dengan menggunakan *least square method*. (2) Menetapkan lintasan dakian tercuram. Jika terdapat dua variabel bebas ($X_1, X_2, k=2$), maka respon dari kontur-kontur Y merupakan sederet garis-garis paralel. (3) Percobaan dilanjutkan sepanjang lintasan dakian tercuram itu, sampai tidak diperoleh lagi peningkatan respon yang diamati.

Optimasi Proses Esterifikasi Minyak Jarak Pagar

Optimasi pada tahap penelitian ini bertujuan untuk mengkaji proses esterifikasi yang optimal pada skala laboratorium. Kondisi proses esterifikasi yang dioptimasi yaitu konsentrasi katalis (X_1), waktu reaksi (X_2), dan konsentrasi metanol (X_3).

Disain eksperimen yang digunakan adalah 2^3 faktorial dengan tiga variabel berpengaruh, enam ulangan *center point*, dan enam pengaruh kuadrat variabel. Disain eksperimen dan analisis hasil optimasi variabel proses yang berpengaruh dilakukan dengan menggunakan *Central Composite Design (CCD)* dan *Response Surface Method (RSM)* (Box *et al.*, 1978). Model persamaan matematis dari rancangan tersebut adalah sebagai berikut :

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{33} X_3^2 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3 + \varepsilon$$

Dimana :

Y	: variabel respon
$\beta_0, \beta_1, \beta_{11}, \dots, \beta_{23}$: parameter regresi
X_1	: variabel bebas persen katalis
X_2	: variabel bebas waktu reaksi
X_3	: variabel konsentrasi metanol
ε	: komponen galat

Pada proses esterifikasi, optimasi ini bertujuan untuk menentukan waktu reaksi, perbandingan metanol, jumlah katalis yang sesuai, sehingga menghasilkan bilangan asam terendah. Langkah-langkah yang dilakukan adalah sebagai berikut :

- a. Menentukan taraf –taraf faktor percobaan seperti terlihat pada Tabel 8 dan 9.
- b. Melakukan pengumpulan data percobaan berdasarkan matrik pengamatan.
- c. Melakukan pengujian ordo satu, jika hasil pengujian menunjukkan berbeda nyata secara statistik maka dilanjutkan pembuatan model permukaan respon ordo dua.
- d. Melakukan analisis regresi dan komputasi. Menentukan pendugaan hasil berdasarkan data yang dimiliki dan perhitungan nilai R^2
- e. Melakukan pengujian ketepatan model.

Tabel 8. Rancangan percobaan matrik orde satu proses esterifikasi respon bilangan asam terhadap konsentrasi zeolit, waktu dan konsentrasi metanol

Run	Variabel Kode			Variabel Asli			Respon (Y)
	X1	X2	X3	X1 (%)	X2 (menit)	X3 (mol)	
1.	-1	-1	-1	2	90	1 : 0,377	
2.	1	-1	-1	4	90	1 : 0,377	
3.	-1	1	-1	2	150	1 : 0,377	
4.	1	1	-1	4	150	1 : 0,377	
5.	-1	-1	1	2	90	1 : 1,134	
6.	1	-1	1	4	90	1 : 1,134	
7.	-1	1	1	2	150	1 : 1,134	
8.	1	1	1	4	90	1 : 1,134	
9.	0	0	0	3	120	1 : 0,766	
10.	0	0	0	3	120	1 : 0,766	
11.	0	0	0	3	120	1 : 0,766	
12.	0	0	0	3	120	1 : 0,766	
13.	0	0	0	3	120	1 : 0,766	
14.	0	0	0	3	120	1 : 0,766	

Tabel 9. Rancangan percobaan matrik orde dua proses esterifikasi respon bilangan asam terhadap konsentrasi zeolit, waktu dan konsentrasi metanol

Run	Variabel Kode			Variabel Asli			Respon (Y)
	X1	X2	X3	X1 (%)	X2 (menit)	X3 (mol)	
1.	-1	-1	-1	2	90	1 : 0,38	
2.	1	-1	-1	4	90	1 : 0,38	
3.	-1	1	-1	2	150	1 : 0,38	
4.	1	1	-1	4	150	1 : 0,38	
5.	-1	-1	1	2	90	1 : 1,14	
6.	1	-1	1	4	90	1 : 1,14	
7.	-1	1	1	2	150	1 : 1,14	
8.	1	1	1	4	90	1 : 1,14	
9.	0	0	0	3	120	1 : 0,77	
10.	0	0	0	3	120	1 : 0,77	
11.	0	0	0	3	120	1 : 0,77	
12.	0	0	0	3	120	1 : 0,77	
13.	0	0	0	3	120	1 : 0,77	
14.	0	0	0	3	120	1 : 0,77	
15.	1,682	0	0	4,68	120	1 : 0,77	
16.	-1,682	0	0	1,32	120	1 : 0,77	
17.	0	1,682	0	3	170,46	1 : 0,77	
18.	0	-1,682	0	3	69,54	1 : 0,77	
19.	0	0	1,682	3	120	1 : 1,40	
20.	0	0	-1,682	3	120	1 : 0,12	

Optimasi Proses Transesterifikasi Minyak Jarak Pagar

Optimasi pada tahap penelitian ini bertujuan untuk mengkaji proses transesterifikasi yang optimal pada skala laboratorium. Kondisi proses transesterifikasi yang dioptimasi yaitu konsentrasi katalis NaOH (X_1), suhu reaksi (X_2) dan konsentrasi metanol (X_3).

Dalam percobaan ini yang digunakan adalah 2^3 faktorial dengan tiga variabel berpengaruh, enam ulangan *center point*, dan enam pengaruh kuadrat variabel. Disain eksperimen dan analisis hasil optimasi variabel proses yang berpengaruh dilakukan dengan menggunakan *Central Composite Design (CCD)* dan *Response Surface Methodol (RSM)* (Box *et al.*, 1978). Model persamaan matematis dari rancangan tersebut adalah sebagai berikut :

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{33} X_3^2 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3 + \varepsilon$$

Dimana :

Y	: variabel respon
$\beta_0, \beta_1, \beta_{11}, \dots, \beta_{23}$: parameter regresi
X_1	: variabel bebas persen katalis
X_2	: variabel bebas suhu
X_3	: variabel konsentrasi metanol
ε	: komponen galat

Pada proses transesterifikasi, optimasi ini bertujuan untuk menentukan suhu dan waktu reaksi yang sesuai, sehingga menghasilkan bilangan asam dan kekentalan terendah. Langkah-langkah yang dilakukan adalah sebagai berikut :

- Menentukan taraf –taraf faktor percobaan seperti terlihat pada Tabel 10 dan 11.
- Melakukan pengumpulan data percobaan berdasarkan matrik pengamatan.
- Melakukan pengujian ordo satu, jika hasil pengujian menunjukkan berbeda nyata secara statistik maka dilanjutkan pembuatan model permukaan respon ordo dua.
- Melakukan analisis regresi dan komputasi. Menentukan pendugaan hasil berdasarkan data yang dimiliki dan perhitungan nilai R^2
- Melakukan pengujian ketepatan model.

Tabel 10. Rancangan percobaan matrik orde satu proses transesterifikasi respon bilangan asam dan kekentalan terhadap konsentrasi NaOH, suhu dan konsentrasi metanol

Run	Variabel Kode			Variabel Asli			Respon (Y)
	X1	X2	X3	X1 (%)	X2 ($^{\circ}$ C)	X3 (mol)	
1	-1	-1	-1	0,5	50	1 : 0,38	
2	1	-1	-1	1,5	70	1 : 0,38	
3	-1	1	-1	0,5	50	1 : 0,38	
4	1	1	-1	1,5	70	1 : 0,38	
5	-1	-1	1	0,5	50	1 : 1,14	
6	1	-1	1	1,5	70	1 : 1,14	
7	-1	1	1	0,5	50	1 : 1,14	
8	1	1	1	1,5	70	1 : 1,14	
9	0	0	0	1	60	1 : 0,77	
10	0	0	0	1	60	1 : 0,77	
11	0	0	0	1	60	1 : 0,77	
12	0	0	0	1	60	1 : 0,77	
13	0	0	0	1	60	1 : 0,77	
14	0	0	0	1	60	1 : 0,77	

Tabel 11. Rancangan percobaan matrik orde dua proses esterifikasi respon bilangan asam dan kekentalan terhadap konsentrasi zeolit, waktu dan konsentrasi metanol

Run	Variabel Kode			Variabel Asli			Respon (Y)
	X1	X2	X3	X1 (%)	X2 (menit)	X3 (mol)	
1	-1	-1	-1	0,5	50	1 : 0,38	
2	1	-1	-1	1,5	50	1 : 0,38	
3	-1	1	-1	0,5	70	1 : 0,38	
4	1	1	-1	1,5	70	1 : 0,38	
5	-1	-1	1	0,5	50	1 : 1,14	
6	1	-1	1	1,5	50	1 : 1,14	
7	-1	1	1	0,5	70	1 : 1,14	
8	1	1	1	1,5	70	1 : 1,14	
9	0	0	0	1	60	1 : 0,77	
10	0	0	0	1	60	1 : 0,77	
11	0	0	0	1	60	1 : 0,77	
12	0	0	0	1	60	1 : 0,77	
13	0	0	0	1	60	1 : 0,77	
14	0	0	0	1	60	1 : 0,77	
15	1,682	0	0	1,84	60	1 : 0,77	
16	-1,682	0	0	0,16	60	1 : 0,77	
17	0	1,682	0	1	62	1 : 0,77	
18	0	-1,682	0	1	43	1 : 0,77	
19	0	0	1,682	1	60	1 : 1,40	
20	0	0	-1,682	1	60	1 : 0,12	

Percobaan	Variabel Kode			Respon (Y)
	X1	X2	X3	
Titik Faktorial	-1	-1	-1	
	1	-1	-1	
	-1	1	-1	
	1	1	-1	
	-1	-1	1	
	1	-1	1	
	-1	1	1	
	1	1	1	
Titik Pusat	0	0	0	
	0	0	0	
	0	0	0	
	0	0	0	
	0	0	0	
	0	0	0	
Titik Bintang	1,682	0	0	
	-1,682	0		
	0	1,682	0	
	0	-1,682	0	
	0	0	1,682	
	0	0	-1,682	

HASIL DAN PEMBAHASAN

Potensi Minyak Jarak Pagar sebagai Biodiesel

Tanaman jarak pagar menghasilkan biji yang memiliki kandungan minyak cukup tinggi, yaitu sekitar 35 - 45%. Minyak yang dihasilkan dari biji jarak pagar sangat potensial untuk dimanfaatkan sebagai bahan bakar alternatif. Sebagai perbandingan minyak diesel adalah hidrokarbon yang mengandung 8-10 atom karbon per molekul, sedangkan hidrokarbon yang terkandung pada minyak jarak pagar adalah 16-18 atom karbon per molekul.

Minyak Jarak pagar (*Jatropha curcas oil*) dipilih sebagai bahan baku biodiesel karena beberapa sifat fisik dan kimianya yang diperlukan pada pembakaran mesin diesel. Untuk mendapatkan minyak jarak pagar, maka dilakukan pengempaan. Sebelum dilakukan pengempaan, biji jarak pagar diberi perlakuan pendahuluan berupa pemberian suhu panas atau pemasakan. Pemasakan dapat dilakukan dengan cara dioven atau pengukusan dengan menggunakan uap panas (*steam*). Pemasakan biji jarak pagar bertujuan untuk menggumpalkan protein dalam biji jarak pagar. Penggumpalan protein diperlukan untuk efisiensi ekstraksi.

Pada penelitian ini digunakan biji jarak pagar yang berasal dari dua daerah, yaitu Kebumen, dan Nusa Tenggara Barat. Data-data rendemen masing-masing minyak dari kedua daerah tersebut di atas dapat dilihat pada Tabel 12.

Tabel 12. Data rendemen minyak dan bilangan asam minyak jarak pagar terhadap biji tanpa tempurung.

No	Asal Biji Jarak Pagar	Rendemen Minyak tanpa tempurung (%)	Bilangan Asam (mg KOH/g)
1	Kebumen	42,02 %	5,28
		40,34 %	7,88
		38,98 %	9,96
2	NTB	41,66 %	8,81
		38,78 %	10,09
		40,55 %	9,00

Pada Tabel 12 dapat dilihat perbandingan sifat fisik minyak jarak pagar dari tiap daerah yang digunakan sebagai bahan baku biodiesel. Hasil pengempaan minyak jarak pagar pada tiap daerah menunjukkan hasil rendemen yang berbeda, diduga disebabkan karena pengaruh dari kualitas biji, kondisi tumbuh tanaman, waktu pemanenan, dan iklim.

Ekstraksi Minyak Biji Jarak Pagar

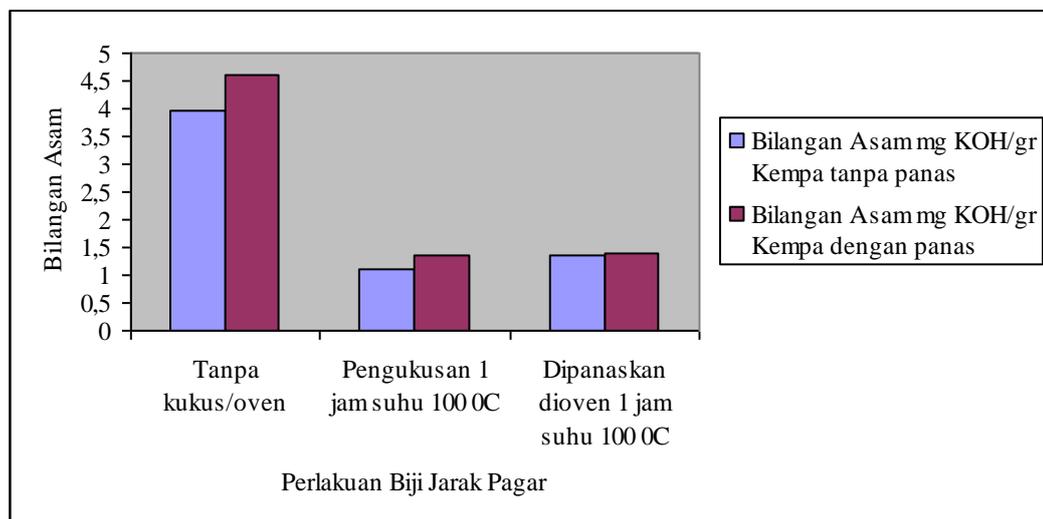
Ekstraksi adalah suatu cara untuk mendapatkan minyak atau lemak dari bahan yang mengandung minyak atau lemak. Pada pengolahan minyak dan lemak, pengerjaan yang dilakukan tergantung pada sifat alami minyak atau lemak tersebut dan juga tergantung dari hasil akhir yang dikehendaki. Ekstraksi minyak dan lemak dari biji-bijian tidak akan berpengaruh terhadap komposisi gliserida, tetapi berpengaruh terhadap jumlah dan sifat alami dari beberapa komponen yang terdapat dalam jumlah kecil.

Biji jarak pagar sebelum dikempa, perlu dihentikan aktivitas enzimatik yang dapat menyebabkan meningkatnya keasaman minyak tersebut. Dalam penelitian ini dilakukan beberapa perlakuan biji jarak pagar yaitu pemanasan menggunakan cara pengukusan selama satu jam pada suhu 100-110 °C, pemanasan dengan oven selama satu jam pada suhu 100-110 °C, dan sebagai kontrol adalah perlakuan tanpa pemanasan. Biji jarak pagar yang telah dipanaskan selanjutnya dikempa dengan alat kempa hidrolis menggunakan pemanasan suhu 50 °C dan sebagai kontrol adalah kempa tanpa pemanasan dengan tekanan 20 ton. Informasi pengaruh proses perlakuan pendahuluan biji jarak pagar terhadap bilangan asam, kadar air dan rendemen minyak jarak pagar disajikan pada Tabel 13.

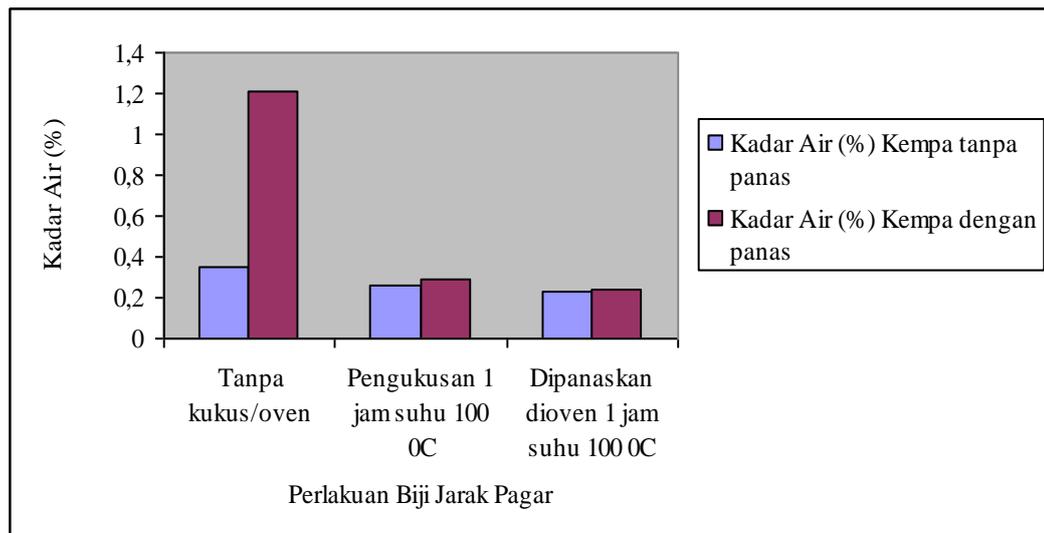
Tabel 13. Pengaruh proses perlakuan pendahuluan pada biji jarak pagar terhadap bilangan asam, kadar air dan rendemen minyak

Perlakuan	Bilangan Asam (mg KOH/g)		Kadar Air (%)		Rendemen (%)	
	Kempa tanpa panas	Kempa panas suhu 50 ⁰ C	Kempa tanpa panas	Kempa panas suhu 50 ⁰ C	Kempa tanpa panas	Kempa panas suhu 50 ⁰ C
Tanpa kukus/oven	3,976	4,596	0,350	1,210	26,230	28,430
Pengukusan satu jam suhu 100 – 110 °C	1,350	1,380	0,260	0,290	30,020	35,110
Pengovenan satu jam suhu 100 – 110 °C	1,120	1,340	0,230	0,240	30,810	35,740

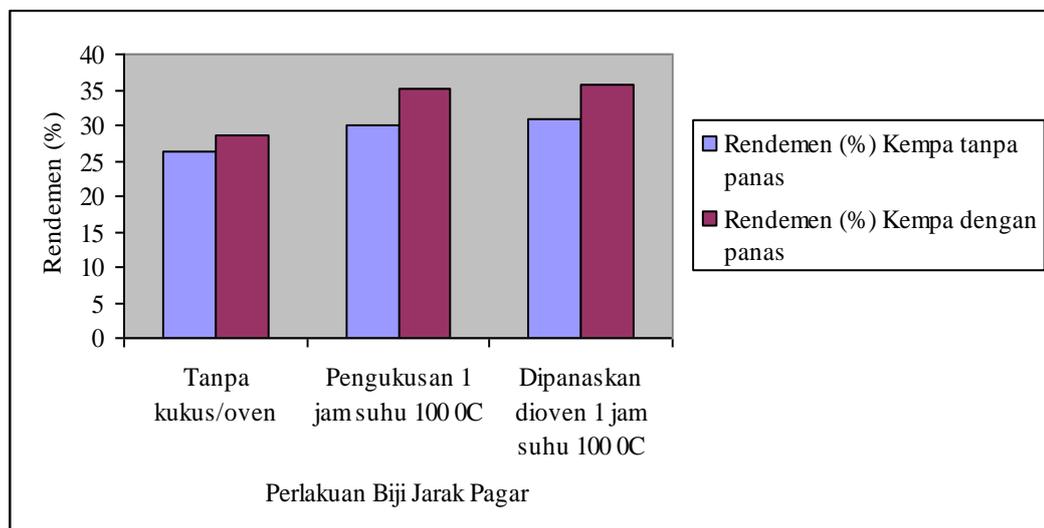
Adapun informasi pengaruh proses perlakuan pendahuluan biji jarak pagar terhadap bilangan asam, kadar air dan rendemen minyak jarak pagar disajikan pada Gambar 8, 9, dan 10.



Gambar 8. Bilangan asam pada beberapa perlakuan biji jarak agar



Gambar 9. Kadar air pada beberapa perlakuan biji jarak pagar



Gambar 10. Rendemen minyak pada beberapa perlakuan biji jarak pagar

Dari hasil penelitian perlakuan pendahuluan terhadap biji jarak pagar pada Tabel 13 atau Gambar 8, 9, dan 10 di atas dapat dilihat bahwa pemanasan dengan menggunakan oven selama satu jam pada suhu 100-110 °C memberikan angka bilangan asam dan kadar air yang rendah dibandingkan dengan cara pengukusan dan pengempaan tanpa pemanasan. Pengempaan biji jarak pagar dengan pemanasan memberikan rendemen yang tinggi dan bilangan asam yang dihasilkan juga lebih tinggi dari perlakuan tanpa pemanasan. Hal ini disebabkan pengempaan dengan pemanasan menyebabkan sebagian minyak teroksidasi.

Karakterisasi Minyak Jarak Pagar

Minyak dan lemak termasuk salah satu anggota dari golongan lipid, yaitu merupakan lipid netral. Kandungan utama minyak nabati adalah ester gliserol dari asam lemak yang disebut trigliserida. Trigliserida merupakan ester dari satu molekul gliserol dengan tiga molekul asam lemak. Jenis asam lemak dalam trigliserida sangat mempengaruhi sifat-sifat trigliserida yang dibentuknya. Pada umumnya asam lemak yang terdapat di alam, memiliki jumlah atom C genap dan masing-masing asam lemak dibedakan antara satu dan lainnya berdasarkan jumlah atom karbon dalam rantai, jumlah dan letak ikatan rangkap antara atom karbon. Asam lemak yang membentuk trigliserida ada dua macam yaitu asam lemak jenuh (*saturated*) yang tidak mengandung ikatan rangkap dan asam lemak tidak jenuh (*unsaturated*) yang mengandung ikatan rangkap satu (*monounsaturated*) atau lebih dari satu ikatan rangkap (*polyunsaturated*). Derajat ketidakjenuhan rata-rata dari asam lemak atau campuran asam lemak dinyatakan dengan bilangan iod. Asam lemak tidak jenuh kurang stabil bila dibandingkan dengan asam lemak jenuh .

Beberapa keuntungan minyak nabati apabila digunakan sebagai bahan baku biodiesel adalah : *renewable*, *biodegradable*, dan *non-toxic* (Soerawidjaja *et al.*, 2005). Beberapa kelemahan minyak nabati adalah ketidakstabilannya terhadap oksidasi, sifat pada suhu rendahnya buruk. Oksidasi terjadi karena molekul-molekul bereaksi secara kimiawi dengan oksigen. Produk-produk oksidasi yang terbentuk akan mengentalkan bahan bakar. Pengaruh buruk terhadap bahan bakar yang mengalami oksidasi adalah naiknya kekentalan dan menyebabkan bilangan asam naik, sehingga akan mengakibatkan karat dan keausan pada logam yang akhirnya akan menimbulkan endapan (deposit). Pada Tabel 14 dapat dilihat kandungan asam lemak tidak jenuh beberapa jenis minyak nabati dibandingkan dengan minyak jarak pagar.

Tabel 14. Kandungan asam lemak tidak jenuh yang ada dalam beberapa minyak nabati.

No	Minyak nabati	Asam lemak tidak jenuh	Bilangan Iod
1	Minyak jarak pagar (<i>Jatropha curcas L</i>)	Asam Oleat, $C_{18}H_{34}O_2$ ($C_{18:1}$) = 47.97 %	97-108.5
2	Minyak jarak (<i>Castor oil</i>)	Asam Risinoleat, $C_{18}H_{34}O_3$ ($C_{18:1}$) = 89.5 %	81-90
3	Minyak kelapa sawit (<i>Palm oil</i>)	Asam Oleat, $C_{18}H_{34}O_2$ ($C_{18:1}$) = 38 %	8.5
4	Minyak kedelai (<i>Soybean oil</i>)	Asam linoleat & Asam linolenat $C_{18}H_{32}O_2$ ($C_{18:2}$) & $C_{18}H_{30}O_2$ ($C_{18:3}$) = 75 %	107-137

Sumber : La Puppung, 1986

Minyak jarak pagar termasuk dalam golongan minyak lemak atau *fatty oil*. Minyak jarak pagar merupakan trigliserida dari asam risinoleat. Minyak jarak pagar umumnya tidak berwarna, namun banyak dijumpai minyak jarak yang berwarna bening kekuningan. Minyak jarak pagar mempunyai rasa asam dan dapat dibedakan dengan trigliserida lainnya karena bobot jenis, kekentalan dan bilangan asam yang nilainya relatif tinggi.

Karakterisasi minyak jarak pagar perlu dilakukan untuk mengetahui sifat-sifat fisiko kimia minyak jarak pagar yang akan digunakan dalam penelitian. Sifat fisiko kimia yang dianalisa meliputi bilangan iod, bilangan penyabunan, kadar air, massa jenis, kekentalan, indeks bias, bilangan asam, *flash point*, *pour point* dan komponen asam lemaknya menggunakan kromatografi gas. Dari hasil penelitian dapat dilihat karakterisasi sifat fisiko kimia minyak jarak pagar dengan cara kempa yang disajikan pada Tabel 15.

Tabel 15. Karakterisasi sifat fisiko kimia minyak jarak pagar

Sifat	Minyak	Metode
Warna	Kuning	
Densitas, g/cm ³	0.9157	ASTM D-1298
Flash Point, °C	270	ASTM D-92
Pour Point, °C	0	ASTM D-97
Viskositas 40°C, cSt	34.17	ASTM D-445
Viskositas 100°C, cSt	7.95	ASTM D-445
Viskositas Indeks	217	ASTM D-2270
TAN, mg KOH/gr	8,81	ASTM D-974-97
Indeks bias 25 °C	1.4655	ASTM D-
Bilangan penyabunan mg KOH/gr	96.7	
Kadar air, %	0.07	ASTM D-4377
Bilangan Iod, gr/ 100 gr	108.5	DIN 53241
Komposisi Kimia, %		
Asam Laurat	0.061	Gas-Chromatography
Asam Miristat	0.112	
Asam Palmitat	16.867	
Asam Stearat	0.132	
Asam Oleat	47.929	
Asam Linoleat	34.419	
Asam Linolenat	0.081	

Hasil karakterisasi sifat fisiko kimia dari minyak jarak pagar dengan cara kempa tanpa pemanasan dijelaskan dibawah ini :

Bilangan Iod

Bilangan iod minyak jarak pagar pada Tabel 15 bernilai 90,40. Nilai ini memperlihatkan bahwa nilai tersebut masih dibawah nilai bilangan iod pada minyak kedelai 107-137 (Tabel 14), sehingga dapat digolongkan kedalam minyak yang tidak mengering. Bilangan iod tersebut menunjukkan bahwa minyak jarak pagar bersifat hidrokarbon tidak jenuh karena pada minyak jarak pagar memiliki ikatan rangkap.

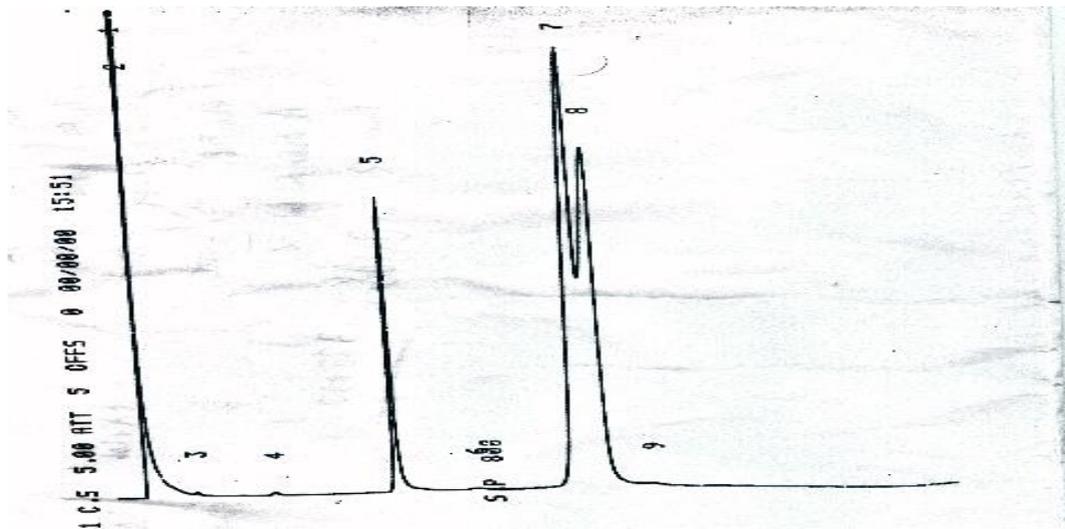
Apabila bilangan iod yang dihasilkan cukup tinggi (> 100), maka minyak tersebut mudah teroksidasi sehingga didalam penyimpanannya akan menimbulkan bau tengik.

