

**PEMBUATAN BIODIESEL DARI MINYAK IKAN
DENGAN RADIASI GELOMBANG MIKRO**



Disusun Oleh:

SEPTI PUJI HANDAYANI

M0303008

SKRIPSI

**Ditulis dan Diajukan untuk Memenuhi Sebagian
Persyaratan Mendapatkan Gelar Sarjana Sains Kimia**

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS SEBELAS MARET**

SURAKARTA

OKTOBER, 2010

BAB I PENDAHULUAN

A. Latar Belakang Masalah

Ketersediaan bahan bakar minyak bumi semakin hari semakin terbatas. Sebagai gambaran, diperkirakan cadangan minyak bumi di Laut Utara akan habis pada tahun 2010. Indonesia yang saat ini dikenal sebagai salah satu negara pengekspor minyak bumi juga diperkirakan akan mengimpor bahan bakar minyak pada 10 tahun mendatang, karena produksi dalam negeri tidak dapat lagi memenuhi permintaan pasar yang meningkat dengan cepat akibat pertumbuhan penduduk dan industri (Hendartomo, 2006).

Bahan bakar minyak adalah sumber energi dengan konsumsi yang terbesar untuk saat ini diseluruh dunia jika dibandingkan dengan sumber energi lainnya. Tetapi saat ini dunia mengalami krisis bahan bakar minyak. Banyak negara, terutama Indonesia, mengalami masalah kekurangan bahan bakar minyak (dari bahan bakar fosil) untuk negaranya sendiri. Indonesia, khususnya, telah mengimpor bahan bakar minyak (terutama bahan bakar diesel/solar) untuk kebutuhan negara dengan jumlah yang cukup besar. Data konsumsi minyak solar di Indonesia dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1 Porsi konsumsi minyak solar sektor transportasi 1995-2010

Tahun		1995	2000	2005	2010
Transportasi	Milyar liter	6,91	9,69	13,12	18,14
Total	Milyar liter	15,84	21,39	27,05	34,71
Porsi	%	43,62	45,29	48,50	52,27

Sumber: Penulisan Laporan dan Seminar Loli Anggraini dan Andini Noprianti, 2004

Jumlah minyak solar yang diimpor adalah :

- 1999 : 5 milyar liter atau 25% kebutuhan nasional
- 2001 : 8 milyar liter atau 34% kebutuhan nasional
- 2006 : 15 milyar liter atau 50% kebutuhan nasional (jika tak ada pembangunan kilang baru)

Stok minyak mentah yang berasal dari fosil ini terus menurun sedangkan jumlah konsumsinya terus meningkat setiap tahunnya, sehingga perlu dicari alternatif bahan bakar lain, terutama dari bahan yang terbarukan. Salah satu alternatifnya adalah biodiesel, untuk menggantikan solar.

Biodiesel merupakan bahan bakar alternatif yang menjanjikan yang dapat diperoleh dari minyak tumbuhan, lemak binatang atau minyak bekas melalui transesterifikasi dengan alkohol. Biodiesel memberikan sedikit polusi dibandingkan bahan bakar petroleum. Selain itu, biodiesel dapat digunakan tanpa modifikasi ulang mesin diesel (Mardiah, 2006).

Dua pertiga wilayah Indonesia berupa perairan, sehingga ikan yang dihasilkan cukup besar. Ikan memiliki sifat yang sangat mudah rusak, selain itu kondisi penanganan pasca panen yang kurang baik juga membuat ikan menjadi cepat busuk, diantaranya akibat benturan selama penangkapan, pengangkutan dan persiapan sebelum pengolahan (Astawan, 2003). Sebagai contoh volume limbah pengalengan ikan di Muncar, Kabupaten Banyuwangi, Jawa Timur mencapai 50-60 ton per bulan. Sehingga perlu dilakukan pemanfaatan lebih jauh mengenai limbah ikan. Salah satunya dengan mengolah menjadi biodiesel.

Saifuddin (2004) membuat biodiesel dari minyak goreng bekas menggunakan radiasi gelombang mikro dan memperoleh hasil optimum 87% pada daya 50% dari daya total 750 watt, dapat menurunkan waktu reaksi dari 75 menit secara konvensional menjadi 4 menit. Penelitian transesterifikasi dengan gelombang mikro juga dilakukan oleh Nezihe Azcan (2007) yang menghasilkan konversi biodiesel 93,7% selama 5 menit dengan perbandingan mol metanol dengan mol minyak 6:1.

Dari uraian diatas, maka penelitian ini dilakukan untuk membuat biodiesel dengan memanfaatkan minyak ikan hasil dari limbah ikan melalui reaksi transesterifikasi menggunakan katalis basa dengan radiasi gelombang mikro. Biodiesel yang dihasilkan dianalisis dengan menggunakan FT-IR, ¹HNMR, dan GC-MS.

B. Perumusan Masalah

1. Identifikasi Masalah

Beberapa faktor yang mempengaruhi kecepatan reaksi transesterifikasi diantaranya adalah pengaruh air dan asam lemak bebas, perbandingan molar alkohol dan bahan mentah, jenis katalis dan temperatur. Katalis yang digunakan dalam sistem ini adalah katalis basa homogen, yaitu NaOH.

Reaksi transesterifikasi trigliserida menjadi metil ester dengan katalis NaOH membutuhkan suhu yang tinggi dalam waktu yang lama. Lama dan tingginya suhu reaksi disebabkan oleh rendahnya tingkat tumbukan antar reaktan. Rendahnya kontak antar reaktan disebabkan oleh rendahnya kelarutan metanol dalam minyak. Secara konvensional, untuk mengatasinya dengan meningkatkan suhu reaksi atau dengan menambahkan kosolven. Alternatif pemecahan lain untuk mengatasinya, yaitu reaksi pembuatan biodiesel dengan katalis basa dengan radiasi gelombang mikro. Karena gelombang mikro mampu mempercepat reaksi dengan cara menggetarkan molekul reaktan dengan cepat sehingga reaksi pembuatan biodiesel dengan katalis basa dapat dilakukan dalam waktu yang singkat, dan dapat menghasilkan konversi biodiesel yang optimum.

