

Sintesis metil ester dari minyak biji tembakau (*Voor-Oogst*) dengan Katalis Koh menggunakan gelombang ultrasonik

Muhammad Rusdi, Aman Santoso, Sumari

Jurusan Kimia FMIPA Universitas Negeri Malang

E-mail: muhammadrusdikim13@gmail.com; aman.santoso@um.ac.id; sumari.fmipa@um.ac.id

Abstrak : Metil ester merupakan hasil sintesis minyak nabati dengan metanol menggunakan katalis basa. Minyak nabati yang digunakan adalah minyak biji tembakau yang berpotensi sebagai biodiesel. Reaksi transesterifikasi secara konvensional berlangsung 1-2 jam, tetapi dengan bantuan gelombang ultrasonik mampu mempercepat waktu reaksi transesterifikasi pada sintesis biodiesel sekitar 1-20 menit. Tujuan penelitian ini adalah mensintesis metil ester dari minyak tembakau (*Voor-Oogst*) dengan katalis KOH menggunakan gelombang ultrasonik dan uji potensi sebagai biodiesel.

Penelitian ini dilaksanakan di Laboratorium penelitian Jurusan Kimia, FMIPA, Universitas Negeri Malang. Sampel biji tembakau diperoleh dari daerah Paiton, Kabupaten Probolinggo. Penelitian dilakukan melalui 7 tahap, yaitu (1) preparasi sampel biji tembakau, (2) isolasi minyak biji tembakau menggunakan soxhletasi dengan pelarut n-heksana, (3) penentuan angka asam minyak biji tembakau, (4) penurunan asam lemak bebas dengan proses esterifikasi, (5) transesterifikasi dengan variasi konsentrasi katalis KOH, (6) karakteristik biodiesel hasil sintesis meliputi uji indeks bias, uji massa jenis, uji viskositas dan uji angka asam dibandingkan dengan SNI biodiesel, (7) identifikasi komponen metil ester menggunakan spektroskopi GC-MS.

Hasil penelitian menunjukkan, (1) sintesis metil ester dengan reaksi transesterifikasi pada konsentrasi katalis KOH 0,8%; 1% dan 2% w/w minyak dengan gelombang ultrasonik menghasilkan rendemen biodiesel berturut-turut 77,45%; 84,55% dan 80,72%, (2) Metil ester dari minyak tembakau memiliki viskositas 4,44 cSt, massa jenis 0,865 g/mL, indeks bias 1,45, angka asam 0,56 mg KOH/g. Sehingga biodiesel hasil sintesis dari minyak biji tembakau memenuhi kriteria biodiesel SNI, (3) Hasil identifikasi menggunakan instrumen GC-MS diperoleh senyawa utama penyusun metil ester hasil sintesis berupa metil palmitat, linoleat, oleat dan stearat berturut-turut sebesar 18,72%; 30,76%; 27,26% dan 9,35%.

Kata kunci: minyak biji tembakau, metil ester, gelombang ultrasonik

Peningkatan kebutuhan energi sangat berkaitan dengan berkembangnya kegiatan ekonomi dan bertambahnya jumlah penduduk, sehingga kebutuhan akan energi merupakan suatu hal yang tidak bisa dihindari. Ketersediaan cadangan energi semakin menipis, khususnya Bahan Bakar Minyak (BBM). Pemerintah sebagai regulator dan pengendali kebijakan dalam perekonomian harus membuat kebijakan dan aturan-aturan supaya masyarakat menghemat pemakaian energi (Hidayat, 2005).

Minyak bumi merupakan sumber energi yang tidak dapat diperbarui dan dapat memberikan dampak negatif pada lingkungan yaitu tingginya tingkat pencemaran di udara akibat emisi hasil proses pembakaran bahan bakar fosil. Emisi berupa partikulat (debu, timah hitam) dan gas (CO, NO, SO, H₂S) dapat menyebabkan gangguan kesehatan dan kerusakan pada lingkungan. Alternatif pengganti solar (Diesel Oil) yang terbarui (renewable energi) dan ramah lingkungan adalah biodiesel. Salah satu

kelebihan biodiesel yaitu mengurangi emisi tanpa mengorbankan unjuk kerja dan efisiensi mesin. Penggunaan 100% biodiesel akan menurunkan emisi CO₂ sampai 100%, menurunkan emisi SO₂ sampai 100%, menurunkan emisi CO antara 10-50%, dan menurunkan emisi HC antara 10-50%. Biodiesel sangat ramah lingkungan karena gas buang hasil pembakarannya yang di lepaskan ke atmosfer akan di serap kembali oleh tumbuhan untuk keperluan fotosintesis. Pembuatan biodiesel dengan cara mensintesis minyak nabati dan hewani serta sisa dari minyak atau lemak (Havendri, 2007).