Asam lemak yang tidak jenuh dalam minyak mampu menyerap sejumlah iod dan membentuk senyawa yang jenuh, besarnya jumlah iod yang diserap menunjukkan banyaknya ikatan rangkap atau ikatan tidak jenuh. Pada minyak jarak pagar nilai bilangan iod cukup tinggi namun masih dibawah 100. Minyak jarak pagar digolongkan jenis minyak yang tidak mengering. Minyak jarak pagar dapat digunakan sebagai bahan bakar, tetapi karena adanya ikatan rangkap (ketidakjenuhan) maka minyak jarak pagar menjadi tidak stabil.

Komposisi Asam Lemak

Hasil pengukuran komposisi asam lemak minyak jarak pagar dengan metoda kromatografi gas (Gambar 11) dapat dilihat bahwa komponen asam oleat (47,929%) yang memiliki satu ikatan rangkap dan asam linoleat (34,419%) yang memiliki dua ikatan rangkap, merupakan komponen – komponen yang dominan dalam minyak jarak pagar. Adanya ikatan rangkap pada minyak jarak pagar tersebut membuat minyak menjadi tidak stabil, sehingga perlu tahapan proses selanjutnya untuk menjadikan minyak tersebut stabil (Ketaren, 1986).

Untuk memperbaiki sifat fisik dan kimia minyak jarak pagar, maka dilakukan disain proses dua tahap yaitu esterifikasi-transesterifikasi (estrans). Esterifikasi merupakan reaksi antara asam lemak dengan alkohol menghasilkan ester, sedangkan transesterifikasi adalah reaksi ester untuk menghasilkan ester baru yang mengalami pertukaran posisi asam lemak (Sontag, 1982). Dari uraian sifat fisik dan kimia di atas, maka dapat disimpulkan bahwa minyak jarak pagar mempunyai potensi sebagai bahan baku untuk bahan bakar (*biofuel*), tetapi perlu dilakukan disain proses untuk meningkatkan kestabilannya.



Gambar 11. Kromatogram komposisi asam lemak minyak jarak pagar

Spektrum Sidik Jari FTIR Minyak Jarak Pagar

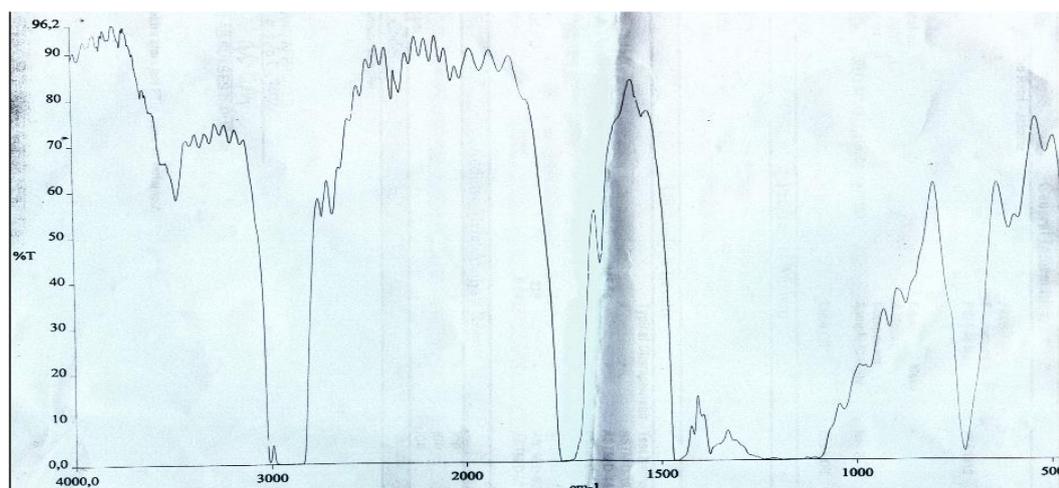
Spektroskopi adalah pengukuran dari radiasi elektromagnetik oleh zat, yang dipakai untuk menentukan struktur organik. Spektroskopi sangat penting dilakukan, karena absorpsi energi dari spektrum elektromagnetik dapat dikorelasikan dengan struktur dari senyawanya.

Spektrofotometer yang digunakan untuk menentukan rumus bangun dari suatu zat ada tiga jenis yaitu spektroskopi infra merah, spektroskopi ultra violet dan cahaya biasa, dan spektroskopi resonansi magnetik nuklir. Spektrum infra merah digunakan untuk mengidentifikasi gugus fungsional dalam sebuah molekul. Sinar ultra violet dan sinar biasa untuk menentukan tingkat konjugasi dari ikatan pi dalam senyawa dan berguna dalam analisis kuantitatif. Spektrum resonansi magnetik nuklir untuk menentukan kerangka karbon dan gugus hidrokarbon dari rumus bangun.

Dalam spektrofotometer infra merah, radiasi infra merah dengan panjang gelombang yang berturut-turut makin besar dialirkan melalui cuplikan, kemudian persentase transmisinya diukur. Persentase transmisi kebalikan dari ukuran absorpsi dari radiasi infra merah. Secara teoritis bila suatu senyawa tidak mengabsorpsi radiasi pada suatu panjang gelombang, berarti transmisinya 100 %. Bila semua radiasi diserap (absorpsi) maka transmisinya 0 % (Fessenden, 1997).

Suatu spektrum adalah grafik dari panjang gelombang dan energi yang diserapkan oleh suatu senyawa. Spektrum infra merah adalah grafik dari persentase transmitan dengan kenaikan panjang gelombang atau penurunan frekuensi (dalam jumlah gelombang cm^{-1}) atau dengan panjang gelombang (μm). Radiasi infra merah diabsorpsi oleh ikatan dan mendorong ikatan untuk merangsang getaran dengan energi yang lebih tinggi. Berbagai jenis ikatan mengabsorpsi radiasi infra merah pada berbagai frekuensi.

Pada pemeriksaan *Fourier Transform Infra Red* (FTIR) minyak jarak pagar memberikan spektrum yang dapat dilihat pada Gambar 12. Pada spektrum tersebut terlihat adanya pita serapan yang lebar didaerah pada bilangan gelombang 2800 – 2980 cm^{-1} , yang menunjukkan adanya vibrasi ulur C-H dari gugus $-\text{CH}_2$ dan $-\text{CH}_3$, serta satu pita serapan kecil pada bilangan gelombang 3050 cm^{-1} untuk gugus alkena $-\text{CH}=\text{CH}$. Pita serapan pada panjang gelombang 1720 cm^{-1} menunjukkan adanya gugus karbonil $>\text{C}=\text{O}$ dari esternya (Sudjadi, 1985).



Gambar 12. Spektrum infra merah minyak jarak pagar

Pengaruh *Degumming* Minyak Jarak Pagar terhadap Metil Ester (Biodiesel) yang dihasilkan

Tujuan utama proses pemurnian minyak adalah untuk menghilangkan rasa dan bau yang tidak enak, mencegah timbulnya warna yang tidak menarik, serta memperpanjang masa simpan minyak sebelum digunakan. Salah satu perlakuan

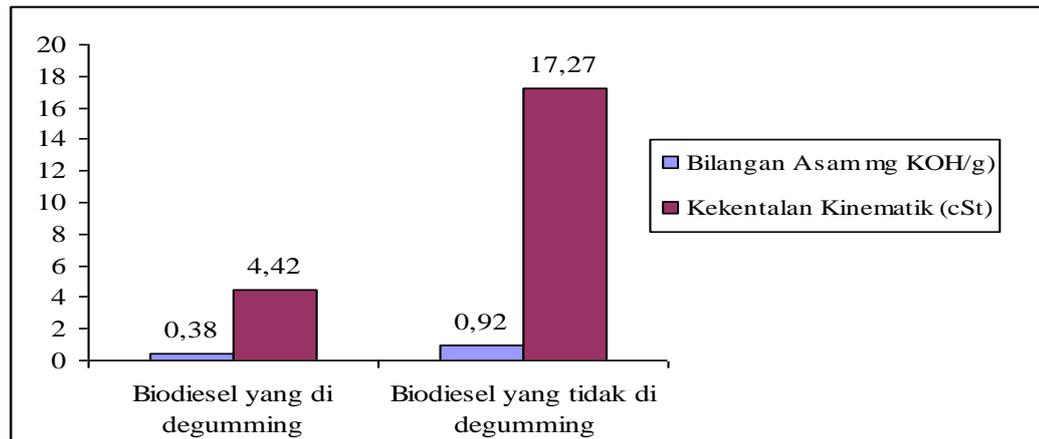
pendahuluan yang umum dilakukan terhadap minyak yang akan dimurnikan yaitu proses pemisahan gum (*degumming*).

Pada proses pembuatan biodiesel dari minyak jarak pagar, minyak perlu dimurnikan terlebih dahulu untuk menghilangkan senyawa pengotor yang masih terkandung di dalam minyak jarak pagar kasar. Senyawa pengotor yang terkandung di dalam minyak jarak pagar adalah *gum* (getah atau lendir yang terdiri dari fosfatida, protein, residu, karbohidrat, air, dan resin), asam lemak bebas, dan senyawa pengotor lainnya. Senyawa pengotor tersebut dapat menyebabkan rendahnya kualitas biodiesel yang dihasilkan sehingga mesin diesel tidak dapat beroperasi dengan baik. Sebagai contoh *gum* pada minyak jarak pagar dapat meningkatkan kekentalan biodiesel, sedangkan asam lemak bebas yang terkandung di dalam biodiesel akan menyebabkan korosif dan dapat menimbulkan kerak pada injektor mesin diesel. Bahan bakar dengan kekentalan tinggi akan cenderung menimbulkan masalah pada *fuel injection line* (Baranescu, Lusco, 1997). Selain itu kekentalan yang tinggi juga berpengaruh pada tekanan injeksi bahan bakar (Masjuki, Abdul Muin, 1996).

Proses pemurnian yang minimum dilakukan terhadap minyak jarak pagar adalah proses *degumming*. Proses *degumming* adalah proses pembentukan flok-flok dari zat terlarut serta terkoagulasinya zat-zat yang bersifat koloidal. Proses *degumming* diperlukan untuk menghilangkan sifat *emulsifier* bahan-bahan terlarut tersebut pada saat reaksi transesterifikasi. Proses *degumming* dapat dilakukan antara lain sebagai berikut : [1] *degumming* dengan pemanasan, [2] *degumming* dengan menggunakan asam, [3] *degumming* dengan alkali, [4] *degumming* dengan proses hidrasi, [5] *degumming* dengan reagen khusus.

Pada penelitian ini tahapan minimum yang dilakukan terhadap minyak jarak pagar adalah proses *degumming* dengan menggunakan asam dan pemanasan. Proses *degumming* minyak jarak pagar dilakukan dengan cara menambahkan asam fosfat konsentrasi 20% dengan persentase 3% (b/b) kedalam minyak, lalu dipanaskan sehingga akan membentuk senyawa fosfolipid yang mudah terpisah dari minyak. Kemudian dilakukan proses pemusingan (sentrifusi) (Ketaren, 1986).

Adapun hasil proses pembuatan metil ester (biodiesel) yang mengalami proses *degumming* dan tanpa dilakukan *degumming* disajikan pada Gambar 13.



Gambar 13. Bilangan asam dan kekentalan metil ester (biodiesel) yang telah mengalami proses *degumming* dan tanpa *degumming*

Dari hasil penelitian (Gambar 13) metil ester (biodiesel) yang mengalami proses *degumming* dapat dilihat bahwa nilai bilangan asam dan kekentalan kinematiknya rendah dibandingkan dengan metil ester (biodiesel) yang tidak mengalami proses *degumming*. Metil ester (biodiesel) yang mengalami proses *degumming* bilangan asamnya sebesar 0,38 mg KOH/g sampel dan kekentalan kinematik 4,42 cSt.

Hasil penelitian pengaruh proses *degumming* minyak jarak pagar terhadap metil ester (Biodiesel) yang dihasilkan, pengolahan data statistiknya menggunakan minitab 14 (Lampiran 9), sehingga dapat disimpulkan ; Bilangan asam metil ester (biodiesel) yang tidak mengalami proses *degumming* lebih besar dibandingkan bilangan asam respons metil ester (biodiesel) yang mengalami proses *degumming*. Hal ini dapat terlihat dari posisi rata-rata bilangan asam respons metil ester yang tidak mengalami proses *degumming* lebih rendah dari rata-rata bilangan asam respon metil ester yang mengalami proses *degumming*.

Interpretasi output analisa keragaman menunjukkan nilai statistik F adalah 14,36. Dalam tabel distribusi F pada tabel A4 (Lampiran 19), nilai F_(10%; 2,2) adalah 9. Nilai F masih berada dibawah nilai statistik F hasil pengamatan. Kesimpulan hasil uji adalah keragaman bilangan asam respons minyak jarak pagar tanpa *degumming* dan keragaman bilangan asam respons minyak jarak pagar yang di *degumming* secara statistik berbeda nyata (F hasil pengamatan > F tabel).

Penggunaan Katalis Heterogen Pada Proses Esterifikasi

Proses esterifikasi bertujuan untuk mengubah asam-asam lemak dari trigliserida dalam bentuk ester. Untuk mempercepat konversi asam lemak bebas menjadi metil ester pada proses esterifikasi diperlukan katalisator.

Katalis didasarkan atas bentuk atau struktur yang memiliki sifat selektif terhadap beberapa hal berikut ini (Richardson, 1989) :

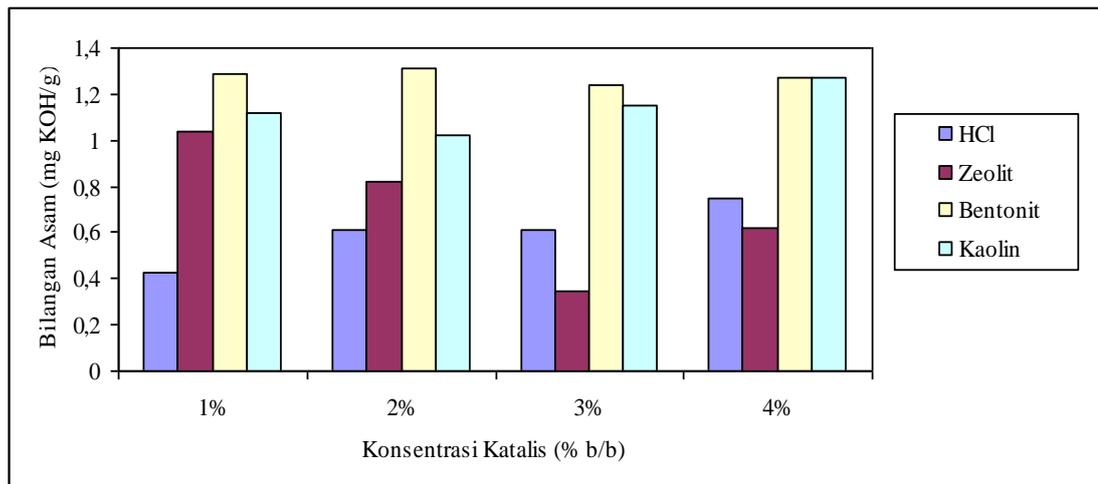
1. Selektivitas Reaktan

Katalis akan menyeleksi reaktan yang bereaksi pada permukaan dalam pori berdasarkan bentuk dan ukuran reaktan. Hal ini berlaku pada umpan yang terdiri atas beberapa ukuran molekul, sementara sebagian saja yang selektif sebagai reaktan. Apabila umpan yang akan direaksikan merupakan campuran karbon rantai lurus dan rantai bercabang maka dengan kemampuan selektif bentuk dari zeolit, komponen yang akan dilewatkan melalui pori katalis hanya yang memiliki rantai lurus sementara rantai bercabang tidak.

2. Selektivitas Produk

Disamping menyeleksi reaktan yang masuk, katalis juga akan menyeleksi produk yang dihasilkan dari reaksi. Produk yang dihasilkan memiliki ukuran molekul yang beragam, sementara hanya molekul yang mempunyai ukuran tertentu yang akan melewati mulut pori dan molekul yang tidak dikehendaki akan tersaring. Selanjutnya molekul yang tidak bisa melewati mulut pori tadi akan bereaksi kembali membentuk produk lain yang lebih kecil.

Pada penelitian ini digunakan katalis sam padat (katalis heterogen) yang mempunyai nilai keasaman, katalis tersebut adalah zeolit, bentonit dan kaolin pada level 1%, 2%, 3%, 4% dan sebagai kontrol adalah katalis HCl pada level 1%, 2%, 3%, dan 4%. Dari hasil penelitian (Gambar 14) dapat dilihat metil ester (biodiesel) yang dihasilkan pada beberapa konsentrasi katalisator proses esterifikasi-transesterifikasi (estrans) minyak jarak pagar terhadap pengaruh bilangan asam.



Gambar 14. Bilangan asam pada konsentrasi katalis 1%, 2%, 3 % dan 4% dari jenis katalis HCl, zeolit, bentonit dan kaolin

Dari hasil penelitian (Gambar 14) dapat dilihat bahwa katalisator jenis zeolit pada taraf 3 % (b/b) memberikan nilai bilangan asam terendah dibandingkan dengan katalisator bentonit dan kaolin. Hal ini disebabkan zeolit sebagai katalisator mempunyai pusat aktif dalam sistem pori katalisnya, dan pori tersebut tersusun dalam ukuran yang seragam. Sistem pori tersebut berhubungan dengan sifat kristal dari zeolit.

Zeolit berfungsi sebagai katalisator asam padat, karena kationnya dapat dipertukarkan, dimana kation tersebut menghambat reaksi karena tidak mempunyai kemampuan untuk memacu reaksi dengan reaktan. Zeolit umumnya memiliki kation jenis alkali (misal Na^+), jika kation ini ditukar dengan NH_4 yang diikuti pemanasan maka pada permukaan zeolit akan terdapat ion H^+ yang secara katalitik berfungsi sebagai pusat aktif. Kemampuan zeolit sebagai katalis dikarenakan zeolit memiliki sifat-sifat tertentu, diantaranya sebagai berikut (Richardson, 1989) :

1. Sifat pori mikronya yang dapat ditentukan

Zeolit yang berbentuk kristal memiliki banyak ruang kosong yang dapat memegang peranan penting dalam proses katalisis.

2. Ukuran kristal dan morfologinya yang dapat diubah-ubah

Jika digunakan sebagai katalis maka ukuran pori mikro dari zeolit memegang peranan penting. Secara umum aktivitas zeolit menurun dengan semakin meningkatnya ukuran kristal. Ukuran kristal yang besar menyebabkan distribusi

Al pada kristal tidak merata terutama pada permukaannya sehingga keasaman dari katalis menurun.

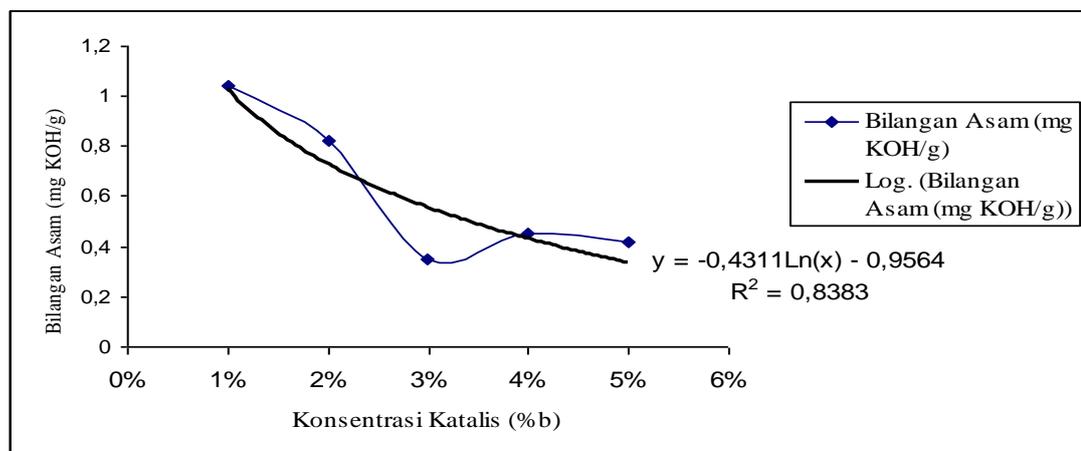
3. Keasaman Bronsted dan Lewis

Keasaman pada katalis dapat dibagi dalam dua kelompok, yaitu asam bronsted dan asam lewis. Asam bronsted adalah proton (H^+) yang tertarik pada ikatan oksigen yang terikat kepada atom-atom silika dan aluminium. Sedangkan asam lewis adalah suatu zat yang dapat menerima sepasang elektron bebas yang dikombinasikan dengan zat kedua yang mempunyai sepasang elektron bebas.

4. Kestabilan Termal

Kestabilan termal adalah kemampuan zeolit untuk berfungsi pada kondisi reaksi dengan temperatur tinggi. Zeolit alam dapat ditingkatkan kestabilannya dengan dealuminasi.

Bentonit mempunyai rasio Si/Al 2,2 lebih rendah dibanding dengan rasio Si/Al zeolit yaitu 3,5-5,0. Disamping itu bentonit juga mengandung oksida besi yang cukup beragam (Fe II dan Fe III). Dilain pihak bentonit dan kaolin mempunyai nilai keasaman (pK_a -5,6), dan zeolit (pK_a -8,2). Sehingga kemampuan tukar ion zeolit lebih besar dari pada bentonit dan kaolin (Satterfield, 1991). Selanjutnya pada penelitian ini digunakan zeolit sebagai katalisator pada proses esterifikasi minyak jarak pagar. Adapun pengaruh penambahan konsentrasi zeolit terhadap bilangan asam pada metil ester hasil proses esterifikasi minyak jarak pagar disajikan pada Gambar 15.



Gambar 15. Pengaruh konsentrasi zeolit terhadap bilangan asam dari metil ester (biodiesel) hasil proses esterifikasi.

Dari hasil penelitian (Gambar 15) dapat dilihat bahwa katalisator jenis zeolit pada taraf 3 % (b/b) memberikan nilai bilangan asam terendah. Penambahan katalis berfungsi mempercepat reaksi. Meskipun jalur proses reaksi katalitis lebih kompleks dibanding dengan jalur reaksi non katalitis, tetapi energi aktivasi yang dicapai lebih rendah.

Mekanisme reaksi katalitis heterogen terdiri dari dua tahap yaitu perpindahan massa (reaksi absorpsi pereaksi dan/ reaksi desorpsi produk kepermukaan katalis) dan reaksi kimia (Satterfield, 1991). Jumlah katalis yang ditambahkan akan mempengaruhi reaksi absorpsi maupun desorpsi.

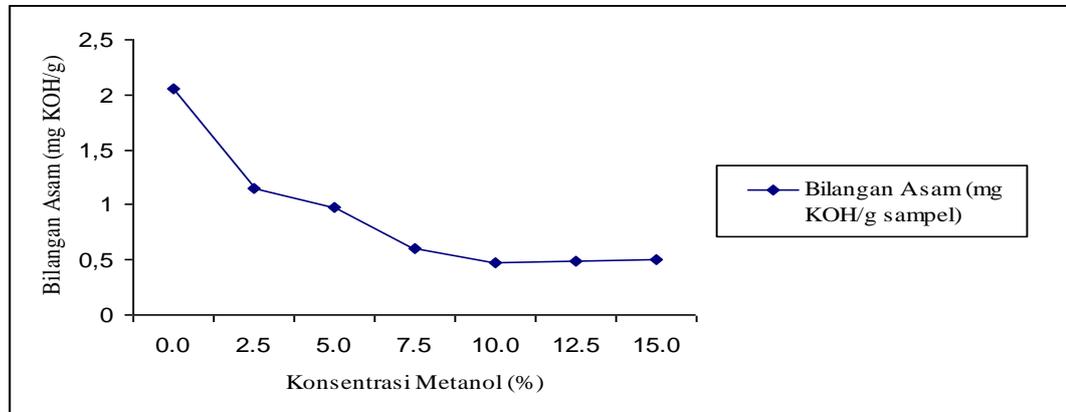
Reaksi absorpsi dan desorpsi tergantung dari pori katalis. Pada penambahan katalis zeolit 1 %, 2 %, dan 4 % (b/b) bilangan asam masih tinggi. Penambahan katalis 1%, 2% dan 4% (b/b) masih kurang untuk mengabsorpsi pereaksi. Pada penambahan katalis zeolit 3% (b/b) akan menurunkan kemampuan tumbukan antar molekul dan absorpsi pereaksi dapat mempercepat laju reaksi, sehingga untuk proses esterifikasi digunakan jumlah katalis zeolit 3 % (b/b).

Hasil penelitian pada kajian pengaruh penambahan katalis heterogen proses esterifikasi minyak jarak pagar, pengolahan data statistiknya menggunakan minitab 14 (Lampiran 7), sehingga dapat disimpulkan bahwa : Interpretasi output ANOVA untuk uji pengaruh jenis katalis, F jenis katalis adalah 48,16 dan p-value adalah 0,000. Artinya jenis katalis berpengaruh terhadap bilangan asam. F untuk konsentrasi katalis adalah 1,15 dan p-value adalah 0,345. Artinya konsentrasi katalis tidak berpengaruh terhadap bilangan asam. Pengaruh interaksi antar faktor terhadap bilangan asam mempunyai nilai F adalah 3,60 dan p-value 0,004. Artinya ada pengaruh interaksi jenis katalis dengan konsentrasi katalis yang cukup signifikan.

Pengaruh Konsentrasi Metanol Pada Proses Esterifikasi

Esterifikasi merupakan reaksi antara asam lemak dengan alkohol menghasilkan ester. Metil ester (biodiesel) hasil proses esterifikasi dari minyak jarak pagar, apabila menggunakan katalisator HCl 1%, maka penggunaan pereaksi metanol adalah sebanyak 10% b/b (Sudradjat *et al.*, 2004). Dengan menggunakan katalis asam padat (zeolit), maka perlu diketahui konsumsi metanol yang diperlukan pada proses esterifikasi, agar dapat memberikan nilai bilangan asam yang rendah.

Pada Gambar 16 dapat dilihat pengaruh konsentrasi metanol proses esterifikasi minyak jarak pagar menggunakan katalis asam padat (zeolit) terhadap bilangan asam.



Gambar 16. Pengaruh konsentrasi metanol terhadap bilangan asam dari metil ester (biodiesel) yang dihasilkan

Dari hasil penelitian (Gambar 16) dapat dilihat bahwa metil ester hasil proses esterifikasi-transesterifikasi menghasilkan bilangan asam sesuai dengan standar SNI yaitu dibawah 0,8 mg KOH/g sampel. Dengan demikian konsentrasi metanol 10% b/b dianggap efisien untuk diterapkan pada proses esterifikasi minyak jarak pagar.