2. Batasan Masalah

Berdasarkan identifikasi masalah tersebut, maka dibuat batasan masalah sebagai berikut :

- a. Minyak ikan yang digunakan berasal dari limbah usaha tepung ikan, di daerah waduk Gajah Mungkur Wonogiri.
- b. Katalis yang digunakan adalah NaOH sejumlah 1% berat minyak ikan.
- c. Perbandingan mol minyak ikan dengan metanol 1:6, 1:12; 1:18; dan 1:24.
- d. Variasi kondisi dalam pembuatan biodiesel adalah sebagai berikut :
 1. Daya gelombang mikro yaitu 300, 400, 500, 650, dan 800 Watt.
 2. Waktu reaksi yaitu 5, 10, 15, 20 dan 25 menit.

3. Rumusan Masalah

Berdasarkan identifikasi masalah dan batasan masalah diatas, rumusan masalah penelitian adalah sebagai berikut :

- a. Bagaimana pengaruh daya terhadap reaksi transesterifikasi pada berbagai variasi perbandingan mol antara minyak ikan dengan metanol pada pembuatan biodiesel dengan menggunakan radiasi gelombang mikro?
- b. Bagaimana pengaruh variasi waktu radiasi terhadap reaksi transesterifikasi minyak ikan pada pembuatan biodiesel dengan menggunakan radiasi gelombang mikro?
- c. Senyawa apa saja yang terdapat dalam biodiesel hasil konversi dari minyak ikan?

C. Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah sebagai berikut :

1. Mengetahui pengaruh daya terhadap reaksi transesterifikasi pada berbagai variasi perbandingan mol antara minyak ikan dengan metanol pada pembuatan biodiesel dengan menggunakan radiasi gelombang mikro.
2. Mengetahui pengaruh variasi waktu radiasi terhadap reaksi transesterifikasi minyak ikan pada pembuatan biodiesel dengan menggunakan radiasi gelombang mikro.
3. Mengidentifikasi senyawa yang terdapat dalam biodiesel hasil konversi dari minyak ikan.

D. Manfaat Penelitian

Manfaat yang dapat diperoleh dari penelitian ini adalah :

1. Memanfaatkan minyak ikan dari limbah ikan untuk produksi biodiesel sehingga dapat mengurangi dampak negatif terhadap lingkungan.
2. Memberi informasi tentang alternatif penggunaan radiasi gelombang mikro dalam pembuatan biodiesel.

BAB II

LANDASAN TEORI

A. Tinjauan Pustaka

1. Minyak Ikan

Lemak dan minyak adalah salah satu kelompok yang termasuk pada golongan lipid, yaitu senyawa organik yang terdapat di alam serta tidak larut dalam air, tetapi larut dalam pelarut organik non-polar, misalnya dietil eter ($C_2H_5OC_2H_5$), kloroform ($CHCl_3$), benzene dan hidrokarbon lainnya. Lemak dan minyak dapat larut dalam pelarut tersebut karena mempunyai polaritas yang sama dengan pelarut tersebut (Herlina, 2002). Lemak dan minyak adalah trigliserida dan triasilgliserol. Trigliserida alami adalah trimester dari asam lemak berantai panjang (C12 sampai C24) dan gliserol, merupakan penyusun utama lemak hewan dan minyak nabati. Trigliserida melalui reaksi transesterifikasi dengan gliserol diubah menjadi monogliserida dan digliserida dengan bantuan katalis seperti natrium metoksida dan basa lewis lainnya. Hanya saja proses ini menghasilkan campuran yang terdiri atas 40-80% monogliserida, 30-40% digliserida, 5-10% trigliserida, 0,2-9% asam lemak bebas dan 4-8% gliserol (Juliati, 2002).

Lemak hewani mengandung banyak sterol yang disebut kolesterol, sedangkan lemak nabati mengandung fitosterol dan lebih banyak mengandung asam lemak tak jenuh sehingga umumnya berbentuk air. Lemak hewani ada yang berbentuk padat yang biasanya berasal dari lemak hewan darat seperti lemak susu, lemak sapi, lemak babi. Lemak hewan laut seperti minyak ikan paus, minyak ikan *Cod*, minyak ikan *herring* berbentuk cair dan disebut minyak (Winarno, 1997).

Minyak ikan adalah minyak yang berasal dari jaringan ikan yang berminyak. Minyak ikan dianjurkan untuk diet kesehatan karena mengandung asam lemak omega-3, EPA (eikosapentaenoat), DHA (dokosaheksaenoat) yang dapat mengurangi peradangan pada tubuh. Tidak semua ikan menghasilkan asam lemak omega-3 akan tetapi hanya ikan yang mengkonsumsi mikroalga saja yang dapat menghasilkan asam lemak tersebut misalkan saja ikan *herring* dan ikan sarden atau ikan-ikan predator yang memangsa ikan yang mengandung asam

lemak omega-3 seperti ikan air tawar, ikan air danau, ikan laut yang gepeng, ikan tuna dan ikan salmon dimungkinkan mengandung asam lemak omega-3 yang tinggi.

Minyak ikan mengandung asam lemak yang beragam. Kandungan asam lemak jenuh rendah sedangkan asam lemak tak jenuhnya tinggi terutama asam lemak tak jenuh rantai panjang yang mengandung 20 atau 22 atom C atau lebih. Beberapa asam ini termasuk EPA dan DHA (De Man,1997).