Indonesia merupakan salah satu Negara penghasil tembakau yang cukup besar dan berkembang. Menurut data statistik perkebunan Indonesia (2017), Negara Indonesia menghasilkan tembakau 198.296 Ton dengan luas lahan 206.514 Ha. Tembakau adalah bahan baku yang digunakan dalam pembuatan rokok dan cerutu. Berdasarkan musim yang ada di Indonesia, tembakau digolongkan menjadi dua macam, yaitu tembakau bahan cerutu (*Na-Oogst*), ditanam pada musim kemarau dan dipanen pada musim penghujan dan tembakau sigaret atau kretek (*Voor-Oogst*), ditanam pada musim penghujan dan dipanen pada musim kemarau (Hanum, 2008). Penggunaan tembakau sebagai rokok dan cerutu hanya memanfaatkan bagian daun sehingga dalam pertanian menyisakan limbah batang, ranting, akar, daun yang berukuran kecil dan biji tembakau. Biji tembakau ini sangat berpotensi sebagai biodiesel karena mengandung minyak sekitar 36-41% (Sharma, 2013). Setiap tanaman tembakau menghasilkan biji dengan berat rata-rata ± 25 gram, 1 gram biji berisi ± 12.000 biji (Hanum, 2008:426).

Biodiesel dapat di sintesis dari minyak nabati dengan mengkonversi trigliserida menjadi metil ester dengan pelarut metanol. Metanol sering digunakan karena lebih reaktif dan harganya lebih murah bila dibandingkan dengan etanol. Pembuatan biodiesel membutuhkan katalis untuk mempercepat reaksi. Katalis yang umum digunakan adalah KOH (Ejikeme *et al.*, 2010). Semakin kuat sifat basa maka aktivitas katalis semakin tinggi dan harganya relatif lebih mahal. Para peneliti banyak menggunakan katalis KOH dalam pembuatan biodiesel karena harga yang murah dan limbah yang dihasilkan lebih ramah lingkungan.

Reaksi transesterifikasi umumnya dilakukan secara konvensional, sehingga memerlukan waktu yang lama sekitar 1-3 jam. Pembuatan biodiesel dengan metode konvensional dengan sampel minyak biji tembakau (*Na-Oogst*) dalam penelitian Rachman (2013) membutuhkan waktu reaksi selama 1 jam. Penelitian tersebut pernah dilakukan

oleh Srinivas *et al* (2013) dalam pembuatan biodiesel dari minyak biji tembakau dari Negara India dengan metode konvensional berlangsung selama 1 jam. Waktu reaksi yang lama pada metode konvensional ini dapat diatasi dengan memanfaatkan gelombang ultrasonik dalam reaksi pembuatan biodiesel (transesterifikasi). Pemanfaatan gelombang ultrasonik pernah dilakukan Susilo (2007) pada sintesis biodiesel dari minyak jarak pagar. Kondisi optimum reaksi tercapai pada waktu 10 menit, sehingga sintesis metil ester dengan bantuan gelombang ultrasonik waktu reaksi berlangsung lebih cepat dan efisien.

Selama ini biji tembakau tidak memiliki nilai ekonomis dan tidak dimanfaatkan lebih lanjut. Biji tembakau menjadi bahan buangan (limbah) dalam pertanian. Dengan adanya penelitian ini, diharapkan memberikan nilai guna biji tembakau dalam pembuatan metil ester (biodiesel) atau bahan bakar alternatif terbarukan untuk mengurangi ketergantungan terhadap bahan bakar fosil serta diharapkan dapat dicampur dengan bahan-bahan mentah utama dalam pembuatan biodiesel skala industri.