Hasil penelitian pengaruh konsentrasi metanol pada proses esterifikasi terhadap bilangan asam analisa statistiknya menggunakan SAS (Lampiran 10) adalah sebagai berikut : Diagram pencar antara konsentrasi metanol dan bilangan asam terlihat bahwa titik-titik pengamatan cenderung membentuk pola garis lurus dengan kemiringan positif. Hal ini diperkuat dari besaran nilai koefisien yang diperoleh yaitu sebesar -0,869 dan pola hubungan antara konsentrasi metanol dan bilangan asam membentuk persamaan linier. Persamaan linier yang diperoleh adalah : $Y = 1,58750 - 0,09243 X$

Dari persamaan diatas diperoleh hasil pengujian bahwa konsentrasi metanol berpengaruh nyata terhadap bilangan asam dengan peluang nyata 0,0001 dan koefisien determinasi yang dihasilkan yaitu 0,7552. Artinya 75,52 % model dugaan diatas dapat disimpulkan bahwa perubahan satu satuan konsentrasi metanol akan meningkatkan perubahan bilangan asam sebesar 0,09243 satuan

Optimasi Konsentrasi Metanol, Waktu, dan Konsentrasi Katalis Proses Esterifikasi terhadap Bilangan Asam

Metode permukaan respon dapat digunakan untuk meramalkan respon yang akan diperoleh akibat dari variable-variabel yang mempengaruhinya (Gasperz, 1995). Pada dasarnya analisis permukaan respon adalah serupa dengan analisis regresi yaitu menggunakan prosedur pendugaan parameter fungsi respon berdasarkan metode kuadrat terkecil.

Optimasi proses esterifikasi pada penelitian ini bertujuan untuk mencari variabel optimum pengaruh konsentrasi metanol, waktu reaksi, dan konsentrasi katalis zeolit yang dapat meminimumkan bilangan asam.

Pembentukan Model Orde Satu

Matrik orde satu optimasi pengaruh konsentrasi katalis, waktu reaksi, dan konsentrasi metanol terhadap bilangan asam dan hasil analisis ragam orde satu dapat dilihat pada Lampiran 12.

Hasil penelitian menggunakan rancangan faktorial dan titik pusat dapat dilihat pada Lampiran 12 bahwa respon bilangan asam yang dihasilkan terhadap konsentrasi metanol, waktu reaksi, dan konsentrasi katalis zeolit berkisar 5,29 – 3,57 mg KOH/g Sampel. Hasil analisis ragam berpengaruh nyata terhadap perolehan bilangan asam .

Hasil pembentukan model orde satu menggunakan rancangan faktorial dan titik pusat terhadap perolehan bilangan asam menunjukkan bahwa model tidak merupakan persamaan linier tetapi cenderung kuadratik, karena efek kuadratik lebih signifikan bila dibandingkan dengan efek linier. Hal ini ditunjukkan **F hitung**

Hasil uji penyimpangan model seperti pada Lampiran 12 menunjukkan model bersifat sangat nyata dengan nilai 0,000. Hal ini berarti model yang dibuat tidak sesuai. Meskipun nilai R^2 untuk orde pertama relatif tinggi **R2** ..., namun hasil uji *lack of fit* bersifat nyata ($\alpha < 0,05$). Dengan demikian model orde satu yang diperoleh tidak tepat digunakan untuk menduga respon perolehan bilangan asam, karena tidak memenuhi syarat model yang baik Untuk itu perlu dilakukan pendugaan model orde dua. Menurut Box *et al.*, (1978) dan Gasperz (1995) syarat model yang baik mempunyai hasil uji penyimpangan model yang bersifat tidak nyata ($\alpha > 0,05$). Dengan demikian dari perancangan faktorial dan titik pusat orde

satu perlu ditambah titik observasi (CCD) untuk mendapatkan lokasi optimum yang tepat dalam analisis statistik selanjutnya untuk menduga model orde kedua (model kuadratik).

Pembentukan Model Orde Dua

Matrik orde dua optimasi pengaruh konsentrasi methanol, waktu reaksi, dan konsentrasi katalis zeolit terhadap bilangan asam dan hasil analisis ragam orde dua dapat dilihat pada Lampiran 13.

Dari hasil penelitian pada Lampiran 13 dapat dilihat bahwa hasil pembentukan model orde dua menggunakan rancangan faktorial, titik pusat, dan titik bintang menunjukkan bahwa respon bilangan asam yang dihasilkan terhadap konsentrasi metanol, waktu reaksi, dan konsentrasi katalis zeolit berkisar 5,29 – 5,50 mg KOH/g sampel. Hasil analisis ragam (Lampiran 13) menunjukkan bahwa konsentrasi metanol, waktu reaksi, dan konsentrasi katalis zeolit berpengaruh tidak nyata terhadap perolehan bilangan asam. dan model merupakan persamaan kuadratik.

Untuk memeriksa signifikansi model, dapat dilihat pada tabel ANOVA (Lampiran 13). Hasil analisis keragaman (ANOVA) untuk model menunjukkan bahwa model linier ($p\text{-value} = 0,0185$) dan model kuadratik ($p\text{-value} = < 0,0001$), nilai tersebut signifikan karena $p\text{-value}$ dari model linier dan kuadratik kurang dari alfa 0,05. (Montgomery, 1991).

Menurut Box *et al.*, (1978) dan Gasperz (1995) syarat model yang baik mempunyai hasil uji penyimpangan model yang bersifat tidak nyata ($\alpha > 0,05$). Hasil analisis uji kesesuaian model (*lack of fit*) dapat dilihat pada tabel analisis keragaman (ANOVA) (Lampiran 13) yang menunjukkan bahwa $p\text{-value}$ hasil uji kesesuaian model (*lack of fit*) bernilai 0,070. Apabila digunakan alfa 5%, maka kesimpulannya model yang dibuat sesuai dengan data. Analisis statistik terhadap pengaruh linier dari faktor penentu reaksi terhadap respon berguna untuk mengetahui besarnya pengaruh dari masing-masing faktor dan interaksinya terhadap respon. Hasil persamaan regresi nilai estimasi proses esterifikasi dapat dilihat pada Tabel 16.

Tabel 16. Nilai estimasi proses esterifikasi minyak jarak pagar

Parameter	Koefisien Estimasi
Intercept	3,450499
Konsentrasi katalis zeolit (KZ)	-0,025993
Suhu (T)	-0,101966
Konsentrasi metanol (MR)	-0,221188
Z x Z	0,575428
T x Z	-0,026250
T x T	0,460551
MR x Z	0,016250
MR x T	-0,176250
MR x MR	0,0563056

Estimasi koefisien regresi untuk bilangan asam menunjukkan hasil taksiran parameter model, adalah sebagai berikut :

$$\hat{Y} = 3,450499 - 0,025993X_1 - 0,101966X_2 - 0,221188X_3 + 575428X_1^2 - 0,460551X_2^2 + 0,563056X_3^2 - 0,026250X_1X_2 + 0,016250X_1X_3 - 0,176250X_2X_3$$

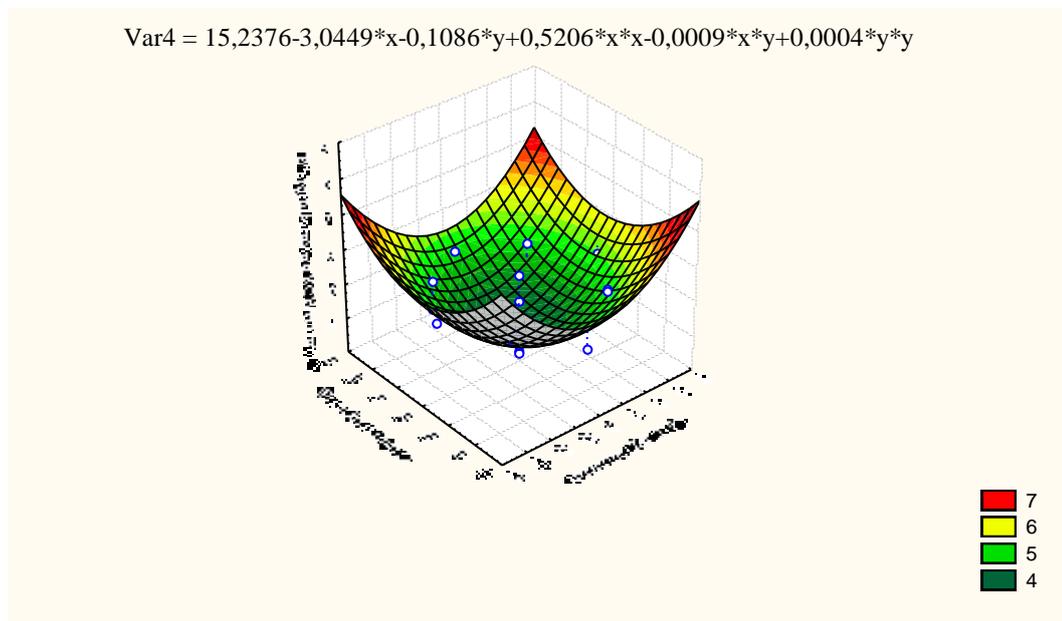
Hasil analisis keragaman menunjukkan bahwa bilangan asam proses esterifikasi pembuatan metil ester berbasis minyak jarak pagar dipengaruhi oleh konsentrasi metanol, waktu reaksi, dan konsentrasi katalis zeolit. Semua faktor ini mempunyai pengaruh yang nyata terhadap penurunan bilangan asam.

Bilangan asam adalah bilangan yang menunjukkan banyaknya milligram KOH yang diperlukan untuk menetralkan satu gram minyak atau lemak. Ketika katalis asam padat dan pereksi metanol digunakan dalam proses esterifikasi maka akan menurunkan bilangan asam. Bilangan asam metil ester (biodiesel) yang dihasilkan pada proses esterifikasi minyak jarak pagar pada penelitian ini berkisar antara 5,29 – 5,50 mg KOH/g sampel.

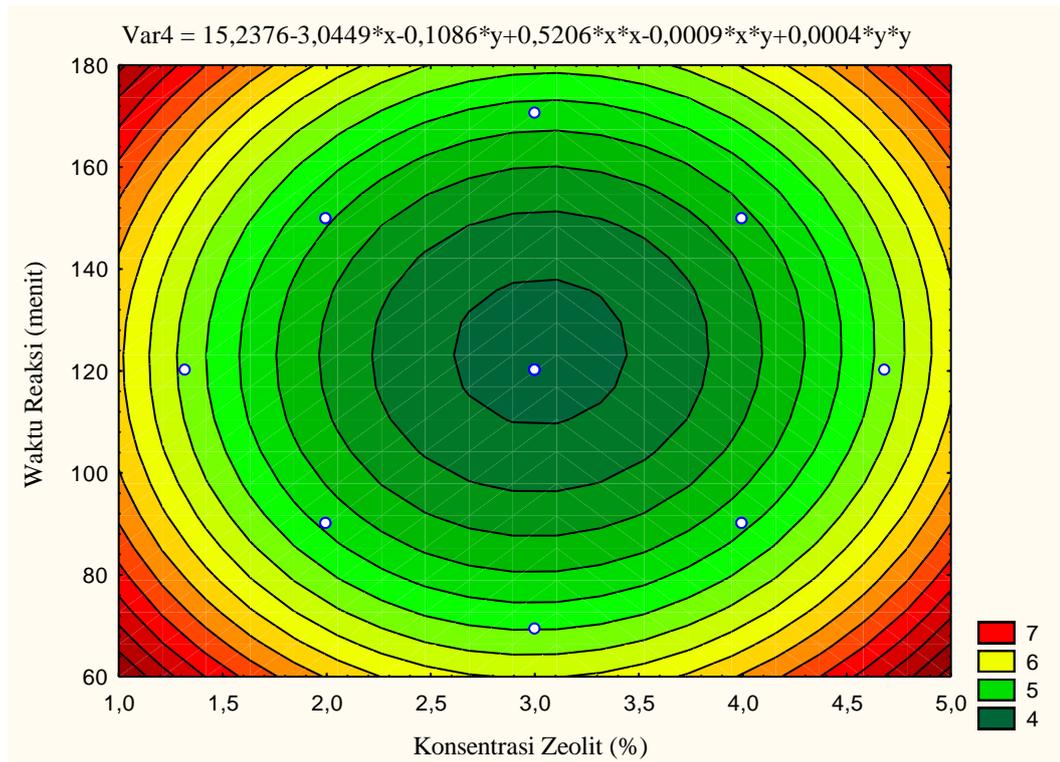
Pada Gambar 17, 19, dan 21 terlihat bahwa pengaruh konsentrasi zeolit, waktu reaksi dan konsentrasi metanol mengakibatkan terjadi penurunan bilangan asam, hal ini disebabkan interaksi antara asam lemak dan metanol bersifat bolak balik (*reversible*) dan prosesnya sangat lambat. Mekanisme reaksi esterifikasi berkatalis heterogen yang bersifat asam melibatkan proses protonisasi atom oksigen

pada gugus karbonil asam lemak membentuk ion karbonium, yaitu suatu ion konjugat asam dari asam lemaknya (Fessenden, 1997). Ion ini mengalami reaksi pertukaran dengan molekul metanol sepanjang dipol C-O⁺ gugus karbonil untuk menghasilkan molekul air. Selanjutnya proton dilepaskan untuk menghasilkan metil ester.

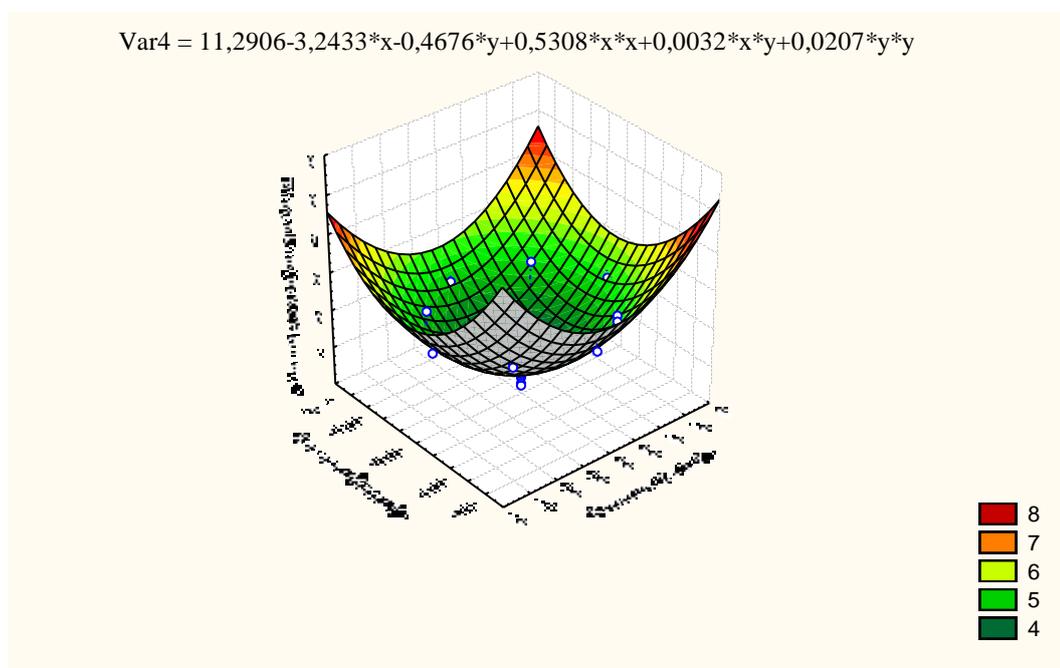
Reaksi pertukaran antara molekul metanol dengan asam lemak merupakan proses yang sangat lambat dan sangat menentukan kesempurnaan proses reaksi keseluruhan. Jumlah metanol yang memadai sangat membantu kesempurnaan reaksi esterifikasi. Penggunaan pereaksi metanol 10 % pada optimasi proses esterifikasi memadai untuk membantu protonisasi gugus karbonil.



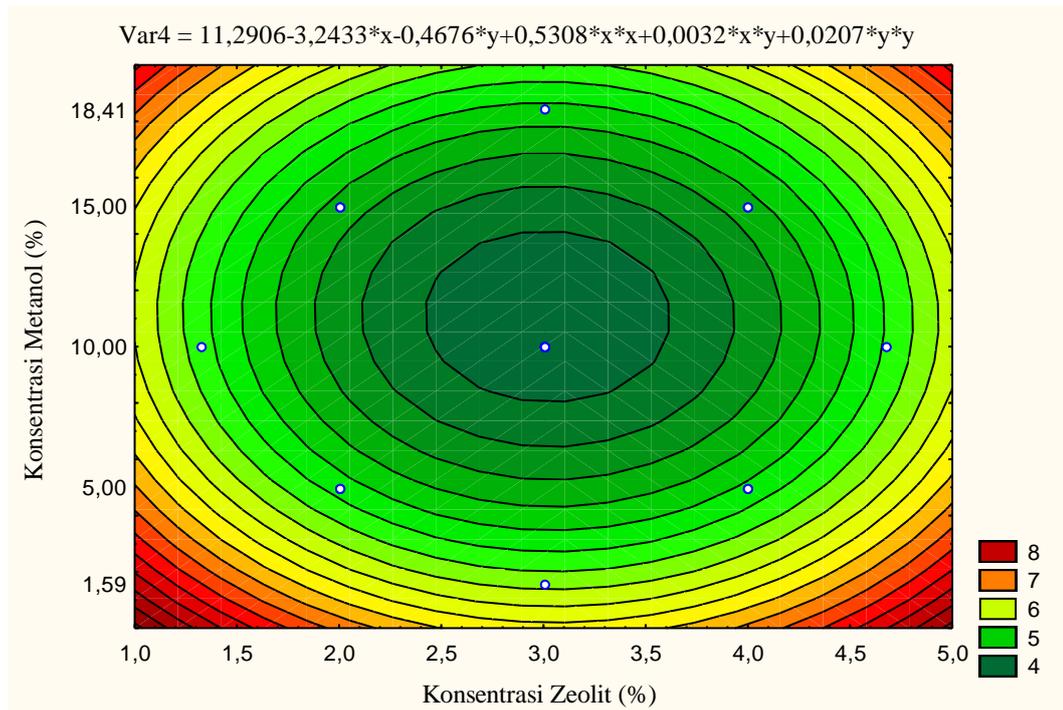
Gambar 17. Respon permukaan bilangan asam sebagai fungsi dari konsentrasi zeolit dan waktu reaksi proses esterifikasi minyak jarak pagar



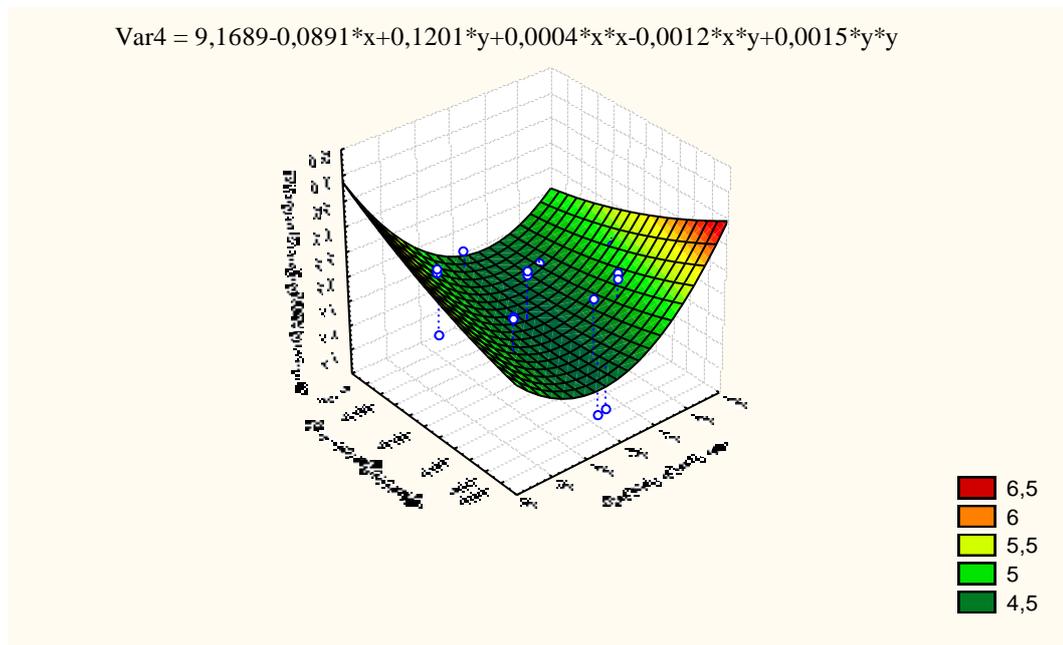
Gambar 18. Kontur respon bilangan asam sebagai fungsi dari konsentrasi zeolit dan waktu reaksi proses esterifikasi minyak jarak pagar



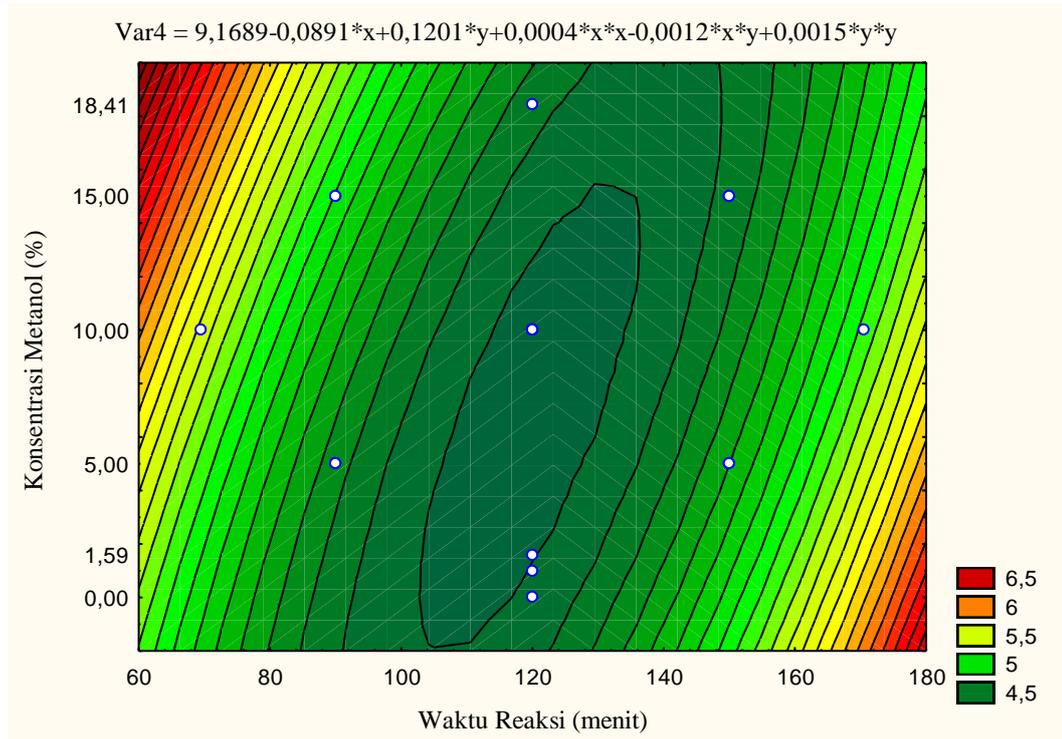
Gambar 19. Respon permukaan bilangan asam sebagai fungsi dari konsentrasi zeolit dan rasio mol proses esterifikasi minyak jarak pagar



Gambar 20. Kontur respon bilangan asam sebagai fungsi dari konsentrasi zeolit dan rasio mol proses esterifikasi minyak jarak pagar



Gambar 21. Respon permukaan bilangan asam sebagai fungsi dari waktu reaksi dan rasio mol proses esterifikasi minyak jarak pagar



Gambar 22. Kontur respon bilangan asam sebagai fungsi dari waktu reaksi dan rasio mol proses esterifikasi minyak jarak pagar

Karakterisasi Sifat Fisiko Kimia Metil Ester Hasil

Proses Esterifikasi Minyak Jarak Pagar

Pada dasarnya proses pembuatan metil ester (biodiesel) adalah merubah minyak jarak pagar kedalam bentuk ester. Untuk memperoleh ester, minyak jarak pagar direaksikan dengan metanol, dan untuk mempercepat jalannya reaksi maka ditambahkan katalisator. Adapun karakterisasi sifat fisiko kimia proses esterifikasi minyak jarak pagar yang meliputi massa jenis, kekentalan kinematik, *flash point*, *pour point*, bilangan asam, kadar air, kadar sulfur komposisi asam lemak, dan lain-lain disajikan pada Tabel 17.

Tabel 17. Karakterisasi sifat fisiko metil ester (biodiesel) hasil proses esterifikasi minyak jarak pagar

Parameter	Metil Ester Hasil Proses Esterifikasi
Sifat Fisik	
Warna	Bening kekuningan
Densitas, g/cm ³	0,9218
Flash Point PMCC, °C	210
Pour Point, °C	12
Viskositas 40°C, cSt	27,78
Viskositas 100°C, cSt	7,11
Viskositas Indeks	211
TAN, mg KOH/gr	4,37
Kadar air, % vol	0,8
CCR, % Wt	0,49
Sedimen, % Wt	0,0102
Sulfur content, % Wt	ND
Sifat Komposisi Kimia	
Asam Lemak Jenuh, %	
Kaprilat	0,02
Kaprat	0,03
Laurat	0,49
Miristat	0,34
Palmitat	14,8
Stearat	6,87
Asam Lemak tidak Jenuh, %	
Oleat	43,0
Linoleat	33,4
Linolenat	0,24
Palmitoleat	0,75

Keterangan : pengukuran sampel menggunakan katalis zeolit ; ND= *Not Detectable*

Dari hasil penelitian (Tabel 17) dapat dilihat bahwa terjadinya perubahan sifat fisika kimia produk atau hasil proses esterifikasi minyak jarak pagar sebagai berikut :

Bilangan Asam

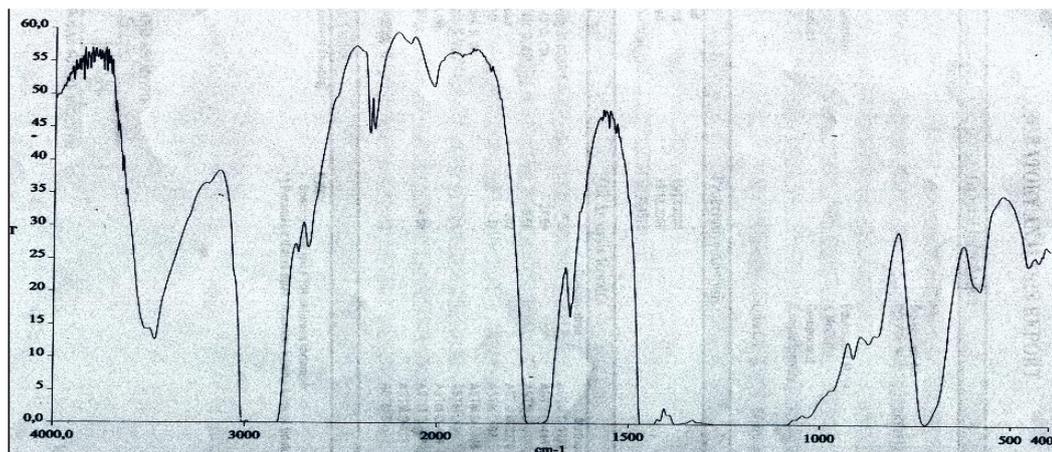
Bilangan asam adalah ukuran dari jumlah asam lemak bebas, serta dihitung berdasarkan berat molekul dari asam lemak atau campuran asam lemak. Hasil proses esterifikasi menunjukkan terjadinya penurunan bilangan asam (dari 8,81mg KOH/g menjadi 4,37 mg KOH/g). Terjadinya penurunan bilangan asam ini karena putusannya ikatan rangkap pada gugus trigliserida minyak jarak pagar tersebut yang disebabkan oleh interaksi antara asam lemak dan metanol yang bersifat bolak balik (*reversible*) dan prosesnya sangat lambat. Mekanisme reaksi esterifikasi berkatalis heterogen yang bersifat asam melibatkan proses protonisasi atom oksigen pada gugus karbonil asam lemak membentuk ion karbonium, yaitu suatu ion konjugat asam dari asam lemaknya. Ion ini mengalami reaksi pertukaran dengan molekul metanol sepanjang dipol C-O⁺ gugus karbonil untuk menghasilkan molekul air. Selanjutnya proton dilepaskan untuk menghasilkan metil ester.

Komposisi Asam Lemak

Hasil pengukuran komposisi asam lemak minyak jarak pagar (Tabel 17) setelah proses esterifikasi minyak jarak pagar dengan metode kromatografi gas menunjukkan komposisi asam oleat (43 %) yang memiliki satu ikatan rangkap dan asam linoleat (dari 34,419% turun menjadi 0,24 %) yang memiliki dua ikatan rangkap. Terjadinya penurunan komposisi asam lemak menyebabkan terjadinya pemutusan ikatan rangkap pada gugus trigliserida.