Asam-asam lemak tak jenuh yang terdapat pada tumbuhan dan hewan dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Asam-asam lemak tak jenuh yang terdapat pada tumbuhan dan hewan

Nama Sistematis	Nama Trivial	<i>Shorthand</i>
9,12-oktadekadienoat	Linoleat	18:2 (n-6)
6,9,12-oktadekatrinoat	Gamma-linoleat	18:3 (n-6)
9,12,15-oktadekatrinoat	Alfa-linoleat	18:3 (n-3)
5,8,11,14-eikosatetranoat	Arachidonat	20:4 (n-6)
5,8,11,14,17-eikosapentanoat	EPA	20:5 (n-3)
4,7,10,13,16,19-dokosaheksanoat	DHA	22:5 (n-3)

Untuk asam lemak jenuh pada minyak ikan biasanya adalah asam miristat dan asam palmitat dengan asam stearat yang jumlahnya sangat sedikit. Kadar asam lemak polienoat yang tinggi menyebabkan minyak ikan rentan terhadap autooksidasi (De Man, 1997). Asam-asam lemak jenuh yang terdapat pada tumbuhan dan hewan dapat dilihat pada Tabel 3.

Tabel 3. Asam-asam lemak jenuh yang terdapat pada tumbuhan dan hewan.

Nama Sistematis	Nama Trivial	<i>Shorthand</i>
Etanoat	Asetat	2:0
Butanoat	Butriat	4:0
Heksanoat	Kaproat	6:0
Oktanoat	Kaprilat	8:0
Dekanoat	Kaprat	10:0
Dodekanoat	Laurat	12:0

Tetradekanoat	Miristat	14:0
Heksadekanoat	Palmitat	16:0
Oktadekanoat	Stearat	18:0
Eikosanoat	Arachidat	20:0
Dokosanoat	Behenat	22:0

2. Biodiesel

Biodiesel secara umum adalah bahan bakar mesin diesel yang terbuat dari bahan terbarukan atau secara khusus merupakan bahan bakar mesin diesel yang terdiri atas ester alkil dari asam-asam lemak. Biodiesel dapat dibuat dari minyak nabati, minyak hewani atau dari minyak goreng bekas/daur ulang. Biodiesel merupakan salah satu bahan bakar mesin diesel yang ramah lingkungan dan dapat diperbarui (*renewable*). Biodiesel tersusun dari berbagai macam ester asam lemak yang dapat diproduksi dari minyak tumbuhan maupun lemak hewan. Minyak tumbuhan yang sering digunakan antara lain minyak sawit (palm oil), minyak kelapa, minyak jarak pagar dan minyak biji kapok randu, sedangkan lemak hewani seperti lemak babi, lemak ayam, lemak sapi, dan juga lemak yang berasal dari ikan (Wibisono, 2007; Sathivel, 2005).

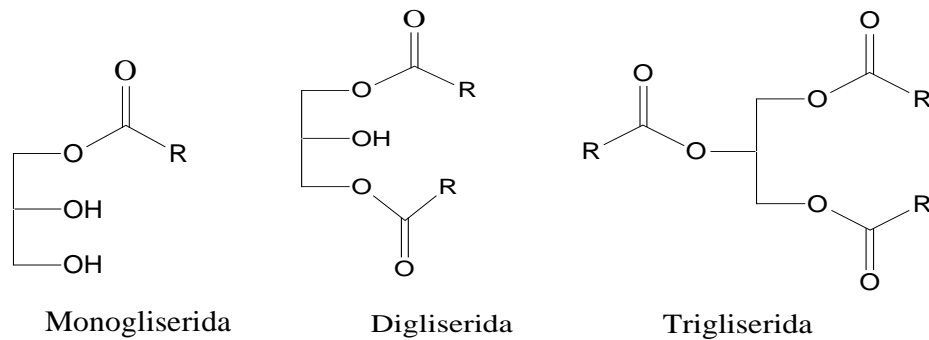
Biodiesel disintesis dari ester asam lemak dengan rantai karbon antara C6-C22 dengan reaksi transesterifikasi. Biodiesel bisa digunakan dengan mudah karena dapat bercampur dengan segala komposisi dengan minyak solar, mempunyai sifat-sifat fisik yang mirip dengan solar biasa sehingga dapat diaplikasikan langsung untuk mesin-mesin diesel yang ada hampir tanpa modifikasi (Prakoso, 2003).

Bahan-bahan mentah pembuatan biodiesel menurut Mittelbach, 2004 adalah:

- a. trigliserida-trigliserida, yaitu komponen utama aneka lemak dan minyak-lemak, dan
- b. asam-asam lemak, yaitu produk samping industri pemulusan (refining) lemak dan minyak-lemak.

Trigliserida

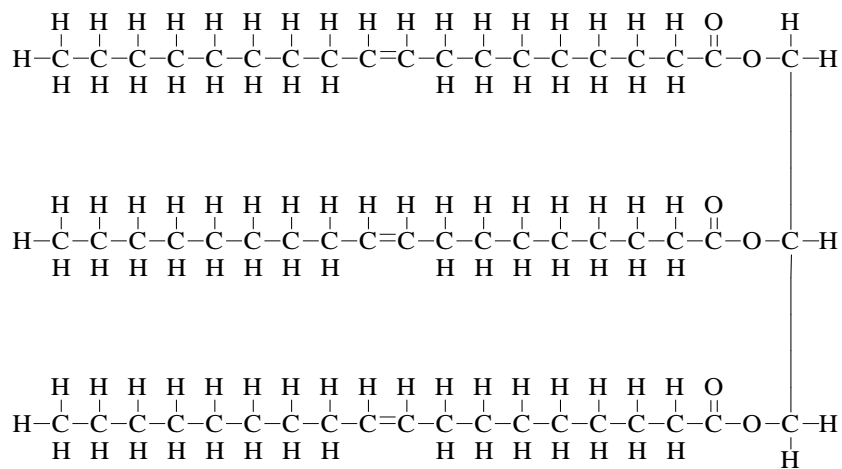
Trigliserida adalah triester dari gliserol dengan asam-asam lemak, yaitu asam-asam karboksilat beratom karbon 6 sampai dengan 30. Trigliserida banyak terkandung dalam minyak dan lemak. Trigliserida merupakan komponen terbesar penyusun minyak nabati. Selain trigliserida, terdapat juga monogliserida dan digliserida. Struktur molekul dari ketiga macam gliserid tersebut dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Struktur molekul monogliserida, digliserida, dan trigliserida