METODOLOGI PENELITIAN

Alat dan Bahan

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini adalah pipet volum, pipet tetes, botol kaca, Erlenmeyer, labu leher tiga, gelas arloji, gelas ukur, gelas kimia, corong pemisah, termometer, buret, seperangkat alat refluks, seperangkat alat destilasi. Peralatan non gelas seperti botol semprot, filler, statif, klem, mortar dan pestel, kertas indikator universal, *stopwatch*, piknometer, kertas saring, kertas label, aluminium foil dan selang. Instrumen yang digunakan yaitu neraca analitik, oven, *hot plate*, dan *magnetic stirrer*, seperangkat alat *rotary vacuum evaporator* (rotavapor) Buchi, kapillarviskosimeter, refraktometer, *ultrasonic cleaner* (Branson 42 kHz) dan alat spektroskopi GC-MS.

Biji tembakau varietas (*Voor-Oogst*) dikumpulkan dan diperoleh dari Daerah Paiton, Kabupaten Probolinggo. Bahan kimia yang digunakan adalah metanol p.a., H₂SO₄ p.a., asam oksalat dihidrat p.a., alkohol 96%., indikator fenoltalein, KOH p.a., n-heksana teknis dan aquades.

Preparasi Sampel

Biji tembakau yang diperoleh dari limbah pasca panen daun tembakau dikeringkan di bawah sinar matahari sampai berwarna kecoklatan. Kemudian dilanjutkan penumbukan menggunakan mortar dan pestel sampai halus. Biji tembakau yang sudah halus selanjutnya digunakan sebagai sampel penelitian (Sharma *et al*, 2015).

Isolasi Minyak Biji Tembakau (*Voor-Oogst*)

Sebanyak 70 g serbuk biji tembakau kering diekstrak secara soxhletasi dengan menggunakan pelarut n-heksana sampai warna pelarut kembali tidak berwarna kurang lebih 60 menit (Srinivas *et al*, 2013). Ekstraksi dilakukan secara berulang setiap 70 g sampel hingga mendapat minyak yang mencukupi dalam proses transesterifikasi. Ekstrak minyak yang masih bercampur dengan pelarut diuapkan menggunakan *rotary vacuum evaporator* (rotavapor) Buchi hingga diperoleh minyak biji tembakau.

Penentuan Kadar ALB Minyak Biji Tembakau

Minyak biji tembakau di timbang sebanyak ± 1 gram. Ditambahkan 10 mL metanol p.a ke dalam Erlenmeyer 250 mL yang berisi minyak biji tembakau. Kemudian dipanaskan hingga mendidih dan ditambahkan dengan 3 tetes indikator fenolftalein. larutan dititrasi dengan KOH 0,1 N sampai terjadi perubahan warna dari tidak berwarna menjadi merah muda. Volume KOH yang terpakai dicatat (Ritonga *et al.*, 2013). Uji ini dilakukan secara duplo.

Esterifikasi

Sebelum minyak biji tembakau disintesis melalui proses transesterifikasi, kadar asam lemak bebas yang terkandung dalam minyak biji tembakau harus $< 2\%$. Metode yang digunakan untuk menurunkan kadar asam lemak bebas yaitu melalui proses esterifikasi. Langkah pertama dimasukkan minyak biji tembakau 100 gram ke dalam labu leher tiga kemudian dipanaskan $\pm 70^\circ\text{C}$. Ditambahkan larutan H_2SO_4 pekat sebanyak 0,5 mL dan 7,5 mL metanol. Kemudian direfluks pada temperatur $69-71^\circ\text{C}$ selama 2 jam sambil dilakukan pengadukan. Selanjutnya ditambahkan lagi 3,7 mL metanol dan 0,3 mL H_2SO_4 pekat lanjutkan refluks selama 1 jam. Hasil yang diperoleh dipindah ke dalam corong pisah hingga terbentuk dua lapisan. Kemudian dicuci lapisan atas dengan sedikit air dan dipanaskan dengan *hot plate* pada suhu $\pm 90-100^\circ\text{C}$. Lapisan

atas merupakan sisa metanol dan asam sulfat pekat yang tidak bereaksi sedangkan lapisan bawah merupakan minyak (trigliserida) dan metil ester asam lemak. Fraksi minyak ditampung untuk proses transesterifikasi. Minyak hasil esterifikasi diuji kembali kadar asam lemak bebasnya (Risnoyatiningih, 2010).