Spektrum Sidik Jari FTIR Metil Ester Hasil Proses Esterifikasi

Pada pemeriksaan *Fourier Transform Infra Red* (FTIR) proses esterifikasi minyak jarak pagar dengan katalisator zeolit memberikan spektrum yang dapat dilihat pada Gambar 23. Pada spektrum tersebut terlihat adanya pita serapan gugus karboksilat pada bilangan gelombang 2500 - 3500 cm⁻¹, yang memperlihatkan adanya gugus senyawa karbonil C=O (frekuensi absorpsi 1700-1725 cm⁻¹)(sudjadi, 1985).



Gambar 23. Spektrum infra merah minyak jarak pagar yang telah mengalami proses esterifikasi

Optimasi Konsentrasi Katalis NaOH, Suhu dan Konsentrasi Metanol Proses Transesterifikasi terhadap Bilangan Asam

Metode permukaan respon dapat digunakan untuk meramalkan respon yang akan diperoleh akibat dari variable-variabel yang mempengaruhinya (Gasperz, 1995). Pada dasarnya analisis permukaan respon adalah serupa dengan analisis regresi yaitu menggunakan prosedur pendugaan parameter fungsi respon berdasarkan metode kuadrat terkecil.

Optimasi proses esterifikasi pada penelitian ini bertujuan untuk mencari variabel optimum pengaruh konsentrasi katalis NaOH, suhu, dan konsentrasi metanol yang dapat meminimumkan bilangan asam.

Pembentukan Model Orde Satu

Matrik orde satu optimasi pengaruh konsentrasi katalis NaOH, suhu reaksi, dan konsentrasi metanol terhadap bilangan asam dan hasil analisis ragam orde satu dapat dilihat pada Lampiran 14.

Hasil penelitian menggunakan rancangan faktorial dan titik pusat dapat dilihat pada Lampiran 14 bahwa respon bilangan asam yang dihasilkan terhadap konsentrasi katalis NaOH, suhu reaksi, dan konsentrasi metanol berkisar 0,95 – 0,65 mg KOH/g Sampel. Hasil analisis ragam berpengaruh nyata terhadap perolehan bilangan asam .

Hasil pembentukan model orde satu menggunakan rancangan faktorial dan titik pusat terhadap perolehan bilangan asam menunjukkan bahwa model tidak

merupakan persamaan linier tetapi cenderung kuadratik, karena efek kuadratik lebih signifikan bila dibandingkan dengan efek linier.

Hasil uji penyimpangan model seperti pada Lampiran 14 menunjukkan model bersifat sangat nyata dengan nilai 0,000. Hal ini berarti model yang dibuat tidak sesuai. Meskipun nilai R^2 untuk orde pertama relatif tinggi $R^2 \dots$, namun hasil uji *lack of fit* bersifat nyata ($\alpha < 0,05$). Dengan demikian model orde satu yang diperoleh tidak tepat digunakan untuk menduga respon perolehan bilangan asam, karena tidak memenuhi syarat model yang baik. Untuk itu perlu dilakukan pendugaan model orde dua. Menurut Box *et al.*, (1978) dan Gasperz (1995) syarat model yang baik mempunyai hasil uji penyimpangan model yang bersifat tidak nyata ($\alpha > 0,05$). Dengan demikian dari perancangan faktorial dan titik pusat orde satu perlu ditambah titik observasi (CCD) untuk mendapatkan lokasi optimum yang tepat dalam analisis statistik selanjutnya untuk menduga model orde kedua (model kuadratik).

Pembentukan Model Orde Dua

Matrik orde dua optimasi pengaruh konsentrasi methanol, waktu reaksi, dan konsentrasi katalis zeolit terhadap bilangan asam dan hasil analisis ragam orde dua dapat dilihat pada Lampiran 15.

Dari hasil penelitian pada Lampiran 15 dapat dilihat bahwa hasil pembentukan model orde dua menggunakan rancangan faktorial, titik pusat, dan titik bintang menunjukkan bahwa respon bilangan asam yang dihasilkan terhadap konsentrasi metanol, waktu reaksi, dan konsentrasi katalis zeolit berkisar 0,95 – 0,76 mg KOH/g sampel. Hasil analisis ragam (Lampiran 15) menunjukkan bahwa konsentrasi katalis NaOH, suhu reaksi, dan konsentrasi metanol berpengaruh tidak nyata terhadap perolehan bilangan asam. dan model merupakan persamaan kuadratik.

Untuk memeriksa signifikansi model, dapat dilihat pada tabel ANOVA (Lampiran 9). Hasil analisis keragaman (ANOVA) untuk model menunjukkan bahwa model linier ($p\text{-value} = 0,0036$) dan model kuadratik ($p\text{-value} = < 0,0001$), nilai tersebut signifikan karena $p\text{-value}$ dari model linier dan kuadratik kurang dari alfa 0,05. (Montgomery, 1991).

Menurut Box et al., (1978) dan Gasperz (1995) syarat model yang baik mempunyai hasil uji penyimpangan model yang bersifat tidak nyata ($\alpha > 0,05$). Hasil analisis uji kesesuaian model (*lack of fit*) dapat dilihat pada tabel analisis keragaman (ANOVA) (Lampiran 9) yang menunjukkan bahwa *p-value* hasil uji kesesuaian model (*lack of fit*) bernilai 0,2089. Apabila digunakan alfa 5%, maka kesimpulannya model yang dibuat sesuai dengan data.

Analisis statistik terhadap pengaruh linier dari faktor penentu reaksi terhadap respon berguna untuk mengetahui besarnya pengaruh dari masing-masing faktor dan interaksinya terhadap respon. Hasil persamaan regresi nilai estimasi proses esterifikasi dapat dilihat pada Tabel 18.

Tabel 18. Nilai estimasi proses transesterifikasi minyak jarak pagar

Parameter	Nilai Estimasi
Intercept	0,660075
Konsentrasi katalis NaOH (KN)	0,023996
Suhu (T)	-0,023763
Konsentrasi metanol (MR)	-0,035545
KN x KN	0,085845
T x KN	0,013750
T x T	0,038127
MR x KN	0,031250
MR x T	0,006250
MR x MR	0,069939

Estimasi koefisien regresi untuk bilangan asam menunjukkan hasil taksiran parameter model, adalah sebagai berikut :

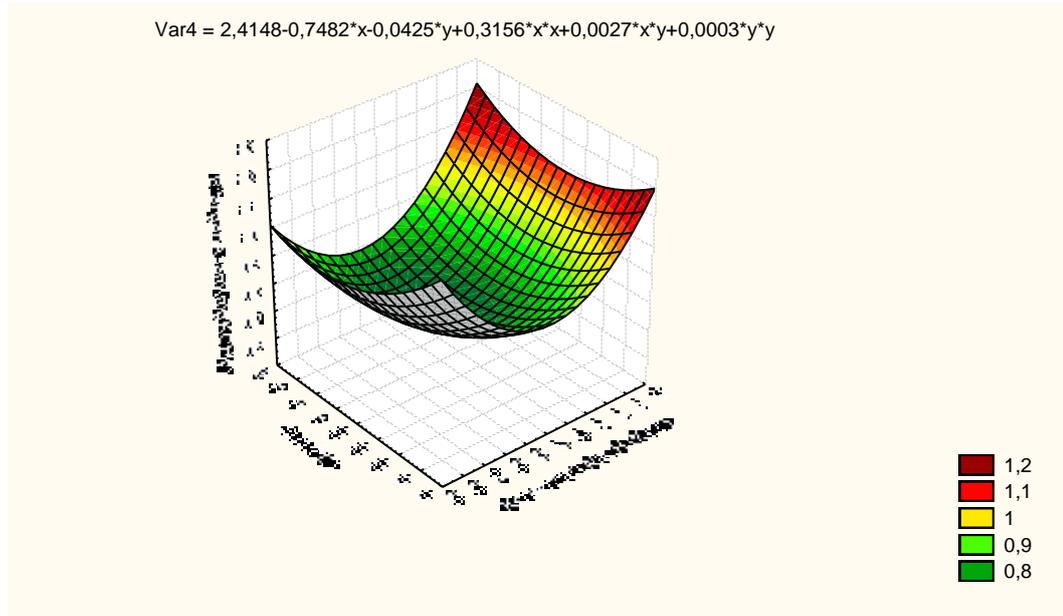
$$\hat{Y} = 0,660075 + 0,023996X_1 - 0,023763X_2 - 0,035545X_3 + 0,085845X_1^2 + 0,013750X_1X_2 + 0,038127X_2^2 + 0,031250X_1X_3 + 0,006250X_3X_2 + 0,069939X_3^2$$

Hasil analisis keragaman menunjukkan bahwa bilangan asam proses transesterifikasi pembuatan metil ester berbasis minyak jarak pagar dipengaruhi oleh konsentrasi katalis, suhu dan konsentrasi methanol. Semua faktor tersebut mempunyai pengaruh yang nyata terhadap penurunan bilangan asam.

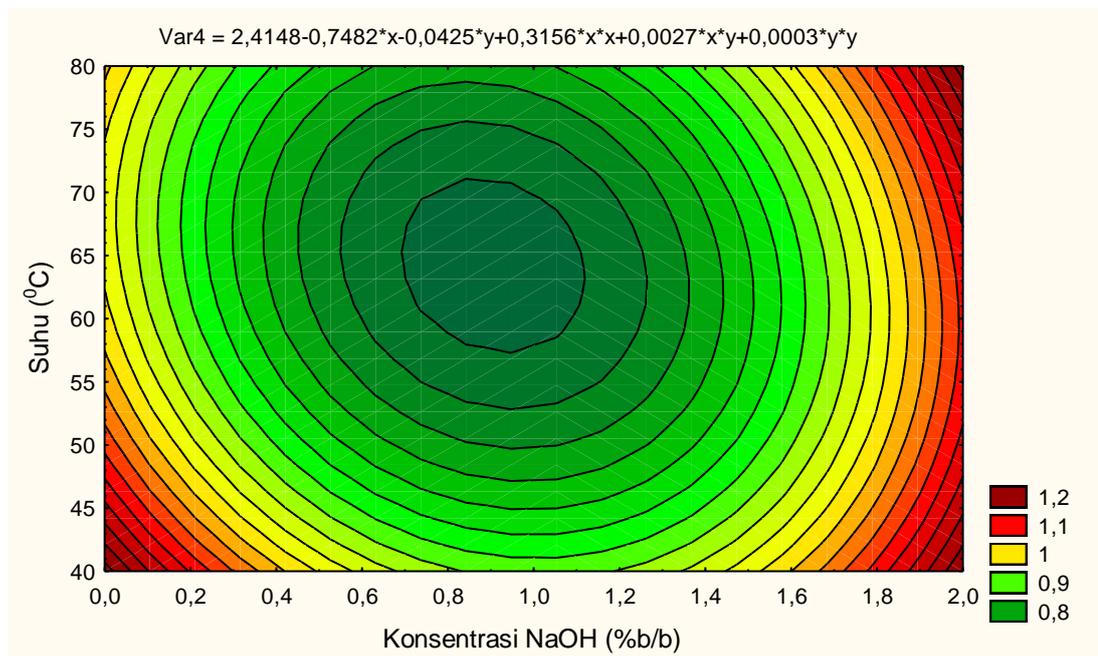
Bilangan asam adalah bilangan yang menunjukkan banyaknya milligram KOH yang diperlukan untuk menetralkan satu gram minyak atau lemak. Ketika suhu dan waktu reaksi yang digunakan dalam proses transesterifikasi maka akan menurunkan bilangan asam. Bilangan asam yang dihasilkan pada proses transesterifikasi metil ester dari minyak jarak pagar pada penelitian ini berkisar 0,95 – 0,76 mg KOH/g sampel.

Reaksi transesterifikasi dilakukan untuk mengkonversi trigliserida minyak jarak pagar yang sudah diesterifikasi menjadi metil ester. Reaksi ini dipengaruhi oleh faktor suhu, waktu reaksi, kecepatan pengadukan, konsentrasi katalis, dan rasio volume metanol terhadap minyak. Pada penelitian ini menggunakan salah satu faktor yang mempengaruhi optimasi proses transesterifikasi yaitu suhu dan waktu reaksi, sedangkan parameter yang dinilai adalah bilangan asamnya.

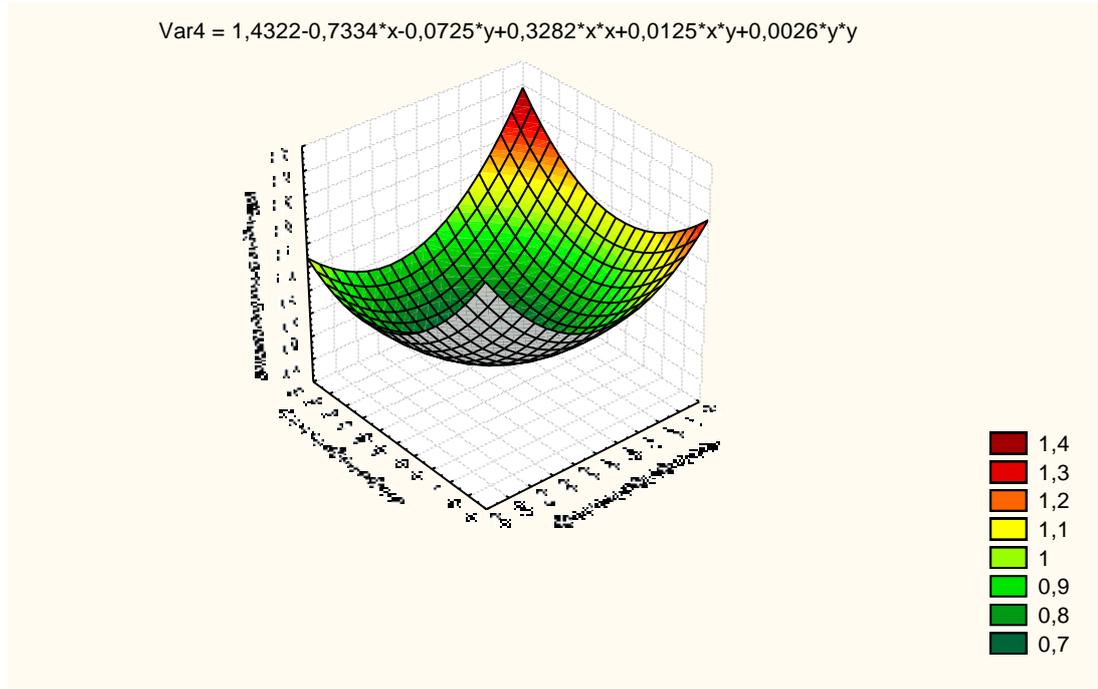
Pada Gambar 24, 26 dan 27 terlihat bahwa pengaruh konsentrasi katalis NaOH, suhu reaksi dan konsentrasi metanol akan mengakibatkan terjadi penurunan bilangan asam. Berbeda dengan reaksi esterifikasi yang berkatalis heterogen asam, reaksi transesterifikasi berkatalis basa, sehingga reaksi ini tidak melalui tahapan protonisasi gugus karbonil pada asam lemak dan tidak melalui tahapan penukaran ion oksonium dengan metanol. Sebagai gantinya terjadi penukaran ion karboksilat dengan ion metoksida. Ion metoksida adalah nukleofilik kuat yang berasal dari reaksi metanol dengan ion hidroksida. Ion ini dapat dengan mudah menukar gugus karbonil pada asam lemak, sehingga reaksi transesterifikasi dapat berjalan cepat, dan reaksi bersifat *eksoterm* sehingga panas yang dihasilkan dapat mempercepat reaksi.



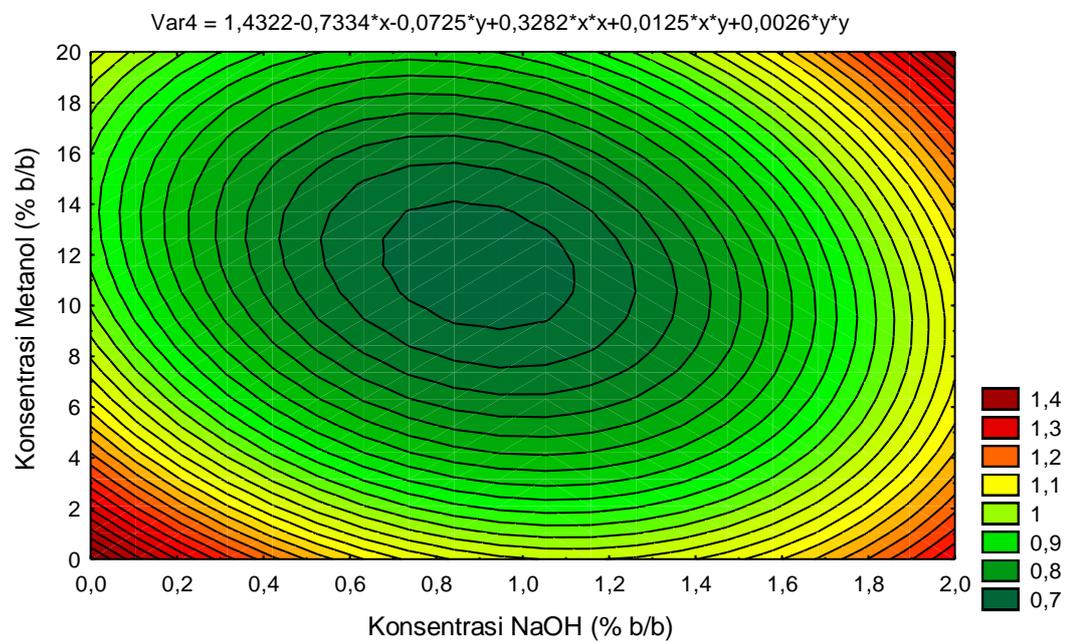
Gambar 24. Respon permukaan bilangan asam sebagai fungsi dari konsentrasi NaOH dan suhu proses transesterifikasi minyak jarak pagar



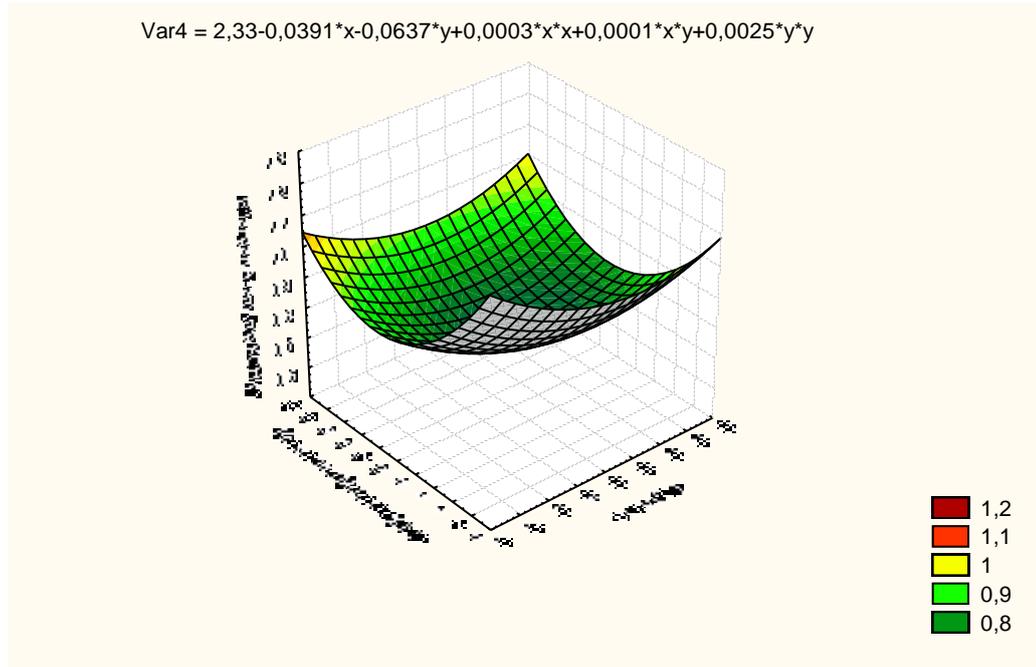
Gambar 25. Kontur respon bilangan asam sebagai fungsi dari konsentrasi NaOH, dan suhu proses transesterifikasi minyak jarak pagar



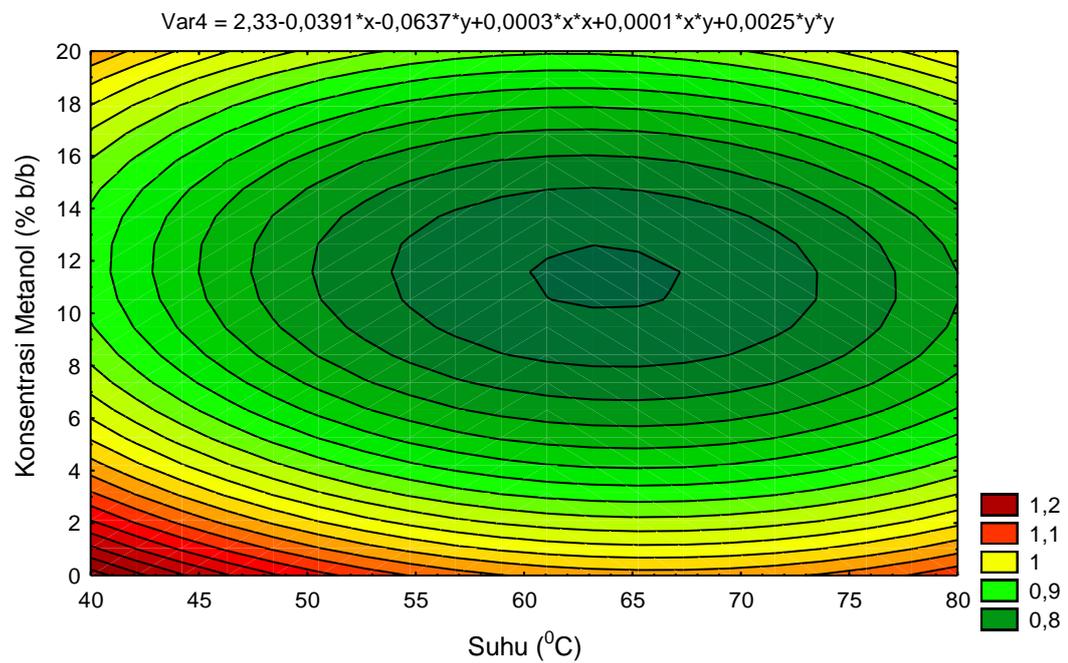
Gambar 26. Respon permukaan bilangan asam sebagai fungsi dari konsentrasi NaOH dan konsentrasi metanol proses transesterifikasi minyak jarak pagar



Gambar 27. Kontur respon bilangan asam sebagai fungsi dari suhu dan waktu reaksi proses transesterifikasi minyak jarak pagar



Gambar 28. Respon permukaan bilangan asam sebagai fungsi dari suhu dan konsentrasi methanol proses transesterifikasi minyak jarak pagar



Gambar 29. Kontur respon bilangan asam sebagai fungsi dari suhu dan konsentrasi metanol proses transesterifikasi minyak jarak pagar

Optimasi Konsentrasi Katalis NaOH, Suhu dan Konsentrasi Metanol Poses Transesterifikasi terhadap Kekentalan

Metode permukaan respon dapat digunakan untuk meramalkan respon yang akan diperoleh akibat dari variable-variabel yang mempengaruhinya (Gasperz, 1995). Pada dasarnya analisis permukaan respon adalah serupa dengan analisis regresi yaitu menggunakan prosedur pendugaan parameter fungsi respon berdasarkan metode kuadrat terkecil.

Optimasi proses esterifikasi pada penelitian ini bertujuan untuk mencari variabel optimum pengaruh konsentrasi katalis NaOH, suhu, dan konsentrasi metanol yang dapat meminimumkan bilangan asam.

Pembentukan Model Orde Satu

Matrik orde satu optimasi pengaruh konsentrasi katalis NaOH, suhu reaksi, dan konsentrasi metanol terhadap bilangan asam dan hasil analisis ragam orde satu dapat dilihat pada Lampiran 16.

Hasil penelitian menggunakan rancangan faktorial dan titik pusat dapat dilihat pada Lampiran 16 bahwa respon bilangan asam yang dihasilkan terhadap konsentrasi katalis NaOH, suhu reaksi, dan konsentrasi metanol berkisar 5,81 – 5,65 cSt. Hasil analisis ragam berpengaruh nyata terhadap perolehan kekentalan kinematik.

Hasil pembentukan model orde satu menggunakan rancangan faktorial dan titik pusat terhadap perolehan kekentalan kinematik menunjukkan bahwa model tidak merupakan persamaan linier tetapi cenderung kuadratik, karena efek kuadratik lebih signifikan bila dibandingkan dengan efek linier.

Hasil uji penyimpangan model seperti pada Lampiran 16 menunjukkan model bersifat sangat nyata dengan nilai 0,000. Hal ini berarti model yang dibuat tidak sesuai. Meskipun nilai R^2 untuk orde pertama relatif tinggi $R^2 \dots$, namun hasil uji *lack of fit* bersifat nyata ($\alpha < 0,05$). Dengan demikian model orde satu yang diperoleh tidak tepat digunakan untuk menduga respon perolehan bilangan asam, karena tidak memenuhi syarat model yang baik Untuk itu perlu dilakukan pendugaan model orde dua. Menurut Box *et al.*, (1978) dan Gasperz (1995) syarat model yang baik mempunyai hasil uji penyimpangan model yang bersifat tidak nyata ($\alpha > 0,05$). Dengan demikian dari perancangan faktorial dan titik pusat orde

satu perlu ditambah titik observasi (CCD) untuk mendapatkan lokasi optimum yang tepat dalam analisis statistik selanjutnya untuk menduga model orde kedua (model kuadratik).

Pembentukan Model Orde Dua

Matrik orde dua optimasi pengaruh konsentrasi methanol, waktu reaksi, dan konsentrasi katalis zeolit terhadap bilangan asam dan hasil analisis ragam orde dua dapat dilihat pada Lampiran 17.

Dari hasil penelitian pada Lampiran 17 dapat dilihat bahwa hasil pembentukan model orde dua menggunakan rancangan faktorial, titik pusat, dan titik bintang menunjukkan bahwa respon bilangan asam yang dihasilkan terhadap konsentrasi metanol, waktu reaksi, dan konsentrasi katalis zeolit berkisar 5,81 – 5,76 cSt. Hasil analisis ragam (Lampiran 17) menunjukkan bahwa konsentrasi katalis NaOH, suhu reaksi, dan konsentrasi metanol berpengaruh tidak nyata terhadap perolehan kekentalan kinematik dan model merupakan persamaan kuadratik.

Untuk memeriksa signifikansi model, dapat dilihat pada tabel ANOVA (Lampiran 17). Hasil analisis keragaman (ANOVA) untuk model menunjukkan bahwa model linier ($p\text{-value} = 0,0001$) dan model kuadratik ($p\text{-value} = < 0,0001$), nilai tersebut signifikan karena $p\text{-value}$ dari model linier dan kuadratik kurang dari alfa 0,05. (Montgomery, 1991).

Menurut Box et al., (1978) dan Gasperz (1995) syarat model yang baik mempunyai hasil uji penyimpangan model yang bersifat tidak nyata ($\alpha > 0,05$). Hasil analisis uji kesesuaian model (*lack of fit*) dapat dilihat pada tabel analisis keragaman (ANOVA) (Lampiran 17) yang menunjukkan bahwa $p\text{-value}$ hasil uji kesesuaian model (*lack of fit*) bernilai 0,5029. Apabila digunakan alfa 5%, maka kesimpulannya model yang dibuat sesuai dengan data.

Analisis statistik terhadap pengaruh linier dari faktor penentu reaksi terhadap respon berguna untuk mengetahui besarnya pengaruh dari masing-masing faktor dan interaksinya terhadap respon. Hasil persamaan regresi nilai estimasi proses transesterifikasi dapat dilihat pada Tabel 19.