Asam Lemak Bebas

Asam lemak bebas adalah asam lemak yang terpisahkan dari trigliserida, digliserida, monogliserida, dan gliserin bebas. Hal ini dapat disebabkan oleh pemanasan dan terdapatnya air sehingga terjadi proses hidrolisis. Oksidasi juga dapat meningkatkan kadar asam lemak bebas dalam minyak nabati.



Gambar 2. Struktur molekul asam lemak bebas

Dibanding bahan bakar solar, biodiesel memiliki beberapa keunggulan, yaitu:

1. Biodiesel diproduksi dari bahan pertanian, sehingga dapat diperbaharui.
2. Biodiesel memiliki nilai centane yang tinggi, volatile rendah, dan bebas sulfur.
3. Ramah lingkungan karena tidak ada emisi SO_x.
4. Menurunkan keausan ruang piston karena sifat pelumasan bahan bakar yang bagus (kemampuan untuk melumasi mesin dan sistem bahan bakar).
5. Aman dalam penyimpanan dan transportasi karena tidak mengandung racun.
6. Meningkatkan nilai produk pertanian.
7. Biodegradabel: jauh lebih mudah terurai oleh mikroorganisme dibandingkan minyak mineral. Pencemaran akibat tumpahnya biodiesel pada tanah dan air bisa teratasi secara alami.

3. Pembuatan Biodiesel

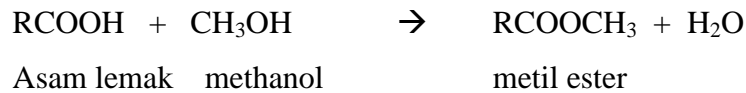
Biodiesel dibuat melalui reaksi transesterifikasi minyak atau lemak menggunakan katalis asam atau basa. Proses transesterifikasi dilakukan dengan mereaksikan alkohol dengan minyak untuk memutuskan tiga rantai gugus ester dari setiap cabang trigliserida dan mengubahnya menjadi 3 molekul metil atau etil ester (biodiesel) dan 1 molekul gliserol.

Tahapan reaksi dalam pembuatan biodiesel adalah sebagai berikut :

1. Esterifikasi

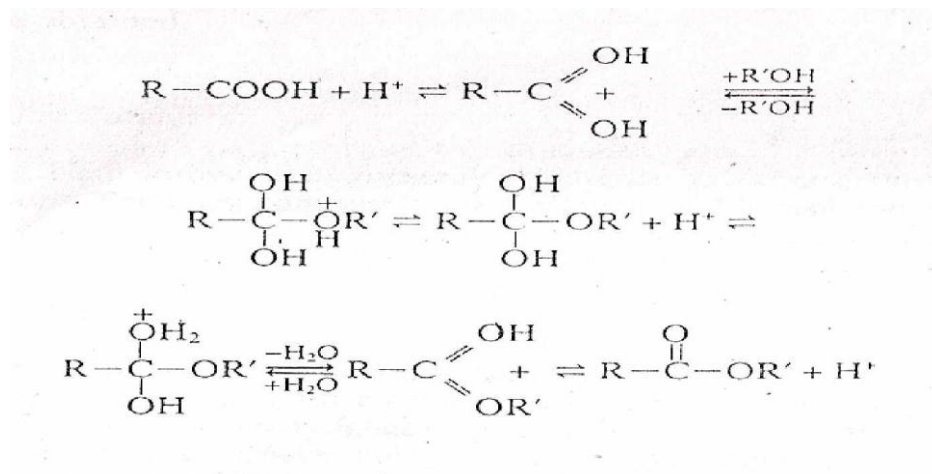
Esterifikasi adalah tahap konversi dari asam lemak bebas menjadi ester. Esterifikasi mereaksikan minyak lemak dengan alkohol. Asam sulfat, asam sulfonat organik atau resin penukar kation asam kuat merupakan katalis-katalis yang biasa terpilih dalam praktek industrial (Soerawidjaja, 2006). Untuk mendorong agar reaksi bisa berlangsung ke konversi yang sempurna pada temperatur rendah (misalnya paling tinggi 120⁰C), reaktan metanol harus ditambahkan dalam jumlah yang sangat berlebih (biasanya lebih besar dari 10 kali nisbah stoikiometrik) dan air produk yang ikut reaksi, harus disingkirkan dari fasa reaksi, yaitu fasa minyak. Melalui kombinasi-kombinasi yang tepat dari kondisi-kondisi reaksi dan metode penyingkiran air, konversi sempurna

asam-asam lemak ke ester metilnya dapat dituntaskan dalam waktu satu sampai beberapa jam. Reaksi esterifikasi dapat dilihat pada Gambar 3.