Transesterifikasi

Proses transesterifikasi dengan gelombang ultrasonik menggunakan perbandingan mol minyak dan metanol 1: 6 (Srinivas *et al.*, 2013). Masukkan ke dalam labu leher tiga sebanyak 10 gram minyak dan dipanaskan sampai temperatur $\pm 64^{\circ}\text{C}$ dan dimasukkan metanol 2,8 mL pada setiap penambahan katalis KOH dengan variasi 0,8%, 1% dan 2% w/w minyak. Selanjutnya campuran dimasukkan dalam reaktor ultrasonik dengan waktu 10 menit sambil dilakukan pengadukan. Selanjutnya dituang hasil yang diperoleh ke dalam corong pisah dan biarkan selama ± 24 jam. Metil ester yang berada pada lapisan atas dipisahkan dari gliserol pada lapisan bawah. Kemudian lapisan atas dicuci untuk menghilangkan sisa katalis KOH dan gliserol dengan air hangat sampai air hasil cucian menunjukkan pH netral dan dilakukan pemanasan pada temperatur $\pm 90-100^{\circ}\text{C}$ untuk menghilangkan air sisa cucian pada metil ester.

Karakterisasi Biodiesel Hasil Sintesis

Sifat fisik dan kimia biodiesel dapat ditentukan melalui karakterisasi dengan mengukur massa jenis, viskositas, angka asam, indeks bias.

Indeks Bias

Penentuan indeks bias dilakukan dengan cara, membersihkan permukaan kaca refraktometer dengan alkohol. Minyak biji tembakau ditetaskan pada kaca refraktometer. Selanjutnya pembacaan indeks bias dilakukan pada saat garis pisah terang gelap berada tepat pada posisi silang dari lensa pengamatan. Pengukuran dilakukan dengan dua kali pengulangan. Nilai indeks bias yang teramati dan suhu pengukuran dicatat sebagai data untuk menghitung nilai indeks bias pada suhu 25°C .

Massa jenis (Densitas)

Massa jenis ditentukan dengan menimbang piknometer kosong dengan neraca analitik dan dicatat beratnya, kemudian dimasukkan ± 25 mL biodiesel dalam piknometer dan ditimbang serta dicatat beratnya.

Viskositas

Kapillar-Viskosimeter diisi dengan biodiesel kemudian dicatat waktu alir biodiesel melewati jarak antara dua tanda pada viskometer diukur dengan menggunakan *stopwatch* . Hal yang sama dilakukan dengan air sebagai pembanding.

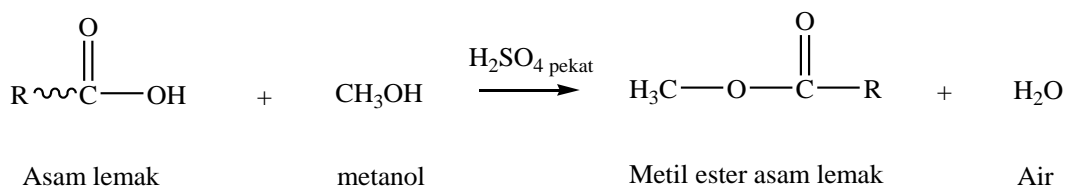
Uji Angka Asam

Sampel biodiesel dari minyak biji tembakau ditimbang ± 1 gram didalam Erlenmeyer 250 mL. Ditambahkan 10 mL metanol p.a. Larutan ini kemudian dipanaskan hingga mendidih dan ditambah indikator fenolftalein kemudian titrasi dengan KOH 0,1 N sampai terbentuk warna merah muda.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Perlakuan Awal Minyak Biji Tembakau

Perlakuan awal minyak biji tembakau didasarkan pada reaksi esterifikasi yaitu perubahan dari suatu asam karboksilat dan alkohol menjadi suatu ester dengan menggunakan katalis H_2SO_4 pekat. Perlakuan ini bertujuan untuk menurunkan asam lemak bebas pada trigliserida (minyak). Angka asam minyak biji tembakau rata-rata adalah 4,59 %. Nilai tersebut masih terlalu tinggi karena dalam proses transesterifikasi kadar ALB harus kurang dari 2%, sehingga perlu dilakukan proses esterifikasi. Setelah diesterifikasi angka asam minyak biji tembakau mengalami penurunan menjadi 1,15%. Nilai tersebut sudah memenuhi parameter angka asam minyak biji tembakau untuk proses transesterifikasi menjadi biodiesel. Minyak dengan kadar ALB kurang dari 2% dapat di transesterifikasi langsung dengan larutan metoksida tetapi jika kadar ALB kurang dari 2% maka sabun yang terbentuk menghambat proses pembentukan biodiesel dan gliserol (Farobie, 2009). Mekanisme reaksi yang terjadi pada proses esterifikasi asam lemak disajikan pada Gambar 1.