Tabel 19. Nilai estimasi proses transesterifikasi minyak jarak pagar

Parameter	Nilai Estimasi
Intercept	4,656726
Konsentrasi katalis NaOH (KN)	0,013746
Suhu (T)	-0,078776
Konsentrasi metanol (MR)	-0,082538
KN x KN	0,264121
T x KN	0,023750
T x T	0,327745
MR x KN	-0,058750
MR x T	0,053750
MR x MR	0,368394

Estimasi koefisien regresi untuk bilangan asam menunjukkan hasil taksiran parameter model, adalah sebagai berikut :

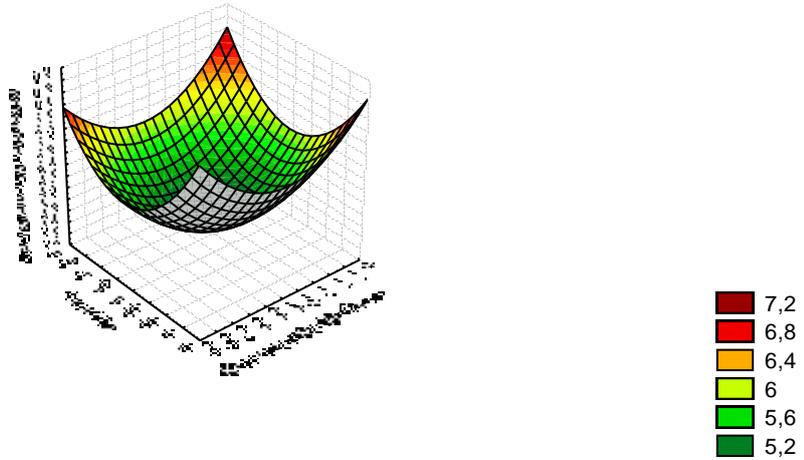
$$\hat{Y} = 4,656726 + 0,013746X_1 - 0,078776X_2 - 0,082538X_3 + 0,264121X_1^2 + 0,023750X_1X_2 + 0,327745X_2^2 - 0,058750X_1X_3 + 0,053750X_3X_2 + 0,368394X_3^2$$

Hasil analisis keragaman menunjukkan bahwa kekentalan proses transesterifikasi pembuatan metil ester berbasis minyak jarak pagar dipengaruhi oleh konsentrasi katalis, suhu dan konsentrasi metanol. Semua faktor tersebut mempunyai pengaruh yang nyata terhadap penurunan kekentalan.

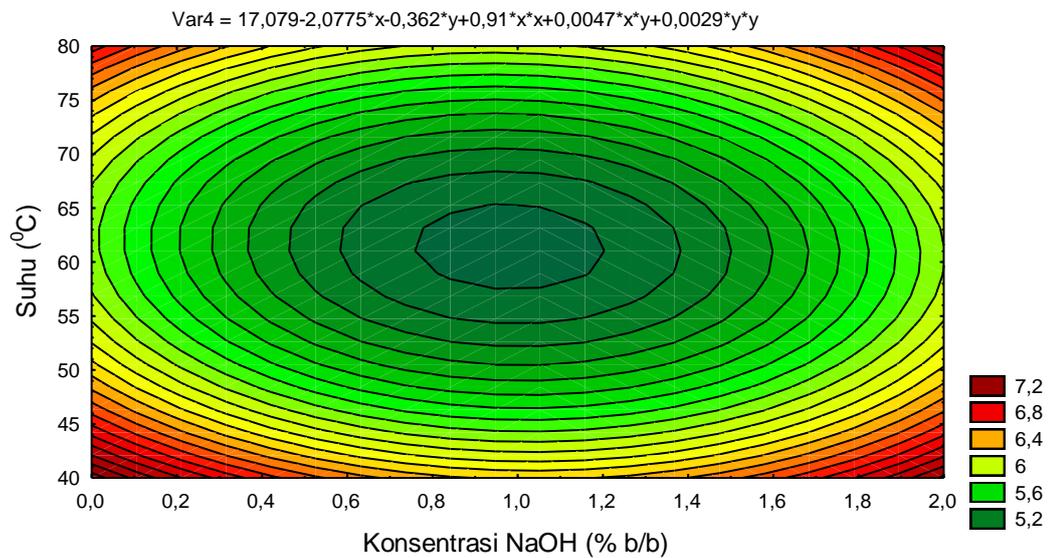
Kekentalan kinematik (*viscosity Kinematic*) nilainya berubah dengan berubahnya suhu. Kekentalan minyak jarak pagar sebelum proses transesterifikasi cukup tinggi yaitu 34,17cSt. Hal ini disebabkan oleh kandungan trigliserida yang masih mengandung asam lemak. Kekentalan kinematik yang dihasilkan pada proses transesterifikasi metil ester dari minyak jarak pagar pada penelitian ini berkisar 5,81 – 5,57 cSt.

Pada Gambar 30, 32 dan 34 terlihat bahwa pengaruh suhu dan waktu reaksi mengakibatkan terjadi penurunan kekentalan. Minyak jarak pagar yang telah ditransesterifikasi nilai kekentalannya menurun, karena kandungan metil esternya tinggi dan kandungan trigliseridanya rendah. Semakin tinggi kandungan metil ester semakin rendah nilai kekentalannya.

3D Surface Plot (Spreadsheet2 4v*20c)
 $\text{Var4} = 17,079 - 2,0775 \cdot x - 0,362 \cdot y + 0,91 \cdot x^2 + 0,0047 \cdot x \cdot y + 0,0029 \cdot y^2$

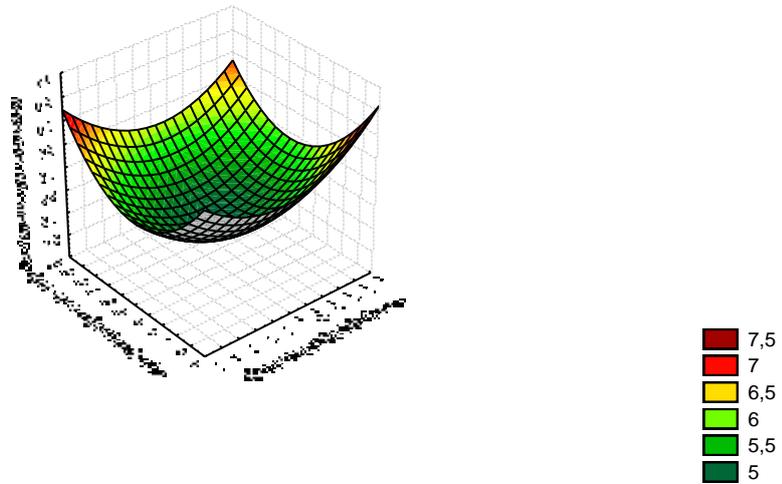


Gambar 30. Respon permukaan kekentalan sebagai fungsi dari konsentrasi NaOH dan suhu proses transesterifikasi minyak jarak pagar

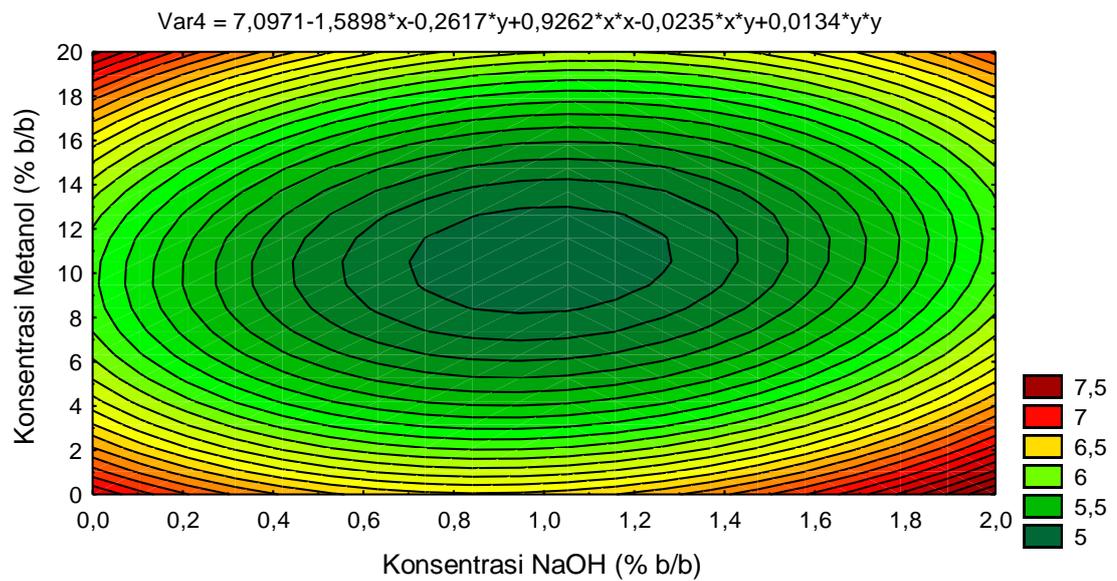


Gambar 31. Respon permukaan kekentalan sebagai fungsi dari konsentrasi NaOH dan suhu proses transesterifikasi minyak jarak pagar

$$\text{Var4} = 7,0971 - 1,5898 * x - 0,2617 * y + 0,9262 * x^2 - 0,0235 * x * y + 0,0134 * y^2$$

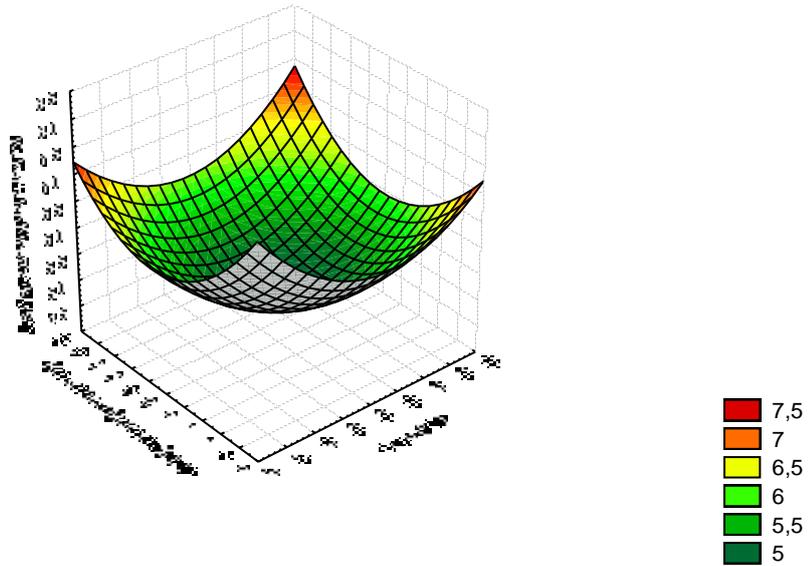


Gambar 32. Respon permukaan kekentalan sebagai fungsi dari konsentrasi NaOH dan konsentrasi metanol proses transesterifikasi minyak jarak pagar

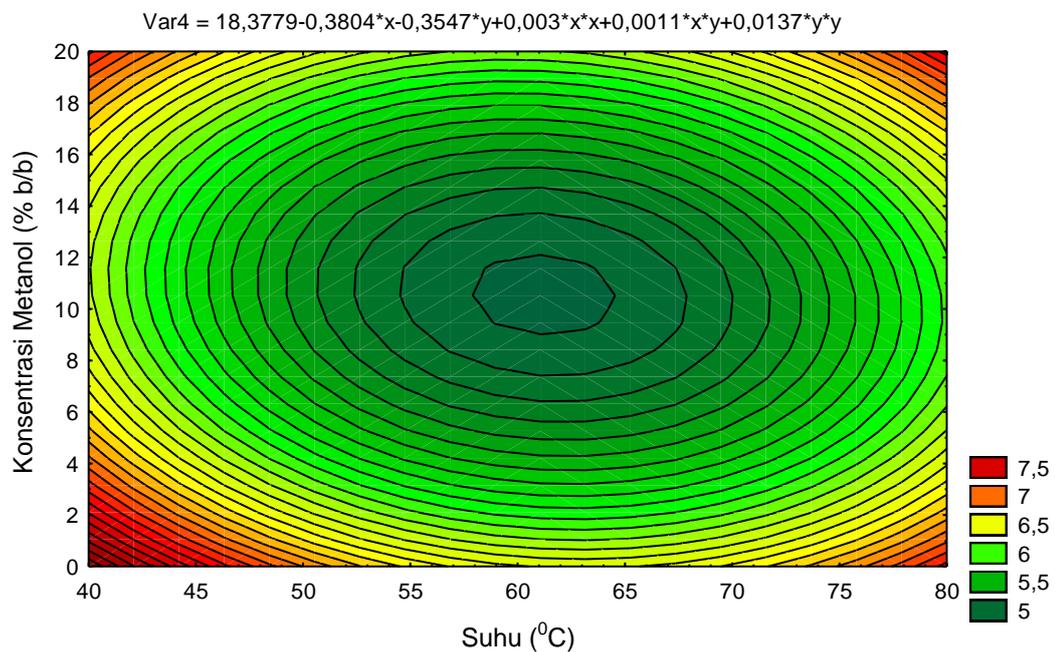


Gambar 33. Kontur respon kekentalan sebagai fungsi dari konsentrasi NaOH dan konsentrasi metanol proses transesterifikasi minyak jarak pagar

$$\text{Var4} = 18,3779 - 0,3804 \cdot x - 0,3547 \cdot y + 0,003 \cdot x^2 + 0,0011 \cdot x \cdot y + 0,0137 \cdot y^2$$



Gambar 34. Respon permukaan kekentalan sebagai fungsi dari suhu dan konsentrasi metanol proses transesterifikasi minyak jarak pagar



Gambar 35. Kontur respon kekentalan sebagai fungsi dari suhu dan konsentrasi metanol proses transesterifikasi minyak jarak pagar

**Karakteristik Sifat Fisiko Kimia Metil Ester (Biodiesel)
berbasis Minyak Jarak Pagar**

Standar biodiesel (metil ester) beberapa negara tidak membedakan bahan dasar yang digunakan namun lebih ditekankan pada kinerja biodiesel itu sendiri. Kualitas biodiesel sebagai produk bahan bakar mesin diesel ditentukan oleh beberapa parameter, antara lain massa jenis, kekentalan, angka asam, titik kilat, titik tuang, kadar air dan lain-lain. Hasil penelitian karakterisasi sifat fisiko kimia metil ester (biodiesel) berbasis minyak jarak pagar meliputi massa jenis, kekentalan kinematik, flash point, pour point, kadar air, kadar sulfur, bilangan asam, dan lain-lain disajikan pada Tabel 20.

Tabel 20. Karakterisasi sifat fisiko kimia metil ester (biodiesel)

Sifat	Metil Ester (Biodiesel) hasil Penelitian	Metil Ester (Biodiesel) menurut SNI No. 04/7182/2006
Warna	Bening kuningan	Bening kuningan
Massa Jenis, g/cm ³	0,8808	0,850 - 0,890
Flash Point PMCC, °C	186	Min 100
Pour Point, °C	15	18
Viskositas 40°C, cSt	4,37	2,3 - 6,0
Viskositas 100°C, cSt	1,68	-
Viskositas Indeks	194	-
TAN, mg KOH/gr	0,31	Mak 0,8
Kadar air, % vol	< 0,1	Mak 0,05
CCR, % Wt	0,004	Mak 0,05
Sedimen, % Wt	0,0098	Mak 0,05
Sulfur content, ppm	<i>Not Detectable</i>	Mak 100

Dari hasil penelitian (Tabel 22) terlihat bahwa karakterisasi sifat fisiko kimia proses pembuatan biodiesel (metil ester) berbasis minyak jarak pagar dengan katalis heterogen adalah sebagai berikut :

Massa Jenis (*Specific Gravity*)

Studi dari Legowo *et.al* (2001) memperlihatkan nilai massa jenis pada 15 °C biodiesel dari minyak sawit adalah 0,880 gr/cm³ dan 0,867 gr/cm³. Sementara studi Francis & Becker (1999) untuk pembuatan biodiesel dari minyak jarak pagar, mempunyai nilai massa jenis pada suhu 15 °C sebesar 0,879 gr/cm³. Standar biodiesel menurut SNI mensyaratkan nilai massa jenis pada rentang 0,850 - 0,890 gr/cm³. Hasil penelitian pembuatan biodiesel dengan proses dua tahap (esterifikasi-transesterifikasi) dengan katalis heterogen (zeolit) menunjukkan nilai massa jenis sebesar 0,8808 gr/cm³, nilai tersebut sudah memenuhi kriteria standar biodiesel.

Titik Kilat (*Flash Point*)

Titik kilat biodiesel berbasis minyak sawit adalah sebesar 186 °C (Legowo *et al.*, 2001). Angka ini jauh diatas standar untuk *High Speed Diesel* (HSD) Pertamina sebesar minimal 66 °C. Maka diusulkan standar yang ditetapkan mengacu pada angka yang ditetapkan pada standar biodiesel berbagai negara, yaitu sebesar minimal 100-110 °C. Angka yang lebih kecil (dari rata-rata yang dimiliki oleh biodiesel) ini sebenarnya untuk mengakomodasi kemungkinan kontaminasi metanol yang masih terkandung akibat tahapan purifikasi yang tidak sempurna. Metanol memiliki angka titik kilat yang rendah yaitu pada level 11,11 °C.

Hasil penelitian pembuatan biodiesel dengan proses dua tahap (esterifikasi-transesterifikasi) dengan katalis heterogen (zeolit) menunjukkan nilai titik kilat (*flash point*) sebesar 186 °C, nilai tersebut sudah memenuhi kriteria standar biodiesel. Terjadinya kenaikan titik kilat pada proses ini disebabkan karena minyak jarak pagar telah mengalami pemisahan atau netralisasi dan terjadi proses perubahan dari trigliserida menjadi bentuk ester.

Titik Tuang (*Pour Point*)

Menurut Surono (1980) bahwa jumlah atom karbon besar yang berkorelasi positif dengan angka setana akan membuat bahan bakar rawan dengan suhu rendah ketika kristalisasi dari sebagian komponen mulai berlangsung. Inilah yang menjadi dasar munculnya beberapa spesifikasi yang tercantum dalam standar bahan bakar, misal titik tuang (ASTM D-97), titik kabut (ASTM D-2500), *cold filter plugging*

point/CFPP(IP-309), dan tes aliran pada suhu rendah (ASTM D-4539). Rentang yang ditetapkan sebesar 18 °C atau 65 °F. Hasil penelitian pembuatan biodiesel dengan proses dua tahap (esterifikasi-transesterifikasi) dengan katalis heterogen (zeolit) menunjukkan nilai titik tuang (*pour point*) sebesar 15 °C, nilai tersebut lebih rendah dibanding *High Speed Diesel* (HSD) Pertamina yaitu 18°C.

Viskositas Kinematik

Viskositas dan tegangan permukaan merupakan faktor penting dalam mekanisme terpecahnya serta atomisasi bahan bakar sesaat setelah keluar dari mulut *nozzle* menuju ruang bakar. Standar yang berlaku di Indonesia untuk minyak solar, mensyaratkan viskositas kinematik berada pada rentang 1,6 - 5,8 cSt pada suhu 40 °C. Sementara biodiesel yang diproduksi dari minyak sawit memiliki angka berkisar 3,5 - 5,0 cSt (Legowo *et al.*, 2001), sedangkan biodiesel dari jarak pagar tidak jauh berbeda yaitu pada angka 4,84 cSt (Foidl, 1996).

Hasil penelitian pembuatan biodiesel dengan proses dua tahap (esterifikasi-transesterifikasi) dengan katalis heterogen (zeolit) menunjukkan nilai viskositas kinematik pada suhu 40 °C adalah 4,37 cSt. Nilai tersebut sudah memenuhi kriteria standar biodiesel. Sebenarnya angka viskositas kinematik yang tidak terlalu kecil ini akan menguntungkan ditinjau dari meningkatnya kemampuan daya lumas dari bahan bakar terhadap mesin kendaraan diesel, walaupun angka diatas 5,5 cSt juga tidak diharapkan karena terlalu kental sehingga akan menghambat jalannya mesin. Oleh karena itu rentang yang diusulkan untuk standar biodiesel menurut SNI adalah berkisar pada angka 2,3 - 6,0 cSt pada suhu 40 °C.

Angka Asam (*Acid Number*)

Angka asam juga dikenal dengan bilangan netralisasi (*neutralization number*) karena ukuran yang dipakai adalah jumlah basa (KOH) yang dibutuhkan untuk menetralkan kandungan asam yang terdapat dalam biodiesel. Hasil penelitian pembuatan biodiesel dengan proses dua tahap (esterifikasi-transesterifikasi) dengan katalis heterogen (zeolit) menunjukkan nilai angka asam (*acid number*) sebesar 0,31. Nilai tersebut memenuhi kriteria standar biodiesel di Indonesia yang mensyaratkan sebesar maksimal 0,8.

Kadar Air (*Water Content*)

Schindlbauer (1998) menyebutkan bahwa *fatty Acid Methyl Esters* (FAME) bersifat higroskopis dan dapat mengandung air sampai 1600 ppm yang terlarut sempurna dengan biodiesel. Kadar air yang tinggi dapat menyebabkan korosi, memberi ruang bagi mikroba untuk tumbuh sehingga akan menjadi pengotor bagi biodiesel, dan pada suhu rendah terjadi proses pemisahan baik dalam biodiesel murni maupun dalam *blending*.

Hasil penelitian pembuatan biodiesel dengan proses dua tahap (esterifikasi-transesterifikasi) dengan katalis heterogen (zeolit) menunjukkan nilai kadar air (*water content*) sebesar $< 0,1$. Nilai tersebut masih memenuhi kriteria standar biodiesel menurut SNI mensyaratkan sebesar maksimum 0,05.

***Conradson Carbon Residu* (CCR)**

Pengotoran ruang bakar dari mesin diesel disebabkan oleh deposit karbon yang dapat terjadi dengan cepat jika kadar fraksi-fraksi yang memiliki titik didih tinggi dalam bahan bakar cukup besar atau jika bahan bakar mengandung komponen-komponen yang tidak dapat terbakar sempurna pada kondisi mesin berjalan normal (Suroño & Batti, 1980).

Spesifikasi *Conradson Carbon Residu* (CCR) dalam bahan bakar untuk memperkirakan tendensi pembentukan *coke*. Tingkatan *Conradson Carbon Residu* (CCR) tergantung jumlah asam lemak bebas, jumlah gliserida, dan jumlah logam alkali sebagai katalis.

Hasil penelitian pembuatan biodiesel dengan proses dua tahap (esterifikasi-transesterifikasi) dengan katalis heterogen (zeolit) menunjukkan nilai *Conradson Carbon Residu* (CCR) sebesar 0,004. Nilai tersebut masih memenuhi kriteria standar biodiesel di Indonesia yang mensyaratkan sebesar $< 0,05$.

Kandungan Belerang (*Sulfur Content*)

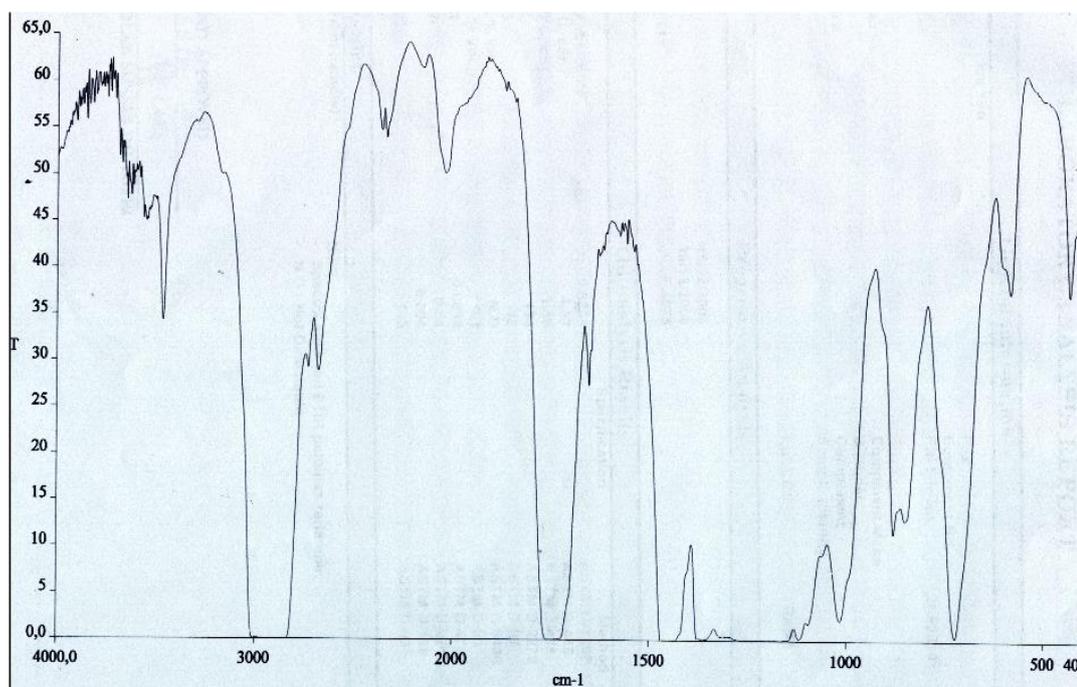
Korosi yang disebabkan oksida belerang dapat menyebabkan keausan pada mesin. Pada suhu tinggi oksida berfasa uap. Namun ketika mesin berhenti, terjadi kondensasi oksida dengan air yang juga terbentuk sebagai hasil pembakaran.

Larutan yang terjadi adalah asam sulfat, yang dapat merusak dinding logam silinder dan sistem pipa gas buang kendaraan bermotor (Surono & Batti, 1980).

Hasil penelitian pembuatan biodiesel dengan proses dua tahap (esterifikasi-transesterifikasi) dengan katalis heterogen (zeolit) menunjukkan nilai kandungan belerang (*sulfur content*) tidak terdeteksi. Artinya tidak terdapat kandungan belerang pada biodiesel hasil penelitian ini. Hal ini karena kemungkinan katalis dan bahan pembantu pembuatan biodiesel dari minyak nabati tidak mengandung unsur ini. Kriteria standar biodiesel di Indonesia mensyaratkan sebesar $< 0,01$.

Spektra Sidik Jari FTIR Metil Ester (Biodiesel)

Spektrum infra merah (Gambar 36) pembuatan biodiesel dari minyak jarak pagar dengan proses dua tahap (esterifikasi-transesterifikasi) menggunakan katalisator heterogen (zeolit) memperlihatkan spektrum dari suatu ester, yang menggambarkan absorpsi oleh alkil, yaitu ikatan ester ikatan C—H mempunyai frekwensi absorpsi berkisar $2700 - 3000 \text{ cm}^{-1}$, gugus C=O (frekwensi absorpsi $1735 - 1750 \text{ cm}^{-1}$), dan ikatan tunggal C—O (frekwensi absorpsi $1100 - 1300 \text{ cm}^{-1}$). Nilai – nilai tersebut menunjukkan bahwa semua radiasi diserap (diabsorpsi) maka nilai transmisinya 0 % (Sudjadi, 1985).



Gambar 36. Spektrum sidik jari FTIR metil ester (biodiesel)

KESIMPULAN DAN SARAN

Kesimpulan

Minyak Jarak pagar (*Jatropha curcas oil*) dipilih sebagai bahan baku biodiesel karena beberapa sifat fisik dan kimianya yang diperlukan pada pembakaran mesin diesel. Biji jarak pagar yang digunakan sebagai bahan baku untuk pembuatan biodiesel berasal dari tiga daerah, yaitu Kebumen dan Nusa Tenggara Barat. Hasil analisa rendemen minyak jarak pagar untuk tiap daerah berbeda. Hal ini disebabkan beberapa faktor antara lain kualitas biji, kondisi tumbuh tanaman, waktu pemanenan, iklim dan cuaca.

Untuk mendapatkan minyak jarak pagar, maka dilakukan pengempaan. Sebelum dilakukan pengempaan, biji jarak pagar diberi perlakuan pendahuluan berupa pemberian suhu panas atau pemanasan. Pemanasan dapat dilakukan dengan cara dioven atau pengukusan dengan menggunakan uap panas (*steam*). Pemanasan biji jarak pagar bertujuan untuk menggumpalkan protein dalam biji jarak pagar. Penggumpalan protein diperlukan untuk efisiensi ekstraksi. Pada perlakuan pendahuluan, biji jarak pagar selanjutnya dilakukan pemanasan terlebih dahulu dengan cara dioven pada suhu 100-110 °C selama satu jam.