Gambar 3. Reaksi Esterifikasi

Mekanisme reaksi esterifikasi yang terjadi sebagai berikut:



(Mc.Ketta,1978)

Gambar 4. Mekanisme reaksi esterifikasi dalam katalis asam

Esterifikasi biasa dilakukan untuk membuat biodiesel dari minyak berkadar asam lemak bebas tinggi (berangka asam ≥ 5 mg-KOH/g). Pada tahap ini, asam lemak bebas akan dikonversikan menjadi metil ester. Tahap esterifikasi biasa diikuti dengan tahap transesterifikasi. Namun sebelum produk esterifikasi diumpankan ke tahap transesterifikasi, air dan bagian terbesar katalis asam yang dikandungnya harus disingkirkan terlebih dahulu.

2. Transesterifikasi

Transesterifikasi (biasa disebut dengan alkoholisis) adalah tahap konversi dari trigliserida (minyak nabati) menjadi alkyl ester, melalui reaksi dengan alkohol, dan menghasilkan produk samping yaitu gliserol. Di antara alkohol-alkohol monohidrik yang menjadi kandidat sumber/ pemasok gugus alkyl,

metanol adalah yang paling umum digunakan, karena harganya murah dan reaktifitasnya paling tinggi (sehingga reaksi disebut metanolisis). Jadi, di sebagian besar dunia ini, biodiesel praktis identik dengan ester metil asam-asam lemak (*Fatty Acids Metil Ester*, FAME). Produk yang diinginkan dari reaksi transesterifikasi adalah ester metil asam-asam lemak. Terdapat beberapa cara agar kesetimbangan lebih ke arah produk, yaitu :

- a. Menambahkan metanol berlebih ke dalam reaksi
- b. Memisahkan gliserol
- c. Menurunkan temperatur reaksi (transesterifikasi merupakan reaksi eksoterm)

Hal-hal yang mempengaruhi reaksi transesterifikasi perlu diperhatikan agar didapatkan produk biodiesel dengan jumlah yang maksimum. Beberapa kondisi reaksi yang mempengaruhi konversi serta perolehan biodiesel melalui transesterifikasi adalah sebagai berikut (Freedman, 1984) :

- a. Pengaruh air dan asam lemak bebas

Minyak nabati yang akan ditransesterifikasi harus memiliki angka asam yang lebih kecil dari 1. Banyak peneliti yang menyarankan agar kandungan asam lemak bebas lebih kecil dari 0,5% ($< 0,5\%$). Selain itu, semua bahan yang akan digunakan harus bebas dari air. Karena air akan bereaksi dengan katalis, sehingga jumlah katalis menjadi berkurang. Katalis harus terhindar dari kontak dengan udara agar tidak mengalami reaksi dengan uap air dan karbon dioksida.

- b. Pengaruh perbandingan molar alkohol dengan bahan mentah

Secara stoikiometri, jumlah alkohol yang dibutuhkan untuk reaksi adalah 3 mol untuk setiap 1 mol trigliserida, untuk memperoleh 3 mol alkil ester dan 1 mol gliserol. Perbandingan alkohol dengan minyak nabati 4,8:1 dapat menghasilkan konversi 98% (Bradshaw and Meuly, 1994). Secara umum ditunjukkan bahwa semakin banyak jumlah alkohol yang digunakan, maka konversi yang diperoleh juga akan semakin bertambah. Pada rasio molar 6:1 setelah 1 jam konversi yang dihasilkan adalah 98-

99%, sedangkan pada 3:1 adalah 74-89%. Nilai perbandingan yang terbaik adalah 6:1 karena dapat memberikan konversi yang maksimum.

c. Pengaruh jenis alkohol

Pada rasio 6:1, metanol akan memberikan perolehan ester yang tertinggi dibandingkan dengan menggunakan etanol atau butanol.

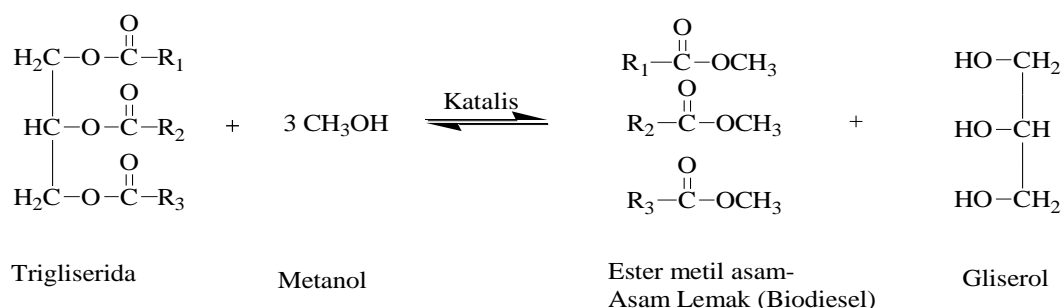
d. Pengaruh jenis katalis

Alkali katalis (katalis basa) akan mempercepat reaksi transesterifikasi bila dibandingkan dengan katalis asam. Katalis basa yang paling populer untuk reaksi transesterifikasi adalah natrium hidroksida (NaOH), kalium hidroksida (KOH), natrium metoksida (NaOCH₃), dan kalium metoksida (KOCH₃). Katalis sejati bagi reaksi sebenarnya adalah ion metilat (metoksida). Reaksi transesterifikasi akan menghasilkan konversi yang maksimum dengan jumlah katalis 0,5-1,5%-b minyak nabati. Jumlah katalis yang efektif untuk reaksi adalah 0,5%-b minyak nabati untuk natrium metoksida dan 1%-b minyak nabati untuk natrium hidroksida.