Gambar 1. Reaksi Esterifikasi

Sumber: Ejikeme *et al*, (2010)

cepat dari pengadukan secara konvensional. Pada prinsipnya minyak dan metanol sulit bereaksi karena perbedaan polaritas molekul antara minyak dan metanol.

Identifikasi dan Karakterisasi Biodiesel Hasil Sintesis

Biodiesel yang diperoleh dari hasil reaksi transesterifikasi dengan gelombang ultrasonik dikarakterisasi dan dibandingkan dengan SNI biodiesel. Karakterisasi yang dilakukan yaitu: uji angka asam, uji viskositas, uji massa jenis dan uji indeks bias. Angka asam menunjukkan jumlah milligram KOH yang diperlukan untuk menetralkan asam lemak bebas yang terdapat dalam 1 gram minyak (Wahyudi dkk, 2003). Angka asam merupakan salah satu indikator mutu biodiesel. Nilai angka asam yang tinggi menunjukkan terjadinya kerusakan atau penurunan mutu biodiesel akibat terjadinya oksidasi. Viskositas merupakan ukuran kekentalan suatu zat. Viskositas merupakan parameter utama dalam penentuan mutu biodiesel. Kekentalan yang tinggi dapat menimbulkan kerusakan pada ruang bakar mesin diesel. Massa jenis biodiesel bergantung pada komposisi asam lemak dan kemurniannya. Indeks bias didefinisikan sebagai perbandingan antara kecepatan cahaya di udara dengan kecepatan cahaya dalam medium tertentu. Tinggi rendahnya nilai indeks bias dipengaruhi oleh faktor suhu, kadar asam lemak bebas dan oksidasi (Fukuda, 2001). Jika suhu terlalu tinggi maka biodiesel akan mengalami oksidasi yang mengakibatkan putusya ikatan rangkap pada molekul minyak. Hilangnya ikatan rangkap menyebabkan minyak menjadi jenuh dan menurunkan nilai indeks bias dari biodiesel.

Berdasarkan hasil karakterisasi biodiesel dari minyak biji tembakau seperti Tabel 1. Biodiesel hasil sintesis dari minyak biji tembakau sesuai dengan rentang karakter biodiesel menurut SNI. Pembuatan biodiesel dari minyak biji tembakau (*Voor-Oogst*) berhasil di sintesis.

Tabel 1. Karakter Biodiesel Hasil Sintesis dengan Biodiesel SNI

Parameter	Metil Ester Hasil Sintesi	Biodiesel (SNI)
Bilangan Asam (mg KOH/g Biodiesel)	0,56	Max 0,80
Massa Jenis (g/mL)	0,865	0,850-0,890
Viskositas (cSt)	4,44	2,30-6,00
Indeks Bias	1,45	Max 1,45

Identifikasi Komponen Senyawa Hasil Isolasi dengan GC-MS

Identifikasi dengan GC-MS dilakukan untuk menyakinkan bahwa senyawa yang diperoleh senyawa metil ester. Hasil perekaman spektrometri massa adalah suatu spektrum massa yang dapat dinyatakan dengan grafik batang seperti pada Gambar . Tiap puncak dalam molekul menyatakan suatu fragmen molekul. Fragmen-fragmen disusun sedemikian rupa sehingga puncak-puncak ditata menurut kenaikan m/z -nya dari kiri kekanan untuk grafik batang. Intensitas puncak sebanding dengan kelimpahan relatif fragmen-fragmen yang bergantung pada stabilitas relatifnya. Hasil analisis pola fragmentasi secara keseluruhan dapat diketahui bahwa empat komponen penyusun utama biodiesel hasil sintesis dari minyak biji tembakau berupa metil palmitat 18,72%, metil linoleat 30,76%, metil oleat 27,26% dan metil stearat 9,35%.

PENUTUP

Kesimpulan

Berdasarkan hasil dari penelitian yang telah dilakukan, dapat diambil beberapa kesimpulan sebagai berikut.