Untuk mendapatkan minyak jarak pagar, maka dilakukan pengempaan menggunakan kempa hidrolis manual (tekanan 20 ton), dan proses pengempaan dilakukan tanpa pemanasan, alasan pertimbangan dilakukan kempa tanpa pemanasan karena minyak jarak pagar yang dihasilkan menunjukkan bilangan asam yang rendah dan warna yang dihasilkan bening kekuningan. Sedangkan pengempaan dengan pemanasan, minyak jarak pagar yang diperoleh menunjukkan bilangan asam yang cukup tinggi dan warna yang dihasilkan agak kecoklatan. Sehingga pada penelitian pembuatan metil ester (biodiesel) dari minyak jarak pagar selanjutnya proses pengempaan dilakukan tanpa pemanasan. Hasil analisa menunjukkan minyak jarak pagar yang dikempa tanpa pemanasan memiliki bilangan asam sebesar 1,120 mg KOH/gr sampel, kadar air 0,0230 %, dan rendemen minyak 30,810 %.

Minyak jarak pagar selain ditentukan oleh keasaman minyak, juga dapat menyebabkan tingginya kekentalan minyak Hal ini disebabkan karena minyak jarak pagar mengandung asam lemak tidak jenuh (asam oleat dan linoleat yang

mempunyai ikatan rangkap), sehingga membuat minyak jarak pagar menjadi tidak stabil. Pada proses pembuatan metil ester (biodiesel) dari minyak jarak pagar, minyak perlu dimurnikan terlebih dahulu untuk menghilangkan senyawa pengotor yang masih terkandung di dalam minyak jarak pagar kasar, yaitu dilakukan proses *degumming*. Proses pemisahan gum merupakan suatu proses pemisahan getah atau lendir tanpa mengurangi jumlah asam lemak bebas dalam minyak. Hasil analisa proses *degumming* minyak jarak pagar berpengaruh nyata terhadap penurunan bilangan asam dan kekentalan.

Untuk mempercepat konversi asam lemak bebas menjadi metil ester, pada proses esterifikasi diperlukan katalisator. Hasil analisa menunjukkan penggunaan katalisator heterogen (zeolit) pada proses esterifikasi berpengaruh nyata terhadap penurunan bilangan asam.

Dari hasil kajian penentuan kondisi optimum proses esterifikasi pembuatan metil ester berbahan baku minyak jarak pagar menggunakan metode permukaan respon dan *central composite design* (CCD), dapat disimpulkan bahwa kondisi optimum proses esterifikasi terjadi pada konsentrasi zeolit 3,1 %, waktu reaksi 121 menit, dan konsentrasi metanol 11,34 % yang menghasilkan bilangan asam 3,42 mg KOH/g sampel. Dilain pihak kondisi optimum proses transesterifikasi terjadi pada suhu 63 °C dan waktu reaksi 33 menit yang menghasilkan bilangan asam 0,36 mg KOH/g sampel dan kekentalan 4,36 cSt.

Dari hasil kajian optimum proses esterifikasi transesterifikasi, kemudian divalidasi yang menunjukkan uji parameter sifat fisis kimia metil ester (biodiesel) berbasis jarak pagar adalah sebagai berikut : massa jenis 0,8808 g/cm³; viskositas kenamatik 4,37 cSt; titik tuang 15 °C; titik kilat 186 °C, angka asam 0,31 mg KOH/g; kadar air <0,1 %; sedimen 0,0098 %, *conradson carbon residu* 0,004 %; dan kandungan sulfurnya tidak terdeteksi.

Hasil analisis spektrum infra merah pembuatan biodiesel dari minyak jarak pagar dengan proses dua tahap (esterifikasi-transesterifikasi) menggunakan katalisator zeolit memperlihatkan spektrum dari suatu senyawa ester, yang menggambarkan absorpsi oleh alkil, yaitu ikatan ester ikatan C—H mempunyai frekuensi berkisar 2700 – 3000 cm⁻¹, gugus C=O (frekuensi 1735 – 1750 cm⁻¹), dan ikatan tunggal C—O (frekuensi 1100 – 1300 cm⁻¹). Nilai – nilai tersebut

menunjukkan bahwa semua radiasi diserap (diabsorpsi) sehingga nilai transmisinya 0 %.

Saran

Penggunaan katalisator heterogen pada proses esterifikasi selanjutnya dilakukan proses preparasi, aktivasi, dan modifikasi katalis agar menghasilkan reaksi yang berjalan lebih cepat, dan perlu suatu kajian proses transesterifikasi pembuatan metil ester (biodiesel) berbasis jarak pagar menggunakan katalisator heterogen, agar menghasilkan proses yang lebih efisien yaitu proses pemisahan dan pencucian yang mudah dan katalisator dapat diregenerasi kembali.

DAFTAR PUSTAKA

- Allen CAW, Watts KC, Ackman RG, Pegg MJ., 1999. *Predicting the Viscosity of Biodiesel Fuel from their Fatty Acid Ester Composition*, Fuel 78:1319-1326.
- Box, G.E.P., W.G. Hunter, dan J.S. Hunter., 1978. *Statistic for Experimenters : An Introduction to Design , Data Analysis, and model Building*. John Wiley & Sons, New York.
- Canaki, M., dan Cheryan, J.V., 2001. *Biodiesel from Oils and Fats with High Free Fatty Acid*. Trans Am Soc. Automotive Engine 44:1429-1436.
- Center for Energy Information (CEI)., 2002. *Indonesia's Energy Outlook 2010*, Ministry of Energy and Mineral Resources.
- Darnoko, Herawan,T., dan Guritno,P., 2001. *Teknologi Produksi Biodeisel dan Prospek Pengembangannya di Indonesia*. Warta PPKS 9(1): 17-27.
- Duke, Atchley, A.A., 1986. *CRC Handbook of Proximate analysis Tables of Higher Plant*. CIC Press, Inc Boca Company.
- Edgar ,T., Himmelblau, D., 2001. *Optimization of Chemical Processess*. Second edition. McGraw Hill. New York.
- Fessenden RJ., 1996. *Organic Chemistry*. 2nd Edition. Willard Grant Press/ PWS Publisher, Massachusetts, USA.
- Freedman, B., Pryde, EH., Mounts, TL., 1984. *Variable Affecting the Yields of Fatty Esters From Transesterification Vegetable Olis*. J Am Oil Chem Soc 61:1638-1643.
- Foidl, N,G. Foidl, M. Sanchez, M. Mitelbach, 1996. *Jatropha curcas L as a Source for the Production of Biofuel in Nicaragua*. Bioresource Technology 58. 77-82.

- Gafar A., O. Sijabat, P., La Pupung, Evita, HL., dan Arfan, Z., 2001. *Experience in Palm Biodiesel Application for Transportation. Proceedings of the International Biodiesel Workshop, enhancing Biodiesel Development and use*. Medan Oktober 2-4,2001.
- Goff MJ., Bauer NS, Sutterlin WR, Suppes GJ., 2004. *Acid Catalized Alcoholysis of Soybean Oil*. J Am Oil Chem Soc 81:415-420.
- Gubitz, G.M., Mittelbach, M. and Trabi, M., 1999. *Exploitation of the Tropical Oil seed Plant Jatropha curcas L*. Bioresource Technology, 67 pp.73-82.
- Haas, W, Mitterlbach, M., 2003. *Detoxification Experiments with the Seed Oil from Jatropha Curcas L*. Indus Crops Prod 12:11-118.
- Heyne, K., 1987. *Tumbuhan Berguna Indonesia*. Terjemahan Badan Penelitian dan Pengembangan Kehutanan. Koperasi Karyawan Departemen Kehutanan. Vol 3. Jakarta.
- Iriawan N., Puji Astuti S., 2006. *Mengolah Data Statistik Menggunakan Minitab 14*. Ed 1. Andi Offset. Yogyakarta.
- Jones N, Miller J.H., 1992. *Jatropha curcas. A multipurpose Species for Problematic Sites*. The Word Bank, Washington DC USA.
- Ketaren, S., 1986. *Pengantar Teknologi Minyak dan Lemak Pangan*. UI pRess. Jakarta.
- Kirk, RE dan Othmer, D.F., 1982. *Encyclopedia of Chemical Technology*, vol 8-9 third edition, John Wiley and Sons, New York.
- Lee KT, Foglia TA, Chang KS., 2002. *Production of Alkyl Ester as Biodiesel from Fractioned Lard and Restaurant Grease*. J Am Oil Chem Soc 79(2):191-195.

- Legowo, E, Gafar,A., Sijabat, O., La Pupung, P., dan Z. Arfan. 2001. *Experience in Palm Biodiesel Application for Transportation, International Biodiesel Workshop: Enhancing Biodiesel Development and Use*, Medan.
- Lele S. 2005. *Biodiesel in India*. <http://www.svlele.com/biodiesel>.
- Mao, V., Konar, SK., and Boocock, DGB. 2004. *The Pseudo Single Phase Base Catalyzed Trans-methylation of Soybean Oil*. J.AM Oil Chem Soc. 81:803-808.
- Mattjik AA dan Sumertajaya M.2000., *Perancangan Percobaan dengan Aplikasi SAS dan Minitab*. Jilid I. Bogor. IPB Press.
- Montgomery DC, 1991. *Design and Analysis of Experiments*. New york : John Wiley & Sons, New York.
- Nakazono Y., *Biodiesel Fuel e-Oil in Japan. Biodiesel Workshop, Enchancing Biodiese Devolepment and Use*. Medan Oktober 2-4. 2001.
- Ozgul S, Turkey S., 2002. *Vegetables Affecting the Yields of Methyl ester Derived from in situ Esterification of Rice Bran oil*. J Am Oil Chem. 79:611-614.
- Padua LS, Bunjaprahatsara N, Lemmens RHMJ, 1999. *Plant Resources of South-East Asia. Medicinal and Poisonus Plants*. Bogor : Prosea.
- Peters MS & Timmerhaus KD., 1991. *Plant Design and Economic for Chemical Engineering*, Fourth Edition, McGraw Hill. New York.
- Peeples, J.E., 1998. *Biodiesel Development in United State : Meeting Economic, Policy & Technical Challens*. Proceedings of the 1988 PORIM International Biofuel and Lubricant Conference. 4-5 may 1998 Malaysia.
- Qibtiah, M., 1988. *Ekstraksi dan Pemurnian Minyak Jarak Serta Karakterisasi Mutunya*. Jurusan Teknologi Industri Pertanian FATETA, IPB Bogor.

- Reyadh, M., 1995. *The cultivation of Jatropha curcas in Egypt*. Under Secretary of state for afforestation. Ministry of agriculture and Land reclamation.
- Richardson James T., 1989. *Principles of Catalyst Development*. Plenum Press. New York.
- Satterfield Charles N., 1991. *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*. 2nd ed., McGraw Hill, Inc.
- Schindlbauer, H, 1998. *Standardization and Analysis of Biodiesel., Proceeding of the 1998 PORIM International Biofuel and Lubricant Conference*. Malaysia (4-5 May 1998)
- Siagian, Utjok W.R., 2003. *Status of Biodiesel in Indonesia*, KPP Energi, Institut Teknologi Bandung.
- Sibuea R., *Pengembangan Industri Biodiesel Sawit*. Kompas 18 juni 2003.
- Sontag NOV., 1982. *Fat Splitting , Esterification, and Interesterification di dalam Bailey,s Industrial Oil and Fat Products*. Ed ke-4. Volume ke-2. New York : John Wiley & Sons.
- Soerawijaya, T.H., 2001. *Memfaatkan peluang yang dibuka oleh Penghapusan subsidi Harga Pada energi Berbasis Fosil*. Materi presentasi pada Rapat Teknis Penelitian Energi ke 311. Pusat Penelitian Material dan Energi.ITB. Bandung.
- Surono, Djoko, dan F. Batti., 1980. *Spesifikasi Solar dan Pengaruhnya terhadap Performans Motor*. Publikasi LEMIGAS, No 2/1980. Jakarta
- Sudradjat, R., Setiawan, D., 2003. *Teknologi Pembuatan Biodiesel dari Minyak Biji Jarak Pagar*. Laporan Hasil Penelitian. Sumber Dana DIK-S DR tahun 2003. Pusat Litbang Teknologi Hsail Hutan. Bogor.

Sudradjat, R., Setiawan, D., 2004, *Laporan hasil penelitian pembuatan biodisel dari tanaman jarak pagar (Lanjutan)*. Pusat Litbang Hasil Hutan. Bogor. Tidak diterbitkan.

Syah, A., 2006, *Biodiesel Jarak Pagar : Bahan Bakar Alternatif Yang Ramah Lingkungan*, Agromedia Pustaka, Jakarta.

[http:// www.buy.somali .com](http://www.buy.somali.com)

[http:// www.balipost.co.id](http://www.balipost.co.id)

<http://www.creitb.or.id>

[http:// www.frg.org](http://www.frg.org)

[http:// www.geocities. com](http://www.geocities.com)

Lampiran 1. Prosedur Analisa Karakterisasi Sifat Fisiko-kimia Minyak Jarak Pagar dan Proses Esterifikasi-Transesterifikasi Minyak Jarak Pagar

1. Kadar Air (AOAC, 1995)

Sebanyak sepuluh gram minyak dimasukkan ke dalam oven 104-106 °C selama 30 menit. Minyak diangkat dari oven dan didinginkan dalam desikator sampai mencapai suhu kamar, setelah itu ditimbang. Prosedur diulang sampai bobotnya stabil (tidak berbeda lebih dari 0,005%). Kadar air dan zat yang mudah menguap dihitung sebagai :

$$\text{Kadar Air (\%)} = \frac{M_1 - M_0}{M_0} \times 100$$

Keterangan :

M₀ = bobot sebelum pemanasan

M₁ = bobot sesudah pemanasan

2. Massa Jenis (ASTM D1298)

Piknometer 50 ml ditimbang bobot kosongnya. Piknometer diisi dengan minyak. Setelah itu diamkan selama satu jam dalam termostat sampai suhu analisis (40± 5⁰C) tercapai dan dicatat dengan ketelitian 0,1⁰C. Piknometer ditera sampai batas yang ditentukan lalu ditimbang. Pengukuran diulang tiga kali dan hasilnya tidak boleh berbeda 0,0002. Hasil analisis dinyatakan dalam rata-rata hitungannya. Densitas dihitung sebagai :

$$\rho_t = \frac{m_1 - m_0}{V_t}$$

Keterangan :

ρ_t = densitas pada suhu t (g/ml)

m₁ = masa piknometer yang berisi minyak (g)

m₀ = masa piknometer kosong

V_t = Volume piknometer pada suhu t (ml)

3. Indeks Bias (AOAC, 1995)

Alat yang digunakan pada pengujian ini adalah refraktometer abbe yang dilengkapi dengan pengatur suhu. Pengujian dilakukan pada suhu 25 °C untuk minyak. Nilai indeks bias suatu minyak dipengaruhi oleh suhu yaitu pada suhu yang lebih tinggi indeks bias semakin kecil. Indeks bias pada suhu tertentu dapat diperoleh dengan perhitungan sebagai berikut :

$$R = R' + K(T' - T)$$

Keterangan :

R = Pembacaan skala pada suhu T °C

R' = Pembacaan skala pada suhu T' °C

T' = Suhu dimana R' akan dicari (°C)

K = Faktor koreksi 0,000385 untuk minyak

4. Bilangan Asam dan Kadar Asam Lemak Bebas (AOAC, 1995)

Minyak ditimbang sebanyak lima gram dalam erlenmeyer 250 ml dan ditambahkan 50 ml alkohol netral 95%, lalu dipanaskan selama 10 menit dalam penangas air sambil diaduk. Setelah ditambahkan dua tetes indikator phenolphthalein satu persen, larutan dititrasasi dengan KOH 0,1 N sampai berwarna merah jambu yang tidak hilang dalam beberapa detik, dan dihitung jumlah miligram KOH yang digunakan untuk menetralkan asam lemak bebas dalam satu gram minyak atau lemak.

$$\text{Bilangan Asam} = \frac{\text{ml. KOH} \times \text{N. KOH} \times 56,1}{\text{gram contoh}}$$

$$\text{FFA} = \frac{\text{ml. KOH} \times \text{N. KOH} \times \text{BM Asam Lemak}}{1000 \times \text{gram contoh}}$$

5. Bilangan Iod (AOAC, 1995)

Contoh sampel yang telah disaring ditimbang sebanyak 0,5 gram di dalam erlenmeyer 250 ml, lalu dilarutkan dengan 10 ml kloroform atau tetraklorida dan ditambahkan dengan 25 ml pereaksi hanus. Semua bahan diatas dicampur merata dan disimpan di dalam ruangan gelap selama satu jam. Sebagian iodium akan dibebaskan dari larutan. Setelah penyimpanan, ke dalamnya ditambahkan 10 ml larutan KI 15%. Iod yang dibebaskan kemudian dititrasasi

dengan larutan $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1 N sampai warna biru larutan tidak terlalu pekat. Selanjutnya ditambahkan larutan kanji satu persen dan dititrasi kembali sampai warna biru hilang. Blanko dibuat dengan dengan cara yang sama tanpa menggunakan minyak.

$$\text{Bilangan Iod} = \frac{(\text{B}-\text{S}) \times \text{N} \times 12,69}{\text{G}}$$

Keterangan :

B	= ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ blanko
S	= ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ contoh
N	= normalitas $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
G	= berat contoh
12,69	= berat atom iod/10

6. Bilangan Penyabunan (IUPAC, 1979)

Bilangan penyabunan adalah jumlah KOH dalam miligram yang digunakan untuk menyabunkan satu gram minyak . Sebanyak dua gram ditimbang (ketelitian 0,005 gram) dalam labu erlenmeyer. Lalu tambahkan 25 ml larutan KOH 0,5 N menggunakan buret. Larutan tersebut direfluks dibawah kondensor pada suhu didihnya selama satu jam. Larutan dititrasi menggunakan HCl 0,5 N dengan indikator *phenolphthalein*. Analisis diulangi sebanyak tiga kali. Dilakukan juga titrasi blanko dengan cara yang sama tanpa sampel minyak. Larutan KOH dan HCl yang digunakan harus distandarisasi sebelum digunakan. Bilangan penyabunan dihitung sebagai :

$$\text{SV} = \frac{\text{M N} (\text{V}_0 - \text{V}_1)}{\text{m}}$$

Keterangan :

SV	= bilangan penyabunan (mg KOH)
M	= bobot molekul KOH (56,1 g/mol)
N	= normalitas KOH setelah distandarisasi (N)
V1	= volume KOH yang digunakan untuk titrasi (ml)
V0	= volume KOH yang digunakan untuk titrasi (ml)
m	= bobot sampel minyak

7. Komponen Asam Lemak Menggunakan Kromatografi Gas (GC)

Dua gram sampel ditimbang dan dipindahkan kedalam labu didih. Kemudian ditambahkan 6-8 ml NaOH dalam metanol, dipanaskan sampai tersabunkan lebih kurang 15 menit dengan pendingin balik. Selanjutnya ditambahkan 10 ml BF₃, dan dipanaskan kira-kira dua menit. Dalam keadaan panas ditambahkan lima mililiter n-heptana atau n-heksana, kemudian dikocok dan ditambahkan larutan NaCl jenuh. Larutan akan terpisah menjadi dua bagian. Bagian atas akan dipindahkan kedalam tabung reaksi yang sebelumnya telah diberi satu gram Na₂SO₄. Larutan tersebut (bagian atas) adalah larutan yang siap diinjeksikan ke kromatografi gas.

Pada karakterisasi asam lemak, digunakan kondisi sebagai berikut :

Suhu detektor	= 230 °C
Suhu Injektor	= 225 °C
Suhu awal	= 70 °C, waktu pada suhu awal 20 menit
Suhu akhir	= 210 °C, waktu pada suhu akhir 20 menit
Laju	= 8 °C/menit
Kolom yang digunakan	= <i>glass coloum</i>
Panjang kolom	= 2 meter, diameter kolom 2 mm
Gas pembawa	= He
Fase diam	= dietilen glikol suksinat
Cromosorb	= 0 HP = 80-100 <i>mesh</i>
Jenis Detektor	= FID (<i>flame ionization detector</i>)

8. Analisis FTIR

FTIR spektroskopi yaitu analisa secara kualitatif dan kuantitatif terhadap struktur kimia senyawa organik maupun anorganik. Karena ikatan kimia mengabsorpsi energi infra merah pada frekuensi tertentu (panjang gelombang tertentu). Struktur dasar senyawa dapat ditentukan dari lokasi spektral penyerapan infra merah. Plot transmisi infra merah dari senyawa vs frekuensi dibandingkan dengan spektra frekuensi ester, metil ester dan minyak jarak pagar dianalisa dalam FTIR dari 4000 – 400 cm⁻¹ dengan waktu scan 16 dan resonansi 8.

Lampiran 2. Analisa Karakterisasi Sifat Fisiko-kimia Metil Ester (Biodiesel)

1. Angka Asam (ASTM D664)

Biodiesel ditimbang sebanyak 0,05 gram dalam erlenmeyer 250 ml dan ditambahkan 100 ml larutan campuran yang telah dinetral kedalam labu erlenmeyer tersebut, sambil diaduk. Setelah ditambahkan dua tetes indikator *phenolphthalein* satu persen, larutan dititras dengan KOH 0,1 N sampai berwarna merah jambu yang tidak hilang dalam beberapa detik, dan dihitung jumlah miligram KOH yang digunakan untuk menetralkan asam lemak bebas dalam satu gram minyak atau lemak

$$\text{Angka Asam} = \frac{\text{ml. KOH} \times \text{N. KOH} \times 56,1}{\text{gram contoh}}$$

2. Massa Jenis (ASTM D1298)

Metode pengujian ASTM D-1298 menggunakan hidrometer gelas untuk menentukan massa jenis. Piknometer 50 ml ditimbang bobot kosongnya. Piknometer diisi dengan minyak. Setelah itu diamkan selama satu jam dalam termostat sampai suhu analisis ($40 \pm 5^{\circ}\text{C}$) tercapai dan dicatat dengan ketelitian $0,1^{\circ}\text{C}$. Piknometer ditera sampai batas yang ditentukan lalu ditimbang. Pengukuran diulang tiga kali dan hasilnya tidak boleh berbeda 0,0002. Hasil analisis dinyatakan dalam rata-rata hitungannya. Densitas dihitung sebagai :

$$\rho_t = \frac{m_1 - m_0}{V_t}$$

Keterangan :

ρ_t = densitas pada suhu t (g/ml)

m_1 = masa piknometeter yang berisi minyak (g)

m_0 = masa piknometer kosong

V_t = Volume piknometer pada suhu t (ml)

3. Viskositas Kinematik (ASTM D445)

Viskositas kinematik diukur dengan menggunakan *glass capillary viscometer* dan bak untuk pengatur suhu. Viskositas kinematik diukur dengan melakukan pengukuran waktu untuk sejumlah volume cairan yang mengalir melalui kapiler viskometer, pada temperatur tertentu. Viskositas kinematik adalah hasil perkalian dari waktu aliran yang diukur dengan faktor *glass capillary viscometer*.

4. *Conradson Carbon Residu* dengan Distilasi Destruksi (ASTM D 189-88)

Conradson carbon residu pada pembakaran bahan bakar adalah perkiraan kecenderungan bahan bakar untuk membentuk deposit pada wadah/pot pembakaran, atau merupakan indikasi jumlah deposit karbon minyak motor yang terbentuk dalam ruang pembakaran mesin karena adanya bahan aditif dalam bahan bakar. Sejumlah bahan ditempatkan dalam wadah dan didistilasi destruktif. Residu mengalami reaksi *cracking and cooking* selama periode pemanasan tertentu. Pada akhir pemanasan, wadah yang mengandung residu berkarbon didinginkan dalam desikator dan ditimbang. Residu dihitung sebagai persentase dari sampel murni dan dilaporkan sebagai *Conradson carbon residu*.

5. *Calculated Cetane Index* dengan 4 variabel persamaan (ASTM 4767-96a)

Pengujian indeks setana dilakukan jika uji mesin tidak dapat dilakukan atau karena keterbatasan sampel untuk dianalisis. Metode ini dapat menduga nilai setana melalui pengukuran densitas dan *recovery* suhu.

$$CI=45,2+0,0892(T_{10N})+[0,131+0,901B](T_{50N})+[0,0523+0,420B](T_{90N}) \\ +[0,00049(T_{10N})^2+[0,00049(T_{10N})^2(T_{90N})^2 +107B+60B^2$$

Keterangan :

CI = indeks setana

D = densitas pada suhu 15 °C(g/ml)

DN = D-0,85

B = $(e^{35DN})-1$

T_{10, 50, 90} =10%,50% dn 90% suhu *recovery*

$$\begin{aligned}T_{10N} &= T_{10N} - 215 \\T_{50N} &= T_{50N} - 260 \\T_{90N} &= T_{90N} - 310\end{aligned}$$

6. *Flash Point* dengan metode *Pensky-Martens Closed Tester* (ASTM 93).
Sampel diuji pada suhu $15 \pm 5^{\circ}\text{C}$ atau 11°C lebih rendah dari *flash point* sampel yang diperkirakan. Sampel diaduk 120 ± 10 rpm dengan arah cenderung ke bawah. Suhu dinaikkan selama uji pada kecepatan $1-1,5^{\circ}\text{C}/\text{menit}$. *Flash point* ditentukan pada suhu saat nyala api disambar oleh biodiesel.
7. *Cloud Point* (ASTM D 2500-91).
Cloud point adalah suhu saat awan dari kristal *wax* pertama muncul dalam cairan saat didinginkan pada kondisi tertentu. Suhu sampel dinaikkan setidaknya 14°C di atas *cloud point* sampel di perkirakan. Air dikeluarkan dari bahan dengan filtrasi kertas saring sampai minyak benar-benar jernih. Sampel didinginkan pada kecepatan tertentu dan secara periodik diuji. *Cloud point* diukur pada suhu saat *cloud/kabut* pertama kali muncul pada dasar cawan uji.
8. Kandungan air dan sedimen dengan Metode Sentrifugasi (ASTM 1796). Suhu dijaga pada kisaran $21-32^{\circ}\text{C}$. Tabung sentrifugasi diisi sampai 100 ml dan ditandai dengan sampel yang bercampur dengan baik langsung dari wadah sampel *stopper* dan ditempatkan dalam *trunnion cup* berlawanan dengan tabung berisi lainnya agar kondisinya seimbang. Sampel disentrifugasi selama 10 menit (antara 500 – 800 rcf). Sedimen dan air di dasar tabung diukur.