e. Pengaruh temperatur

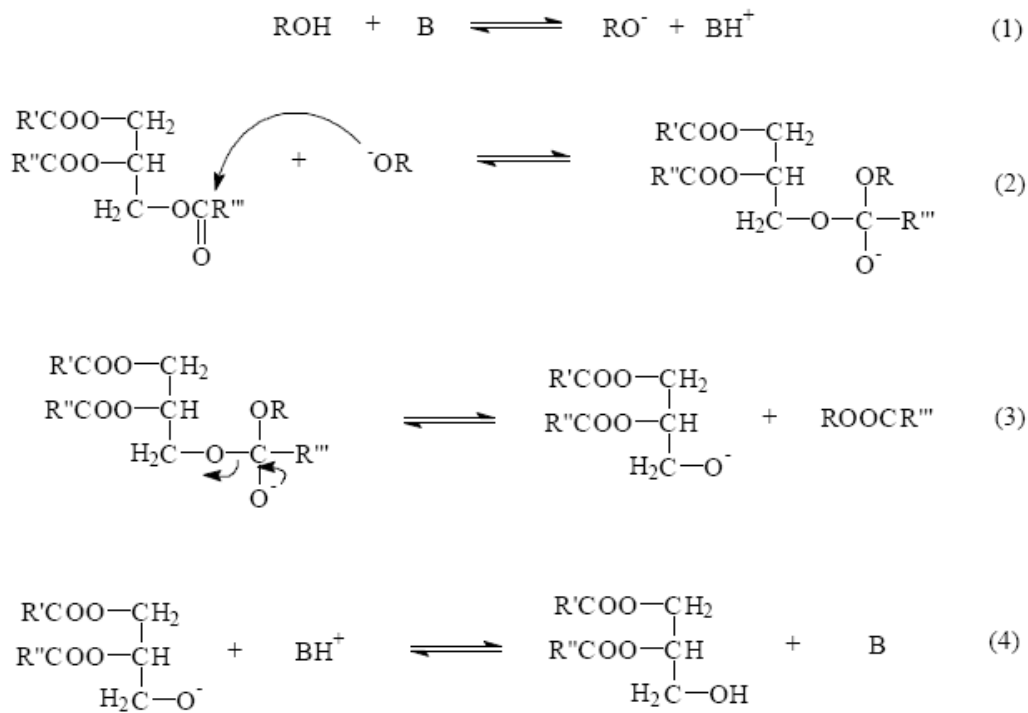
Reaksi transesterifikasi dapat dilakukan pada temperatur 30-65⁰C (titik didih methanol sekitar 65⁰C). Semakin tinggi temperatur, konversi yang diperoleh akan semakin tinggi untuk waktu yang lebih singkat. Untuk waktu 6 menit, pada temperatur 60⁰C konversi telah mencapai 94%, sedangkan pada 45⁰C yaitu 87% dan pada 32⁰C yaitu 64%. Temperatur yang rendah akan menghasilkan konversi yang lebih tinggi namun dengan waktu reaksi yang lebih lama. (Destianna, 2007)

Reaksi transesterifikasi yang terjadi adalah sebagai berikut :



Gambar 5. Reaksi Transesterifikasi

Mekanisme reaksi transesterifikasi dalam katalis basa dapat dilihat pada Gambar 6.



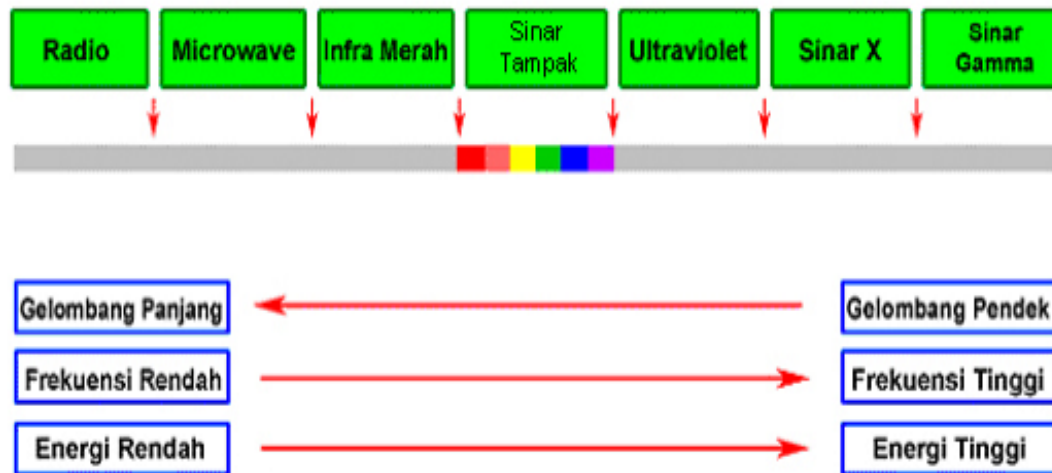
(Schuchardt, 1998)

Gambar 6. Mekanisme reaksi transesterifikasi dalam katalis basa

4. Gelombang Mikro

Gelombang mikro atau mikrogelombang (*microwave*) adalah gelombang elektromagnetik dengan frekuensi super tinggi (*Super High Frequency*, SHF), yaitu diatas 3GHz (3×10^9 Hz). Sebenarnya gelombang ini merupakan gelombang radio, tetapi panjang gelombangnya lebih kecil dari gelombang radio biasa. Panjang gelombangnya termasuk ultra-short (sangat pendek) sehingga disebut juga mikro. Dari sinilah lahir istilah microwave.

Gelombang ini tidak dapat dilihat mata kita karena panjang gelombangnya (walaupun sangat kecil dibanding gelombang radio) jauh lebih besar dari panjang gelombang cahaya (di luar spektrum sinar tampak). Keduanya sama-sama terdapat dalam spektrum gelombang elektromagnetik (Gambar 7). Panjang gelombang cahaya berkisar antara 400-700 nm ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$); sedangkan kisaran panjang gelombang mikro sekitar 1-30 cm ($1 \text{ cm} = 10^{-2} \text{ m}$).