1. Konsentrasi KOH berpengaruh pada sintesis metil ester dari minyak biji tembakau dengan gelombang ultrasonik, dimana kondisi optimasi dicapai pada konsentrasi KOH 1% menghasilkan rendemen sebesar 84,55%.
2. Metil ester hasil sintesis dari minyak biji tembakau dengan reaksi transesterifikasi memiliki karakter yaitu, densitas sebesar 0,865 g/mL, viskositas 4,44 cSt, indeks bias 1,45, angka asam sebesar 0,56 g KOH/g metil ester dan berpotensi sebagai biodiesel.
3. Hasil identifikasi menggunakan instrumen GC-MS, diperoleh senyawa penyusun metil ester hasil sintesis berupa metil palmitat 18,72%, metil linoleat 30,76%, metil oleat 27,26% dan metil stearat 9,35%.

Saran

Berdasarkan hasil dari penelitian yang telah dilakukan, penulis memberikan saran bahwa diperlukan penelitian lebih lanjut untuk uji karakter metil ester hasil sintesis seperti angka setana, titik nyala, titik kabut, dan kandungan air untuk meyakinkan bahwa metil ester hasil sintesis dari minyak biji tembakau dapat digunakan sebagai bahan bakar diesel.

DAFTAR PUSTAKA

- Chopade, S.G., Kulkarni, K.S., Kulkarni, A.D. and Topare, N.S. 2012. Solid Heterogenous Catalyst for Production of Biodiesel from Trans-esterifikasi of Triglycerides with Methanol. *Acta Chim. Pharm. Indica*, 2(1):72-78.
- Ejikeme, P.M., Anyaogu, I.D., Ejikeme, L., Nwafor, N.P., Egbonu, C.A.C., Ukogo, K. and Ibemesi, J.A. 2010. Catalyst in Biodiesel Production by Transesterification Processes-An Insight. *E-Journal of Chemistry*, 7(4):1120-1132.
- Farobie, O. 2009. *Pemanfaatan Gliserol Hasil Samping Biodiesel Sebagai Bahan Penolong Penghancur Semen*. Disertasi Tidak Diterbitkan. Bogor: IPB.
- Fukuda, Hideki, Kondo, Akihiko, Noda, and Hideo. 2001. Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 92(5), 405-416. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S1389-1723\(01\)80288-7](http://dx.doi.org/10.1016/S1389-1723(01)80288-7).
- Hanum, H. 2008. *Teknik Budidaya Tanaman*. Jakarta: Direktorat Jurusan Menengah Kejuruan.
- Havendri, A. 2007. Kaji Eksperimental Emisi Gas Buang Motor Bakar Diesel Menggunakan Variasi Campuran Bahan Bakar Biodiesel CPO Sawit dan Solar. *ISSN*, 28(1).
- Hidayat, A. 2005. Konsumsi BBM dan Peluang Pengembangan Energi Alternatif. *ISSN*, (5/XVII):11-17.
- Rachman, A.V. 2016. *Pembuatan Biodiesel dari Minyak Tembakau dengan Campuran CaO & SrO Sebagai Katalis Heterogen*. Skripsi Tidak Diterbitkan. Jember: FMIPA, Universitas Jember.
- Risnoyatiningih, S. 2010. Biodiesel from Avocado Seeds by Transesterification Process. *Jurnal Teknik Kimia*, 5(1): 345-351.
- Ritonga, M.Y., Sihombing, D.H. dan Sihotang, A. R. 2013. Pemanfaatan Abu Kulit Buah Kelapa Sebagai Katalis pada Reaksi Transesterifikasi Minyak Sawit Menjadi Metil Ester. *Jurnal Teknik USU, Article In Press*.
- Sharma, K., Balakrishnan, K., Diwakar, M.K.P. and Gopalakrishna Pillai, S.V. 2015. Biodiesel Production from Tobacco (*Nicotiana Tabacum L.*) Seed Oil. *J Earth Environ Sci*, 1:61-65.

- Srinivas, K., Babu, T.S., Rao, B.R. and Sivaraju, K. 2013. Experimental Analysis of Tobacco Oil Blends With Diesel in Single Cylinder Ci-Engine. *International Journal of Engenering Trend and Technology (IJEET)*, 4(10):4535-4539.
- Wahyudi., Iskandar, S.M. dan Parlan. 2003. *Kimia Organik II*. Malang: JICA.