Lampiran 3. Hasil Analisa Sifat Fisiko Kimia Minyak Jarak Pagar

Parameter	Minyak Jarak Pagar	Metode
Sifat Fisik		
Warna	Kuning	
Densitas (kg/m ³)	0.9157	ASTM D-1298
Flash Point (°C)	270	ASTM D-92
Pour Point (°C)	0	ASTM D-97
Viskositas 40°C (cSt)	34.17	ASTM D-445
Viskositas 100°C (cSt)	7.95	ASTM D-445
Viskositas Indeks	217	ASTM D-2270
Bilangan asam mg KOH/gr	8.81	ASTM D-974-97
Indeks bias 25 °C	1.4655	ASTM D-
Bilangan penyabunan mg KOH/gr	96.7	
Kadar air %	0.7	ASTM D-4377
Bilangan Iod gr/ 100 gr	90.40	DIN 53241
Sifat Komposisi Kimia		
Asam Laurat	0.061	Gas-Chromatography
Asam Miristat	0.112	
Asam Palmitat	16.867	
Asam Stearat	0.132	
Asam Oleat	47.929	
Asam Linoleat	34.419	
Asam Linolenat	0.081	

Lampiran 4. Pengaruh Proses *Degumming* Minyak Jarak Pagar

Karakteristik	Biodiesel tanpa <i>degumming</i>	Biodiesel yang di <i>degumming</i>
Bilangan Asam (mg KOH/g)	0,90	0,40
	0,94	0,39
	0,93	0,36
Rataan	0,92	0,38
Kekentalan (cSt)	17,32	4,52
	17,00	4,43
	17,56	4,08
Rataan	17,29	4,34

Keterangan : Pengukuran bilangan asam dilakukan pada sampel biodiesel setelah proses esterifikasi-transesterifikasi total metanol 20%

Lampiran 5. Pengaruh Persentase Katalis Padat pada Proses Esterifikasi

Jenis Katalis	Persentase Katalis (% b)			
	Bilangan Asam (mg KOH/g)			
	1 %	2 %	3 %	4%
Asam Klorida (HCl)	0,41	0,87	0,67	0,83
	0,39	0,85	0,65	0,66
	0,50	0,10	0,50	0,77
Rataan	0,43	0,61	0,61	0,75
Zeolit	0,71	1,10	0,48	0,42
	1,10	0,76	0,28	0,50
	1,13	0,60	0,30	0,45
Rataan	1,04	0,82	0,35	0,45
Bentonit	1,34	1,43	1,37	1,12
	1,22	1,30	1,16	1,41
	1,30	1,20	1,20	1,30
Rataan	1,29	1,31	1,24	1,27
Kaolin	1,04	1,00	0,95	1,40
	1,20	1,09	1,30	1,10
	1,11	0,97	1,21	1,30
Rataan	1,12	1,02	1,15	1,27

Lampiran 6. Pengaruh Konsentrasi Zeolit Pada Metil Ester Hasil Proses Esterifikasi

Jenis Katalis	Persentase Katalis (% b)				
	Bilangan Asam (mg KOH/g)				
	1 %	2 %	3 %	4%	5%
Zeolit	0,71	1,10	0,48	0,42	0,45
	1,10	0,76	0,28	0,50	0,41
	1,13	0,60	0,30	0,45	0,39
Rataan	1,04	0,82	0,35	0,45	0,42

Keterangan : Pengukuran bilangan asam pada sampel biodiesel setelah proses esterifikasi-tranesterifikasi

Lampiran 7. Pengaruh Konsentrasi Metanol terhadap Bilangan Asam dari Metil Ester (Biodiesel) yang dihasilkan

Konsentrasi Metanol (% b/b)	Bilangan Asam (mg KOH/g)
0,0	2,050
2,5	1,150
5,0	0,980
7,5	0,610
10,0	0,480
12,5	0,490
15,0	0,500

Keterangan : Pengukuran bilangan asam pada sampel biodiesel setelah proses esterifikasi-transesterifikasi (katalis zeolit 3%)

Lampiran 8. Hasil Analisa Sifat Fisiko Kimia Proses Esterifikasi Minyak Jarak Pagar

Parameter	Esterifikasi Minyak Jarak Pagar
Sifat Fisik	
Warna	Bening kekuningan
Densitas, g/cm ³	0,9218
Flash Point PMCC, °C	210
Pour Point, °C	12
Viskositas 40°C, cSt	27,78
Viskositas 100°C, cSt	7,11
Viskositas Indeks	211
TAN, mg KOH/gr	4,37
Kadar air, % vol	0,8
CCR, % Wt	0,49
Sedimen, % Wt	0,0102
Sulfur Content, % Wt	ND
Sifat Komposisi Kimia	
Asam Lemak Jenuh, %	
Kaprilat	0,02
Kaprat	0,03
Laurat	0,49
Miristat	0,34
Palmitat	14,8
Stearat	6,87
Asam Lemak tidak Jenuh, %	
Oleat	43,0
Linoleat	33,4
Linolenat	0,24
Palmitoleat	0,75

Keterangan : pengukuran sampel menggunakan katalis zeolit ; ND= *Not Detectable*

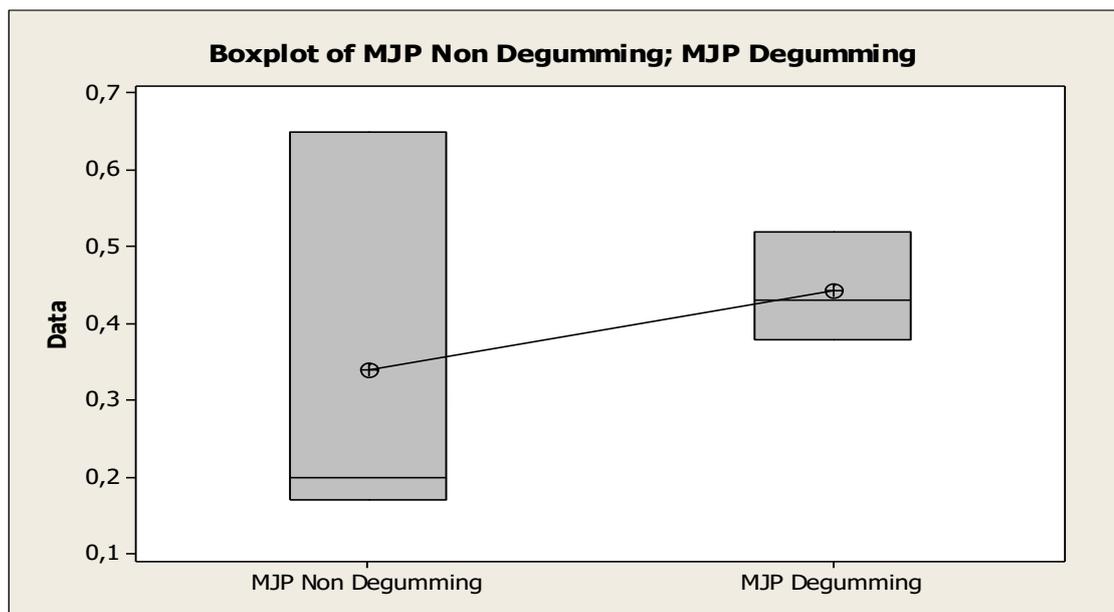
Lampiran 9. Hasil Analisa Sifat Fisiko Kimia Metil Ester (Biodiesel)

Sifat	Biodiesel (metil ester)
Warna	Bening kuningan
Massa Jenis, g/cm ³	0,8808
Flash Point PMCC, °C	186
Pour Point, °C	15
Viskositas 40°C, cSt	4,37
Viskositas 100°C, cSt	1,68
Viskositas Indeks	194
TAN, mg KOH/gr	0,31
Kadar air, % vol	< 0,1
CCR, % Wt	0,004
Sedimen, % Wt	0,0098
Sulfur content, % Wt	ND

Keterangan : ND= *Not Detectable*

Lampiran 10. Analisa Uji T pengaruh proses minyak jarak pagar yang mengalami proses *degumming* dan tidak di *degumming* pada biodiesel

	N	Nilai Tengah	Std Deviasi	SE Nilai Tengah
Biodiesel <i>degumming</i>	3	0,3400	0,2690	0,160
Biodiesel tanpa <i>degumming</i>	3	0,4433	0,0709	0,041



Gambar 27. Boxplot Biodiesel yang tidak dilakukan *degumming* dan di *degumming*

Hasil penelitian pengaruh proses minyak jarak pagar yang dilakukan proses *degumming* dan tidak di *degumming* pada biodiesel yang dihasilkan, pengolahan data statistiknya menggunakan minitab 14.

Hipotesis

Pada Gambar 27 Hipotesis untuk uji adalah :

$$H_0 : (\mu \text{ Biodiesel non } \textit{degumming} - \mu \text{ Biodiesel } \textit{degumming}) = 0$$

$$H_1 : (\mu \text{ Biodiesel non } \textit{degumming} - \mu \text{ Biodiesel } \textit{degumming}) \neq 0$$

Hipotesis awal (H_0) menyatakan bahwa rata-rata bilangan asam respons biodiesel tanpa *degumming* sama dengan rata-rata bilangan asam respons biodiesel *degumming*. Sebaliknya, hipotesis alternatif (H_1) menyatakan bahwa rata-rata

bilangan asam respons biodiesel tanpa *degumming* tidak sama dengan rata-rata respons biodiesel yang di *degumming*.

Daerah Penolakan

$$|t| > t_{\alpha/2}$$

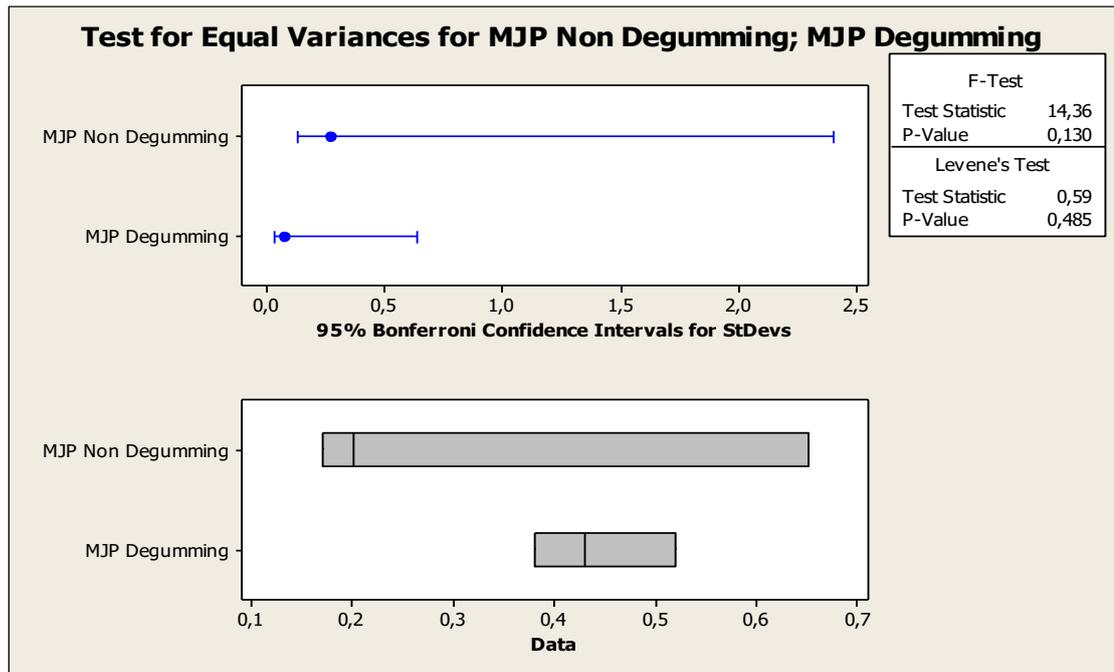
Interpretasi Output Uji Rata-rata 2 Sampel Independen

Bagian awal *output* menampilkan ringkasan informasi mengenai data, dalam hal ini, menunjukkan jumlah data, rata-rata, standar deviasi, dan standar *error* tiap jenis sampel minyak jarak. Uji rata-rata dua sampel *independent* akan menggunakan level toleransi (α) sebesar 0,05. Derajat bebas (*df*) pada penelitian ini adalah $n_1 + n_2 - 2 = 3 + 3 - 2 = 4$. Tabel A2 menunjukkan nilai statistik $t_{\alpha/2}$ pada $df = 4$ sebesar 2,132. Output gambar 4.17 (histogram) menunjukkan nilai statistik T hasil pengamatan adalah sebesar -0,64. Bila dilihat dari daerah penolakan menunjukkan bahwa statistik ($T -0,64$) jatuh di daerah penolakan. Hasil menunjukkan bahwa bilangan asam respon biodiesel tanpa *degumming* tidak sama dengan bilangan asam respons biodiesel yang di *degumming*.

Boxplot pada Gambar 27 diatas menunjukkan bahwa bilangan asam biodiesel yang tidak di *degumming* lebih besar dibandingkan bilangan asam respons biodiesel yang di *degumming*, terlihat dari posisi rata-rata bilangan asam respons biodiesel yang di *degumming* lebih rendah dari rata-rata bilangan asam respon biodiesel tanpa *degumming*.

Lampiran 10. Analisa keragaman pengaruh proses *degumming* dan tidak mengalami proses *degumming* pada biodiesel

	N	Nilai Bawah	Std Deviasi	Nilai Atas
Biodiesel <i>degumming</i>	3	0,033891	0,26887	2,39745
Biodiesel tanpa <i>degumming</i>	3	0,128449	0,070946	0,63257



Gambar 28. Hasil perbandingan varian respons bilangan asam 2 jenis perlakuan biodiesel

Hasil penelitian pengaruh proses minyak jarak pagar yang dilakukan proses *degumming* dan tidak di *degumming* pada biodiesel yang dihasilkan, pengolahan data statistiknya menggunakan minitab 14.

Hipotesis

Hipotesis pada analisa adalah :

$$H_0 : \frac{\sigma^2_{\text{MJN non degumming}}}{\sigma^2_{\text{MJN degumming}}} = 1$$

$$H_1 : \frac{\sigma^2_{\text{MJN non degumming}}}{\sigma^2_{\text{MJN degumming}}} \neq 1$$

Hipotesis awal (H_0) menduga bahwa keragaman bilangan asam respons biodiesel tanpa *degumming* sama dengan bilangan asam respon biodiesel yang di *degumming*. hipotesis alternatif sebaliknya.

Daerah Penolakan

$$F > F_{\alpha}$$

Derajat bebas (df) pengamatan adalah :

$$v_1 = n_1 - 1 = 3 - 1 = 2$$

$$v_2 = n_2 - 1 = 3 - 1 = 2$$

Interpretasi Output Uji Rasio Varian

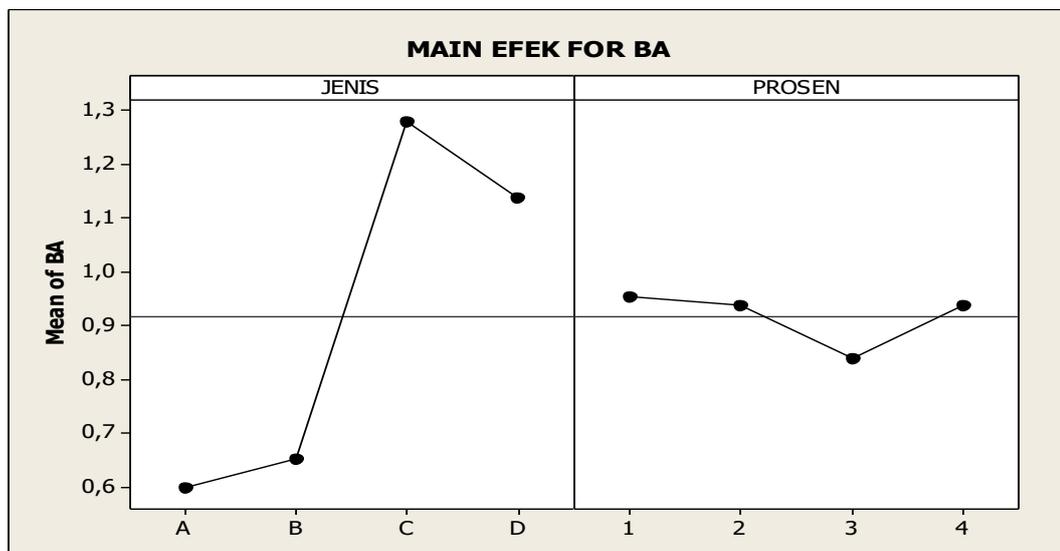
Gambar 28 diatas menunjukkan nilai statistik F adalah 14,36. Dalam tabel distribusi F pada Tabel A5, nilai $F_{(10\%; 2,2)}$ adalah 9,00. Nilai F masih berada diatas nilai statistik F hasil pengamatan. Kesimpulan hasil uji adalah varian bilangan asam respons biodiesel tanpa *degumming* dan varian bilangan asam respons biodiesel yang di *degumming* secara statistik berbeda nyata.

Lampiran 11. Kajian Pengaruh Jenis Katalis Heterogen Pada Proses Esterifikasi Minyak Jarak Pagar

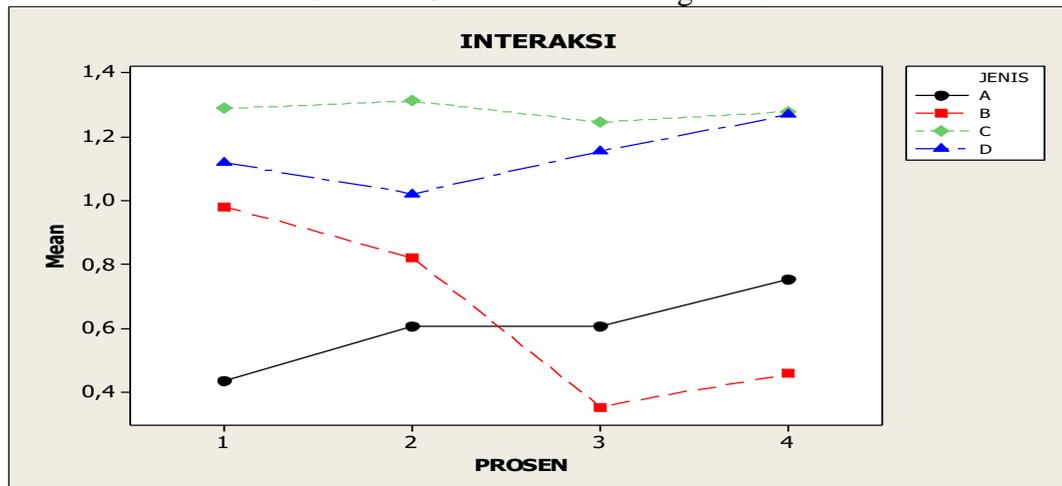
Parameter	N	Adj SS	Adj MS	F	P
Jenis Katalis (J)	3	4,21164	0,02635	48,16	0,000
Persen Katalis (P)	3	0,10061	1,40388	1,15	0,345
J x P	9	0,94340	0,03354	3,60	0,004
Error	30	0,87450	0,02915	-	-

Hasil penelitian kajian jenis katalis heterogen pada proses esterifikasi minyak jarak pagar pengolahan data statistiknya menggunakan Minitab 14, sehingga dapat disimpulkan :[1]. F untuk jenis katalis adalah 48,16 dan *p-value* adalah 0,000. Artinya ada perbedaan cukup signifikan antar level pada faktor jenis katalis terhadap bilangan asam. [2]. F untuk persen katalis adalah 1,15 dan *p-value* adalah 0,0345. Artinya persen katalis tidak berpengaruh terhadap bilangan asam. [3]. F untuk jenis dan persen katalis adalah 3,60 dan *p-value* adalah 0,004. Artinya ada perbedaan cukup signifikan antar interaksi faktor jenis katalis dengan persen katalis terhadap bilangan asam. R-sq = 85,86 %

Gambar 29 memperlihatkan bahwa jenis katalis kedua (zeolit) dan persen katalis memiliki pengaruh besar terhadap bilangan asam. Semakin besar persen katalis semakin besar bilangan asam bilangan asamnya.



Gambar 29. Plot Faktor Bilangan Asam



Gambar 30. Interaksi antara persen katalis dan bilangan asam

Lampiran 12. Analisa Keragaman Bilangan Asam versus Katalis NaOH

	N	SS	MS	F	P
Katalis NaOH	3	1,2267	0,4089	23,88	0,000
Error	8	0,1370	0,0171		
Total	11	1,3637			

S = 0,1309 R-Sq = 89,95% R-Sq(adj) = 86,19%

Lampiran 13. Analisa Keragaman Pengaruh Konsentrasi Metanol terhadap Bilangan Asam

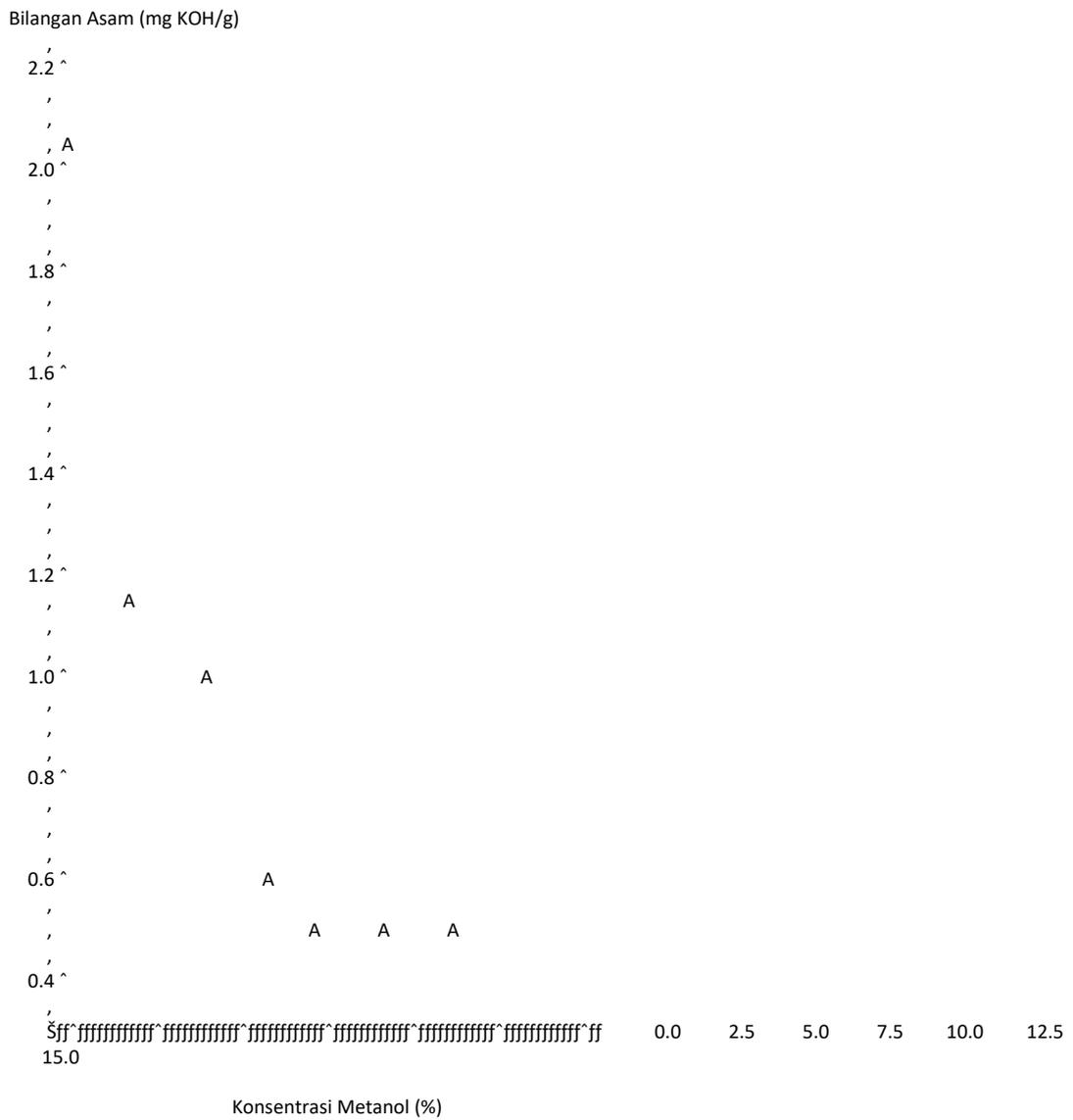
Sumber Keragaman	DK	JK	KT	Nilai F	Pr > F
Model	1	1,49503	1,49503	15,42	0,0111
Error	5	0,48474	0,57442		
Total Koreksi	6	1,97977			

Lampiran 12. Estimasi Parameter, Standar Error dan Nilai t

Variabel	DK	Estimasi Parameter	Std Error	Nilai t	Pr > F
Intersep	1	1,58750	0,21216	7,48	0,0007
Konsentrasi Metanol	1	-0,09243	0,02354	-3,93	0,0111

Diagram pencar (Gambar 32) dapat dilihat bahwa antara konsentrasi metanol dan bilangan asam titik-titik pengamatan cenderung membentuk pola garis lurus dengan kemiringan positif. Hal ini diperkuat dari besaran nilai koefisien yang diperoleh yaitu sebesar 0,7552 dan pola hubungan antara konsentrasi metanol dan bilangan asam membentuk persamaan linier. Persamaan linier yang diperoleh adalah Bilangan asam = 1,58750 – 0,09243 konsentrasi metanol

Dari persamaan diatas diperoleh hasil pengujian bahwa konsentrasi metanol berpengaruh nyata terhadap bilangan asam dengan peluang nyata 0,0111 dan determinasi yang dihasilkan yaitu 0,7552 artinya 75,52 % model dugaan diatas dapat disimpulkan bahwa perubahan satu satuan konsentrasi metanol akan meningkatkan perubahan bilangan asam sebesar 0,09243 satuan



Gambar 32. Diagram pencar konsentrasi metanol vs bilangan asam

Lampiran 13. Rancangan Matrik Orde Satu Optimasi Proses Esterifikasi Pembuatan Metil Ester dari Minyak Jarak Pagar

Run	X1	X2	X3	Rasio mol (MJP : Metanol)	Waktu Reaksi (menit)	Konsentrasi zeolit (%)	Bilangan Asam (mg)
-----	----	----	----	---------------------------	----------------------	------------------------	--------------------

							KOH/g)
1	-1	-1	-1	5 (1:0,755)	90	2	6,20
2	-1	-1	1	5 (1:0,755)	90	4	5,70
3	-1	1	-1	5 (1:0,755)	150	2	5,50
4	-1	1	1	5 (1:0,755)	150	4	5,44
5	1	-1	-1	15 (1:2,270)	90	2	5,32
6	1	-1	1	15 (1:2,270)	90	4	5,26
7	1	1	-1	15 (1:2,270)	150	2	4,90
8	1	1	1	15 (1:2,270)	150	4	4,08
9	0	0	0	10 (1:2,270)	120	3	4,40
10	0	0	0	10 (1:1,533)	120	3	4,00
11	0	0	0	10 (1:1,533)	120	3	4,40
12	0	0	0	10 (1:1,533)	120	3	4,30
13	0	0	0	10 (1:1,533)	120	3	4,19
14	0	0	0	10 (1:1,533)	120	3	4,22

Lampiran 14. Analisa Keragaman Matrik Orde Satu Optimasi Proses Transesterifikasi Terhadap Bilangan Asam

Regresi	DK	JK	R-Kuadrat	Nilai F	Pr > F
Linier	3	2,423200	0,3660	17,33	0,0023
Kuadratik	1	3,840238	0,5801	82,38	0,0001
Crossproduct	3	0,076800	0,0116	0,55	0,6669
Total Model	7	6,340238	0,9578	19,43	0,0010

Lampiran 15. Hasil Uji Penyimpangan Model Pengaruh Konsentrasi NaOH, Suhu, dan Konsentrasi Metanol Terhadap Bilangan Asam

Residual	DK	JK	KT	Nilai F	Pr > F
<i>Lack of Fit</i>	1	0,180000	0,180000	9,03	0,0299
<i>Pure Error</i>	5	0,099683	0,019937		
Total Error	6	0,279683	0,046614		

Lampiran 17. Hasil Analisis Nilai Estimasi, Standar Deviasi, dan Nilai t Terhadap Bilangan Asam

Parameter	DK	Estimasi	Standar Error	Nilai t	Pr > F
Intercept	1	4,241667	0,088142	48,12	<.0001

X1	1	-0,410000	0,076333	-5,37	0,0017
X2	1	-0,320000	0,076333	-4,19	0,0057
X3	1	-0,180000	0,076333	-2,36	0,0564
X1*X1	1	1,058333	0,116601	9,08	0,0001
X2*X1	1	-0,080000	0,076333	-1,05	0,3350
X2*X2	0	0	.	.	.
X3*X1	1	-0,040000	0,076333	-0,52	0,6191
X3*X2	1	-0,040000	0,076333	-0,52	0,6191
X3*X3	0	0	.	.	.

Lampiran 16. Hasil Analisis Ragam Respon Bilangan Asam Terhadap Konsentrasi NaOH, Suhu, dan Konsentrasi Metanol

Faktor	DK	JK	KT	Nilai F	Pr > F
Konsentrasi Metanol	4	5,249038	1,312260	28,15	0,0005
Waktu Reaksi	3	0,883200	0,294400	6,32	0,0275
Konsentrasi Zeolit	3	0,284800	0,094933	2,04	0,2103

Untuk memeriksa signifikansi model, dapat dilihat dari tabel ANOVA. Hasil ANOVA untuk model menunjukkan bahwa model linier ($p\text{-value} = 0,0023$) dan model kuadrat ($p\text{-value} = 0,0001$), nilai tersebut signifikan karena $p\text{-value}$ dari model linier dan kuadrat kurang dari alfa 0,05. Hasil analisis menunjukkan pula uji *lack of fit* yang dapat digunakan untuk menguji kecukupan model.

Hipotesisnya adalah :

H_0 : Tidak ada *lack of fit*

H_1 : Ada *lack of fit*

Hipotesis awal menyatakan tidak ada *lack of fit*, artinya model yang dibuat telah sesuai dengan data. Sedangkan hipotesis alternatif (H_1) model yang telah dibuat belum mewakili data.