Gambar 7. Spektrum gelombang elektromagnetik

Penggunaan microwave yang paling akrab dengan kita tentunya microwave oven. Sebenarnya sewaktu kita menggunakan telepon seluler, kita menggunakan microwave. Siaran televisi dari daerah-daerah terpencil bisa dilakukan dengan juga bantuan microwave. Data-data komputer juga dikirimkan melalui gelombang mikro ini. Jadi, tidak cuma microwave oven saja. Microwave oven sendiri bisa bekerja begitu cepat dan efisien karena gelombang elektromagnetiknya menembus makanan dan mengeksitasi molekul-molekul air dan lemak secara merata (tidak cuma permukaan saja).

Gelombang pada frekuensi 2.500 MHz (2,5 GHz) ini diserap oleh air, lemak, dan gula. Saat diserap, atom tereksitasi dan menghasilkan panas. Proses ini tidak memerlukan konduksi panas seperti oven biasa. Karena itulah prosesnya bisa dilakukan sangat cepat. Hebatnya lagi, gelombang mikro pada frekuensi ini tidak diserap oleh bahan-bahan gelas, keramik, dan sebagian jenis plastik. Bahan logam bahkan memantulkan gelombang ini.

Pemanasan dengan gelombang mikro mempunyai kelebihan yaitu pemanasan lebih merata karena bukan mentransfer panas dari luar tetapi membangkitkan panas dari dalam bahan tersebut. Pemanasannya juga dapat bersifat selektif artinya tergantung dari dielektrik properties bahan. Hal ini akan menghemat energi untuk pemanasan.

5. Syarat Mutu Biodiesel

Suatu teknik pembuatan biodiesel hanya akan berguna apabila produk yang dihasilkannya sesuai dengan spesifikasi (syarat mutu) yang telah ditetapkan dan berlaku di daerah pemasaran biodiesel tersebut. Persyaratan mutu biodiesel di Indonesia sudah dibakukan dalam SNI-04-7182-2006, yang telah disahkan dan diterbitkan oleh Badan Standarisasi Nasional (BSN) tanggal 22 Februari 2006 (Soerawidjaja, 2006). Tabel 4 menyajikan persyaratan kualitas biodiesel yang diinginkan.

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

Parameter dan satuannya	Batas nilai	Metode uji	Metode setara
Massa jenis pada 40 ⁰ C, kg/m ³	850 - 890	ASTM D 1298	ISO 3675
Viskositas kinematik pada 40 ⁰ C, mm ² /s (cSt)	2,3 – 6,0	ASTM D 445	ISO 3104
Angka setana	Min 51	ASTM D 613	ISO 5165
Titik nyala (mangkok tertutup) ⁰ C	Min 100	ASTM D 93	ISO 2710
Titik kabut, ⁰ C	Maks 18	ASTM D 2500	-
Korosi bilah tembaga (3 jam, 50 ⁰ C)	Maks no 3	ASTM D 130	ISO 2160
Residu karbon, %-berat, i. dalam contoh asli ii. dalam 10% ampas destilasi	Maks 0,05 (maks 0,03)	ASTM D 4530	ISO 10370
Air dan sedimen, %-vol	Maks 0,05	ASTM D 2709	-
Temperatur distilasi 90%, ⁰ C	Maks 360	ASTM D 1160	-
Abu tersulfatkan, %-berat	Maks 0,02	ASTM D 874	ISO 3987
Belerang, ppm-b (mg/kg)	Maks 100	ASTM D 5453	PrEN ISO 20884
Fosfor, ppm-b (mg/kg)	maks 10	AOCS Ca 12-55	FBI-A05-03
Angka asam, mg-KOH/g	Maks 0,8	AOCS Cd 3-63	FBI-A01-03

Gliserol bebas, %-berat	Maks 0,02	AOCS Ca 14-56	FBI-A02-03
Gliserol total, %-berat	Maks 0,24	AOCS Ca 14-56	FBI-A02-03
Kadar ester alkil, %-berat	Min 96,5	Dihitung ^{*)}	FBI-A03-03
Angka iodium, g-I ₂ / (100g)		AOCS Cd 1-25	FBI-A04-03
Uji Halphen	Negatif	AOCS Cd 1-25	FBI-A06-03

Sumber : Soerawidjaja, 2006

6. Karakterisasi Biodiesel

a. Spektroskopi Infra Merah (FT-IR)

Radiasi inframerah terletak pada daerah panjang gelombang (*wavelength*): 0,78 – 1000 mm atau bilangan gelombang (*wavenumber*): 12.800 – 10 cm⁻¹. Sinar inframerah biasanya dibedakan menjadi : IR dekat (*Near IR*), IR tengah (*middle IR*), dan IR jauh (*far IR*). Sekarang metode spektroskopi IR lebih banyak dipakai untuk identifikasi senyawa-senyawa organik khususnya gugus fungsional.

Spektrofotometri IR didasarkan pada interaksi antara vibrasi atom-atom yang berikatan atau gugus fungsi dalam molekul dengan mengabsorpsi radiasi gelombang elektromagnetik IR. Absorpsi terhadap radiasi inframerah dapat menyebabkan eksitasi energi vibrasi molekul ke tingkat energi vibrasi yang lebih tinggi dan besarnya absorpsi adalah terkuantitasi dan spesifik. Vibrasi yang normal mempunyai frekuensi sama dengan frekuensi radiasi elektromagnetik yang diserap sehingga bersifat spesifik terhadap atom-atom yang berikatan atau gugus fungsi tertentu. Proses absorpsi (spektra IR) hanya dapat terjadi apabila terdapat perubahan baik nilai maupun arah dari momen dwikutub ikatan.