Daerah Penolakan

Hipotesis awal H_0 akan ditolak bila p -value kurang dari alfa. Sebaliknya hipotesis awal akan gagal tolak apabila p -value melebihi alfa.

Interprestasi Hasil Uji *Lack of Fit* pada analisis respon

Menurut Box *et al.*, (1978) dan Gasperz (1995) syarat model yang baik mempunyai hasil uji penyimpangan model yang bersifat tidak nyata ($\alpha > 0,05$). Pada tabel ANOVA menunjukkan p -value hasil uji *lack of fit* bernilai 0,0299. Apabila digunakan alfa 5%, maka kesimpulannya hipotesis awal (H_0) bersifat nyata yang menyatakan ada *lack of fit*. Artinya model yang dibuat belum mewakili data. Estimasi koefisien regresi untuk bilangan asam menunjukkan hasil taksiran parameter model, yaitu ;

$$\hat{Y} = 4,241667 - 0,410000X_1 - 0,320000X_2 - 0,180000X_3 + 1,058333X_1^2 - 0,080000X_1X_2 - 0,040000X_1X_3 - 0,040000X_2X_3$$

R - Kuadrat = 0,9578

Lampiran 15. Rancangan Matrik Orde Dua Optimasi Proses Esterifikasi Pembuatan Metil Ester dari Minyak Jarak Pagar

Run	X1	X2	X3	Rasio mol (MJP : Metanol)	Waktu Reaksi (menit)	Konsentrasi zeolit (%)	Bilangan Asam (mg KOH/g)
1	-1	-1	-1	5 (1:0,755)	90	2	6,20
2	-1	-1	1	5 (1:0,755)	90	4	5,70
3	-1	1	-1	5 (1:0,755)	150	2	5,50

4	-1	1	1	5 (1:0,755)	150	4	5,44
5	1	-1	-1	15 (1:2,270)	90	2	5,32
6	1	-1	1	15 (1:2,270)	90	4	5,26
7	1	1	-1	15 (1:2,270)	150	2	4,90
8	1	1	1	15 (1:2,270)	150	4	4,08
9	0	0	0	10 (1:2,270)	120	3	4,34
10	0	0	0	10 (1:1,533)	120	3	4,00
11	0	0	0	10 (1:1,533)	120	3	4,40
12	0	0	0	10 (1:1,533)	120	3	4,30
13	0	0	0	10 (1:1,533)	120	3	4,19
14	0	0	0	10 (1:1,533)	120	3	4,22
15	-1,682	0	0	1,59 (1:0,241)	120	3	5,70
16	1,682	0	0	18,41(1:2,788)	120	3	4,50
17	0	-1,682	0	10 (1:1,533)	69,54	3	5,48
18	0	1,682	0	10 (1:1,533)	170,46	3	5,00
19	0	0	-1,682	10 (1: 1,533)	120	1,32	5,36
20	0	0	1,682	10 (1: 1,533)	120	4,68	4,89

Lampiran 14. Analisa Keragaman Matrik Orde Satu Optimasi Proses Transesterifikasi Terhadap Bilangan Asam

Regresi	DK	JK	R-Kuadrat	Nilai F	Pr > F
Linier	3	3,249865	0,4069	25,52	<.0001
Kuadratik	3	4,236664	0,5304	33,27	<.0001
Crossproduct	3	0,076800	0,0096	0,60	0,6277
Total Model	9	7,563329	0,9469	19,80	<.0001

Lampiran 15. Hasil Uji Penyimpangan Model Pengaruh Konsentrasi NaOH, Suhu, dan Konsentrasi Metanol Terhadap Bilangan Asam

Residual	DK	JK	KT	Nilai F	Pr > F
<i>Lack of Fit</i>	5	0,324768	0,064954	3,26	0,1104
<i>Pure Error</i>	5	0,099683	0,019937		
Total Error	10	0,424451	0,042445		

Lampiran 17. Hasil Analisis Nilai Estimasi, Standar Deviasi, dan Nilai t Terhadap Bilangan Asam

Parameter	DK	Estimasi	Standar Error	Nilai t	Pr > F
Intercept	1	4,238778	0,084026	50,45	<.0001
X1	1	-0,387927	0,055746	-6,96	<.0001

X2	1	-0,246544	0,055746	-4,42	0,00013
X3	1	-0,163311	0,055746	-2,93	0,0151
X1*X1	1	0,322342	0,054260	5,94	0,0001
X2*X1	1	-0,080000	0,072840	-1,10	0,2978
X2*X2	1	0,371827	0,054260	6,85	<.0001
X3*X1	1	-0,040000	0,072840	-0,55	0,5950
X3*X2	1	-0,040000	0,072840	-0,55	0,5950
X3*X3	1	0,331178	0,054260	6,10	0,0001

Lampiran 16. Hasil Analisis Ragam Respon Bilangan Asam Terhadap Konsentrasi NaOH, Suhu, dan Konsentrasi Metanol

Faktor	DK	JK	KT	Nilai F	Pr > F
Konsentrasi Metanol	4	3,617337	0,904334	21,31	<.0001
Waktu Reaksi	4	2,887375	0,721844	17,01	0,0002
Konsentrasi Zeolit	4	1,971072	0,492768	11,61	0,0009

Untuk memeriksa signifikansi model, dapat dilihat dari tabel ANOVA. Hasil ANOVA untuk model menunjukkan bahwa model linier ($p\text{-value} = <.0001$) dan model kuadrat ($p\text{-value} = <.0001$), nilai tersebut signifikan karena $p\text{-value}$ dari model linier dan kuadrat kurang dari alfa 0,05. Hasil analisis menunjukkan pula uji *lack of fit* yang dapat digunakan untuk menguji kecukupan model.

Hipotesisnya adalah :

H_0 : Tidak ada *lack of fit*

H_1 : Ada *lack of fit*

Hipotesis awal menyatakan tidak ada *lack of fit*, artinya model yang dibuat telah sesuai dengan data. Sedangkan hipotesis alternatif (H_1) model yang telah dibuat belum mewakili data.

Daerah Penolakan

Hipotesis awal H_0 akan ditolak bila $p\text{-value}$ kurang dari alfa. Sebaliknya hipotesis awal akan gagal tolak apabila $p\text{-value}$ melebihi alfa.

Interprestasi Hasil Uji *Lack of Fit* pada analisis respon

Menurut Box *et al.*, (1978) dan Gasperz (1995) syarat model yang baik mempunyai hasil uji penyimpangan model yang bersifat tidak nyata ($\alpha > 0,05$). Pada tabel ANOVA menunjukkan *p-value* hasil uji *lack of fit* bernilai 0,1104. Apabila digunakan alfa 5%, maka kesimpulannya hipotesis awal (H_0) bersifat tidak nyata yang menyatakan tidak ada *lack of fit*. Artinya model yang dibuat sesuai dengan data. Estimasi koefisien regresi untuk bilangan asam menunjukkan hasil taksiran parameter model, yaitu ;

$$\hat{Y} = 4,238778 - 0,0387927X_1 - 0,246544X_2 - 0,163311X_3 + 0,322342X_1^2 - 0,080000X_1X_2 + 0,371827X_2^2 - 0,040000X_1X_3 - 0,040000X_2X_3 + 0,331178X_3^2$$

R - Kuadrat = 0,9469

Lampiran 13. Rancangan Matrik Orde Satu Optimasi Proses Transesterifikasi Metil Ester dari Minyak Jarak Pagar Terhadap Bilangan Asam

Run	Konsentrasi NaOH (%)	Suhu Reaksi (menit)	Konsentrasi Metanol (%)	Parameter Uji (BA)
1	0,5	50	5	1,00
2	0,5	50	15	0,92

3	0,5	70	5	0,87
4	0,5	70	15	0,80
5	1,5	50	5	0,98
6	1,5	50	15	0,85
7	1,5	70	5	0,90
8	1,5	70	15	0,55
9	1	60	10	0,68
10	1	60	10	0,65
11	1	60	10	0,62
12	1	60	10	0,67
13	1	60	10	0,60
14	1	60	10	0,65

Lampiran 14. Analisa Keragaman Matrik Orde Satu Optimasi Proses Transesterifikasi Terhadap Bilangan Asam

Regresi	DK	JK	R-Kuadrat	Nilai F	Pr > F
Linier	3	0,111238	0,3704	19,93	0,0016
Kuadratik	1	0,156648	0,5217	84,20	<.0001
Crossproduct	3	0,021238	0,0707	3,81	0,0770
Total Model	7	0,289123	0,9628	22,20	0,0007

Lampiran 15. Hasil Uji Penyimpangan Model Pengaruh Konsentrasi NaOH, Suhu, dan Konsentrasi Metanol Terhadap Bilangan Asam

Residual	DK	JK	KT	Nilai F	Pr > F
<i>Lack of Fit</i>	1	0,006613	0,006613	7,27	0,0430
<i>Pure Error</i>	5	0,004550	0,000910		
Total Error	6	0,011163	0,001860		

Lampiran 16. Hasil Analisis Ragam Respon Bilangan Asam Terhadap Konsentrasi NaOH, Suhu, dan Konsentrasi Metanol

Faktor	DK	JK	KT	Nilai F	Pr > F
Konsentrasi NaOH	4	0,184386	0,046096	24,78	0,0007
Suhu	3	0,057238	0,019079	10,26	0,0089

Konsentrasi Metanol	3	0,068738	0,022913	12,32	0,0056
---------------------	---	----------	----------	-------	--------

Lampiran 17. Hasil Analisis Nilai Estimasi, Standar Deviasi, dan Nilai t Terhadap Bilangan Asam

Parameter	DK	Estimasi	Standar Error	Nilai t	Pr > F
Intercept	1	0,645000	0,017609	36,63	<.0001
X1	1	-0,038750	0,015250	-2,54	0.0440
X2	1	-0,078750	0,015250	-5,16	0,0021
X3	1	-0,078750	0,015250	-5,16	0,0021
X1*X1	1	0,213750	0,023294	9,18	<.0001
X2*X1	1	-0,016250	0,015250	-1,07	0.3276
X2*X2	0	0	.	.	.
X3*X1	1	-0,041250	0,015250	-2,70	0,0353
X3*X2	1	-0,026250	0,015250	-1,72	0,1360
X3*X3	0	0	.	.	.

Untuk memeriksa signifikansi model, dapat dilihat dari tabel ANOVA. Hasil ANOVA untuk model menunjukkan bahwa model linier ($p\text{-value} = 0,0016$) dan model kuadratik ($p\text{-value} = <.0001$), nilai tersebut signifikan karena $p\text{-value}$ dari model linier dan kuadratik kurang dari alfa 0,05. Hasil analisis menunjukkan pula uji *lack of fit* yang dapat digunakan untuk menguji kecukupan model.

Hipotesisnya adalah :

H_0 : Tidak ada *lack of fit*

H_1 : Ada *lack of fit*

Hipotesis awal menyatakan tidak ada *lack of fit*, artinya model yang dibuat telah sesuai dengan data. Sedangkan hipotesis alternatif (H_1) model yang telah dibuat belum mewakili data.

Daerah Penolakan

Hipotesis awal H_0 akan ditolak bila $p\text{-value}$ kurang dari alfa. Sebaliknya hipotesis awal akan gagal tolak apabila $p\text{-value}$ melebihi alfa.

Interprestasi Hasil Uji *Lack of Fit* pada analisis respon

Menurut Box *et al.*, (1978) dan Gasperz (1995) syarat model yang baik mempunyai hasil uji penyimpangan model yang bersifat tidak nyata ($\alpha > 0,05$). Pada tabel ANOVA menunjukkan *p-value* hasil uji *lack of fit* bernilai 0,0430. Apabila digunakan alfa 5%, maka kesimpulannya hipotesis awal (H_0) bersifat nyata yang menyatakan ada *lack of fit*. Artinya model yang dibuat belum mewakili data. Estimasi koefisien regresi untuk bilangan asam menunjukkan hasil taksiran parameter model, yaitu ;

$$\hat{Y} = 0,645000 - 0,038750X_1 - 0,078750X_2 - 0,078750X_3 + 0,213750X_1^2 - 0,016250X_1X_2 - 0,041250X_1X_3 - 0,026250 X_2X_3$$

R - Kuadrat = 0,9628

Lampiran 13. Rancangan Matrik Orde Dua Optimasi Proses Transesterifikasi Metil Ester dari Minyak Jarak Pagar Terhadap Bilangan Asam

Run	Konsentrasi NaOH (%)	Suhu Reaksi (menit)	Rasio mol (MJP : Metanol)	Parameter Uji (BA)
1	0,5	50	5	1,00
2	0,5	50	15	0,92
3	0,5	70	5	0,87
4	0,5	70	15	0,80
5	1,5	50	5	0,98
6	1,5	50	15	0,85
7	1,5	70	5	0,90
8	1,5	70	15	0,55
9	1	60	10	0,68
10	1	60	10	0,65
11	1	60	10	0,62
12	1	60	10	0,67
13	1	60	10	0,60
14	1	60	10	0,65
15	0,159	60	10	0,92
16	1,841	60	10	0,84
17	1	43,18	10	0,91
18	1	76,82	10	0,78
19	1	60	1,59	0,95
20	1	60	18,41	0,60

Lampiran 14. Analisa Keragaman Matrik Orde Satu Optimasi Proses Transesterifikasi Terhadap Bilangan Asam

Regresi	DK	JK	R-Kuadrat	Nilai F	Pr > F
Linier	3	0,160479	0,4146	33,78	<.0001
Kuadratik	3	0,191124	0,4937	40,22	<.0001
Crossproduct	3	0,021238	0,0549	4,47	0,0349
Total Model	9	0,372841	0,9632	26,16	<.0001

Lampiran 15. Hasil Uji Penyimpangan Model Pengaruh Konsentrasi NaOH, Suhu, dan Konsentrasi Metanol Terhadap Bilangan Asam

Residual	DK	JK	KT	Nilai F	Pr > F
<i>Lack of Fit</i>	4	0,009704	0,002426	2,67	0,1555
<i>Pure Error</i>	5	0,004550	0,000910		
Total Error	9	0,014254	0,001584		

Lampiran 16. Hasil Analisis Ragam Respon Bilangan Asam Terhadap Konsentrasi NaOH, Suhu, dan Konsentrasi Metanol

Faktor	DK	JK	KT	Nilai F	Pr > F
Konsentrasi NaOH	4	0,121354	0,030339	19,16	0,0002
Suhu	4	0,096482	0,024120	15,23	0,0005
Konsentrasi Metanol	4	0,154918	0,038730	24,45	<.0001

Lampiran 17. Hasil Analisis Nilai Estimasi, Standar Deviasi, dan Nilai t Terhadap Bilangan Asam

Parameter	DK	Estimasi	Standar Error	Nilai t	Pr > F
Intercept	1	0,645235	0,016235	39,74	<.0001
X1	1	-0,032549	0,010768	-3,02	0.0144
X2	1	-0,077014	0,013309	-5,79	0,0003
X3	1	-0,089228	0,010768	-8,29	<.0001
X1*X1	1	0,081522	0,010745	7,59	<.0001
X2*X1	1	-0,016250	0,014070	-1,15	0.2779
X2*X2	1	0,090504	0,013722	6,60	<.0001
X3*X1	1	-0,041250	0,014070	-2,93	0,0167
X3*X2	1	-0,026250	0,014070	-1,87	0,0950
X3*X3	1	0,044408	0,010745	4,13	0,0025

Untuk memeriksa signifikansi model, dapat dilihat dari tabel ANOVA. Hasil ANOVA untuk model menunjukkan bahwa model linier ($p\text{-value} = <.0001$) dan model kuadrat ($p\text{-value} = <.0001$), nilai tersebut signifikan karena $p\text{-value}$ dari model linier dan kuadrat kurang dari alfa 0,05. Hasil analisis menunjukkan pula uji *lack of fit* yang dapat digunakan untuk menguji kecukupan model.

Hipotesisnya adalah :

H_0 : Tidak ada *lack of fit*

H_1 : Ada *lack of fit*

Hipotesis awal menyatakan tidak ada *lack of fit*, artinya model yang dibuat telah sesuai dengan data. Sedangkan hipotesis alternatif (H_1) model yang telah dibuat belum mewakili data.

Daerah Penolakan

Hipotesis awal H_0 akan ditolak bila *p-value* kurang dari alfa. Sebaliknya hipotesis awal akan gagal tolak apabila *p-value* melebihi alfa.

Interprestasi Hasil Uji *Lack of Fit* pada analisis respon

Menurut Box *et al.*, (1978) dan Gasperz (1995) syarat model yang baik mempunyai hasil uji penyimpangan model yang bersifat tidak nyata ($\alpha > 0,05$). Pada tabel ANOVA menunjukkan *p-value* hasil uji *lack of fit* bernilai 0,1555. Apabila digunakan alfa 5%, maka kesimpulannya hipotesis awal (H_0) bersifat tidak nyata yang menyatakan tidak ada *lack of fit*. Artinya model yang dibuat sesuai dengan data. Estimasi koefisien regresi untuk bilangan asam menunjukkan hasil taksiran parameter model, yaitu ;

$$\hat{Y} = 0,645235 - 0,032549X_1 - 0,077014X_2 - 0,089228X_3 + 0,081522X_1^2 - 0,016250X_1X_2 + 0,090504 X_2^2 - 0,041250X_1X_3 - 0,026250 X_2X_3 + 0,044408X_3^2$$

$$R - \text{Kuadrat} = 0,9632$$

Lampiran 13. Rancangan Matrik Orde Satu Optimasi Proses Transesterifikasi Metil Ester dari Minyak Jarak Pagar Terhadap Kekentalan

Run	Konsentrasi NaOH (%)	Suhu Reaksi (menit)	Konsentrasi Metanol (%)	Parameter Uji (μ)
1	0,5	50	5	5,81
2	0,5	50	15	5,65
3	0,5	70	5	5,46
4	0,5	70	15	5,51
5	1,5	50	5	5,90
6	1,5	50	15	5,50
7	1,5	70	5	5,64
8	1,5	70	15	5,10
9	1	60	10	4,70
10	1	60	10	4,67
11	1	60	10	4,65
12	1	60	10	4,62
13	1	60	10	4,60
14	1	60	10	4,70

Lampiran 14. Analisa Keragaman Matrik Orde Satu Optimasi Proses Transesterifikasi Terhadap Kekentalan

Regresi	DK	JK	R-Kuadrat	Nilai F	Pr > F
Linier	3	0,313637	0,0952	26,31	0,0008
Kuadratik	1	2,867872	0,8702	721,60	<.0001
Crossproduct	3	0,090337	0,0274	7,58	0,0183
Total Model	7	3,271847	0,9928	117,61	<.0001

Lampiran 15. Hasil Uji Penyimpangan Model Pengaruh Konsentrasi NaOH, Suhu, dan Konsentrasi Metanol Terhadap Kekentalan

Residual	DK	JK	KT	Nilai F	Pr > F
<i>Lack of Fit</i>	1	0,015312	0,015312	8,97	0,0303
<i>Pure Error</i>	5	0,008533	0,001707		
Total Error	6	0,023846	0,003974		

Lampiran 16. Hasil Analisis Ragam Respon Kekentalan Terhadap Konsentrasi NaOH, Suhu, dan Konsentrasi Metanol

Faktor	DK	JK	KT	Nilai F	Pr > F
Konsentrasi NaOH	4	2,968110	0,742027	186,71	<.0001
Suhu	3	0,169537	0,056512	14,22	0,0039
Konsentrasi Metanol	3	0,224537	0,074846	18,83	0,0019

Lampiran 17. Hasil Analisis Nilai Estimasi, Standar Deviasi, dan Nilai t Terhadap Bilangan Asam

Parameter	DK	Estimasi	Standar Error	Nilai t	Pr > F
Intercept	1	4,656667	0,025737	180,93	<.0001
X1	1	-0,036250	0,022289	-1,63	0.1550
X2	1	-0,143750	0,022289	-6,45	0,0007
X3	1	-0,131250	0,022289	-5,89	0,0011
X1*X1	1	0,914583	0,034047	26,86	<.0001
X2*X1	1	-0,016250	0,022289	-0,95	0.3772
X2*X2	0	0	.	.	.
X3*X1	1	-0,103750	0,022289	-4,65	0,0035
X3*X2	1	-0,008750	0,022289	-0,39	0,7082
X3*X3	0	0	.	.	.

Untuk memeriksa signifikansi model, dapat dilihat dari tabel ANOVA. Hasil ANOVA untuk model menunjukkan bahwa model linier ($p\text{-value} = 0,0008$) dan model kuadratik ($p\text{-value} = <.0001$), nilai tersebut signifikan karena $p\text{-value}$ dari model linier dan kuadratik kurang dari alfa 0,05. Hasil analisis menunjukkan pula uji *lack of fit* yang dapat digunakan untuk menguji kecukupan model.

Hipotesisnya adalah :

H_0 : Tidak ada *lack of fit*

H_1 : Ada *lack of fit*

Hipotesis awal menyatakan tidak ada *lack of fit*, artinya model yang dibuat telah sesuai dengan data. Sedangkan hipotesis alternatif (H_1) model yang telah dibuat belum mewakili data.

Daerah Penolakan

Hipotesis awal H_0 akan ditolak bila *p-value* kurang dari alfa. Sebaliknya hipotesis awal akan gagal tolak apabila *p-value* melebihi alfa.

Interprestasi Hasil Uji *Lack of Fit* pada analisis respon

Menurut Box *et al.*, (1978) dan Gasperz (1995) syarat model yang baik mempunyai hasil uji penyimpangan model yang bersifat tidak nyata ($\alpha > 0,05$). Pada tabel ANOVA menunjukkan *p-value* hasil uji *lack of fit* bernilai 0,0303. Apabila digunakan alfa 5%, maka kesimpulannya hipotesis awal (H_0) bersifat nyata yang menyatakan ada *lack of fit*. Artinya model yang dibuat belum mewakili data. Estimasi koefisien regresi untuk bilangan asam menunjukkan hasil taksiran parameter model, yaitu ;

$$\hat{Y} = 4,656667 - 0,036250 X_1 - 0,143750 X_2 - 0,131250 X_3 + 0,914583 X_1^2 - 0,021250 X_1X_2 - 0,103750 X_1X_3 - 0,008750 X_2X_3$$

R - Kuadrat = 0,9928

Lampiran 13. Rancangan Matrik Orde Dua Optimasi Proses Transesterifikasi Metil Ester dari Minyak Jarak Pagar Terhadap Bilangan Asam

Run	Konsentrasi NaOH (%)	Suhu Reaksi (menit)	Rasio mol (MJP : Metanol)	Parameter Uji (μ)
1	0,5	50	5	5,81
2	0,5	50	15	5,65
3	0,5	70	5	5,46
4	0,5	70	15	5,51
5	1,5	50	5	5,90
6	1,5	50	15	5,50
7	1,5	70	5	5,64
8	1,5	70	15	5,10
9	1	60	10	4,70
10	1	60	10	4,67
11	1	60	10	4,65
12	1	60	10	4,62
13	1	60	10	4,60
14	1	60	10	4,70
15	0,159	60	10	5,57
16	1,841	60	10	5,44
17	1	43,18	10	5,57
18	1	76,82	10	5,30
19	1	60	1,59	5,83
20	1	60	18,41	5,35

Lampiran 14. Analisa Keragaman Matrik Orde Satu Optimasi Proses Transesterifikasi Terhadap Bilangan Asam

Regresi	DK	JK	R-Kuadrat	Nilai F	Pr > F
Linier	3	0,459926	0,1168	40,39	<.0001
Kuadratik	3	3,351033	0,8507	294,27	<.0001
Crossproduct	3	0,090337	0,0229	7,93	0,0053
Total Model	9	3,901297	0,9904	114,20	<.0001

Lampiran 15. Hasil Uji Penyimpangan Model Pengaruh Konsentrasi NaOH, Suhu, dan Konsentrasi Metanol Terhadap Kekentalan

Residual	DK	JK	KT	Nilai F	Pr > F
<i>Lack of Fit</i>	5	0,029425	0,005885	3,45	0,1002
<i>Pure Error</i>	5	0,008533	0,001707		
Total Error	9	0,037958	0,003796		

Lampiran 16. Hasil Analisis Ragam Respon Kekentalan Terhadap Konsentrasi NaOH, Suhu, dan Konsentrasi Metanol

Faktor	DK	JK	KT	Nilai F	Pr > F
Konsentrasi NaOH	4	1,422696	0,355674	93,70	<.0001
Suhu	4	1,300100	0,325025	85,63	<.0001
Konsentrasi Metanol	4	1,927880	0,481970	126,97	<.0001

Lampiran 17. Hasil Analisis Nilai Estimasi, Standar Deviasi, dan Nilai t Terhadap Kekentalan

Parameter	DK	Estimasi	Standar Error	Nilai t	Pr > F
Intercept	1	4,656354	0,016235	39,74	<.0001
X1	1	-0,037242	0,010768	-3,02	0,0144
X2	1	-0,117448	0,013309	-5,79	0,0003
X3	1	-0,135988	0,010768	-8,29	<.0001
X1*X1	1	0,301905	0,010745	7,59	<.0001
X2*X1	1	-0,021250	0,014070	-1,15	0,2779
X2*X2	1	0,277163	0,013722	6,60	<.0001
X3*X1	1	-0,103750	0,014070	-2,93	0,0167
X3*X2	1	0,008750	0,014070	-1,87	0,0950
X3*X3	1	0,331950	0,010745	4,13	0,0025

Untuk memeriksa signifikansi model, dapat dilihat dari tabel ANOVA. Hasil ANOVA untuk model menunjukkan bahwa model linier ($p\text{-value} = <.0001$) dan model kuadratik ($p\text{-value} = <.0001$), nilai tersebut signifikan karena $p\text{-value}$ dari

model linier dan kuadratik kurang dari alfa 0,05. Hasil analisis menunjukkan pula uji *lack of fit* yang dapat digunakan untuk menguji kecukupan model.

Hipotesisnya adalah :

H_0 : Tidak ada *lack of fit*

H_1 : Ada *lack of fit*

Hipotesis awal menyatakan tidak ada *lack of fit*, artinya model yang dibuat telah sesuai dengan data. Sedangkan hipotesis alternatif (H_1) model yang telah dibuat belum mewakili data.

Daerah Penolakan

Hipotesis awal H_0 akan ditolak bila *p-value* kurang dari alfa. Sebaliknya hipotesis awal akan gagal tolak apabila *p-value* melebihi alfa.

Interprestasi Hasil Uji *Lack of Fit* pada analisis respon

Menurut Box *et al.*, (1978) dan Gasperz (1995) syarat model yang baik mempunyai hasil uji penyimpangan model yang bersifat tidak nyata ($\alpha > 0,05$). Pada tabel ANOVA menunjukkan *p-value* hasil uji *lack of fit* bernilai 0,1002. Apabila digunakan alfa 5%, maka kesimpulannya hipotesis awal (H_0) bersifat tidak nyata yang menyatakan tidak ada *lack of fit*. Artinya model yang dibuat sesuai dengan data. Estimasi koefisien regresi untuk bilangan asam menunjukkan hasil taksiran parameter model, yaitu ;

$$\hat{Y} = 4,656354 - 0,037242X_1 - 0,117448X_2 - 0,135988X_3 + 0,301905X_1^2 - 0,021250X_1X_2 + 0,277163X_2^2 - 0,103750X_1X_3 - 0,008750X_2X_3 + 0,331950X_3^2$$

R - Kuadrat = 0,9904

RIWAYAT HIDUP

Penulis dilahirkan di Jakarta pada tanggal 30 Agustus 1972 dari ayah H. Sugiyanto dan ibu Hj. Chairiah. Penulis merupakan putri kedua dari tiga bersaudara.

Penulis menyelesaikan pendidikan tingkat dasar di SD Negeri 02 Jakarta pada tahun 1985, Sekolah Menengah Pertama SMP Negeri 93 Jakarta, lulus pada tahun 1988 dan Sekolah Menengah Farmasi Candranaya Jakarta lulus pada tahun 1991. Pendidikan sarjana ditempuh di Program Studi Teknik Kimia, Universitas Jayabaya Jakarta dan lulus pada tahun 1997.

Penulis diterima sebagai staf pengajar di jurusan Teknik Kimia Universitas Jayabaya pada tahun 1999 dan melanjutkan pendidikan Program Pascasarjana (S2) pada tahun 2004 di Program Studi Teknologi Industri Pertanian Institut Pertanian Bogor dengan biaya dari BPPS.