Faktor-faktor yang mempengaruhi bilangan gelombang pada Spektrofotometri IR yaitu : perubahan massa atom-atom yang ada dalam ikatan, dan gaya ikatan. Daerah spektra IR dibagi menjadi dua, yaitu :

1. Daerah Frekuensi gugus fungsional

Terletak pada daerah radiasi 4000 – 1400 cm⁻¹. Pita-pita absorpsi pada daerah ini utamanya disebabkan oleh vibrasi dua atom, sedangkan frekuensinya karakteristik terhadap massa atom yang berikatan dan konstanta gaya ikatan.

2. Daerah fingerprint

Yaitu daerah yang terletak pada $1400 - 400 \text{ cm}^{-1}$. Pita-pita absorpsi pada daerah ini berhubungan dengan vibrasi molekul secara keseluruhan. Setiap atom dalam molekul akan saling mempengaruhi sehingga dihasilkan pita-pita absorpsi yang khas untuk setiap molekul. Oleh karena itu, pita-pita pada daerah ini dapat dijadikan sarana identifikasi molekul yang tak terbantahkan.

b. Hidrogen Nuclear Magnetic Resonance (HNMR)

Partikel dari atom (elektron-elektron, proton-proton, neutron-neutron) dapat berputar pada porosnya. Di beberapa atom seperti ^{12}C , perputarannya saling berpasangan dan berlawanan satu sama lain jadi inti dari atom tidak memiliki spin pelindung. Akan tetapi di beberapa atom seperti ^1H , dan ^{13}C intinya hanya memiliki sebuah pelindung.

Sebuah inti dengan spin $\frac{1}{2}$ dalam suatu medan magnet dimana inti ini berada dalam tingkat energi yang lebih rendah. Inti tersebut akan berputar pada porosnya. Ketika diberi medan magnet, maka pusat rotasi akan terpresisi mengelilingi medan magnet. Jika energi magnet diserap oleh inti maka sudut presisi akan berubah dan menyebabkan perputaran spin berlawanan arah.

Medan magnet pada inti tidaklah sama dengan medan magnet yang digunakan, elektron-elektron disekeliling inti melindunginya dari medan yang ada. Perbedaan antara medan magnet yang dipakai dengan medan magnet inti disebut sebagai perisai inti. Medan magnet yang diberikan akan berpengaruh terhadap pergeseran kimia (*chemical shift*) karena proton yang memiliki banyak perisai (*shielding*) akan semakin sedikit menerima medan magnet yang diberikan. Efek pergeseran kimia adalah perbedaan frekuensi absorpsi proton akibat perbedaan lokasi letak atom terikat. Atom C yang semakin terlindung akan mengalami pergeseran kimia semakin ke kanan atau semakin terperisai sehingga spektra yang terbentuk akan semakin mendekati TMS (*Tetra Metil Silan*) yang digunakan sebagai standar. Puncak spektra HNMR akan mengalami pemecahan dipengaruhi oleh jumlah atom H tetangga. Jika tidak terdapat atom H maka disebut singlet yang berarti tidak terjadi pemecahan puncak. Satu atom H disebut

duplet dengan pemecahan puncak sebanyak 2 puncak. Demikian juga untuk triplet dan kuartet menunjukkan pemecahan puncak sebanyak 3 dan 4 (Skoog, 1997).

Untuk mengetahui persentase konversi metil ester yang diperoleh digunakan $^1\text{H-NMR}$. Nilai konversi metil ester (yang dinyatakan sebagai konsentrasi metil ester) ditentukan dengan rumus:

$$C_{\text{ME}} (\%) = 100 \times \frac{5 I_{\text{ME}}}{5 I_{\text{ME}} + 9 I_{\text{TAG}}}$$

Keterangan:

C_{ME} = konversi metil ester, %

I_{ME} = nilai integrasi puncak metil ester, %, dan

I_{TAG} = nilai integrasi puncak triasilgliserol, %.

Faktor 5 dan 9 adalah jumlah proton yang terdapat pada gliseril, dalam molekul trigliserida mempunyai 5 proton dan tiga molekul metil ester yang dihasilkan dari satu molekul trigliserida mempunyai 9 proton (Knothe, 2000).

c. Kromatografi Gas-Spektroskopi Massa (GC-MS)

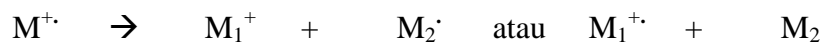
Kromatografi gas-spektroskopi massa atau yang lebih dikenal dengan GC-MS merupakan suatu instrumen gabungan dari kromatografi gas dan spektroskopi massa. Instrumen GC memungkinkan untuk memisahkan molekul-molekul dari suatu campuran, dimana hal ini tidak mungkin dipisahkan dengan cara-cara lain. Karena sensitivitasnya yang tinggi maka hanya diperlukan sejumlah kecil cuplikan (mikroliter). Pemisahan komponen-komponen dari cuplikan terjadi diantara gas pengangkut dan fasa cair (Sastrohamidjojo, 2002).

Spektrometer massa merupakan alat analisis yang mempunyai kemampuan aplikasi yang paling luas, yang dapat dipergunakan untuk memperoleh informasi mengenai komposisi sampel dasar dari suatu bahan, struktur dari molekul anorganik, organik dan biologi, komposisi kualitatif dan kuantitatif dari kompleks, struktur dan komposisi dari permukaan padat dan perbandingan isotropik atom-atom di dalam sampel (Skoog et al, 1998).

Metode spektroskopi massa di dasarkan pada perubahan komponen cuplikan menjadi ion-ion gas dan memisahkannya berdasarkan perbandingan massa terhadap muatan (m/z). Bila suatu molekul berbentuk gas disinari oleh elektron berenergi tinggi di dalam sistem hampa maka akan terjadi ionisasi, ion molekul akan terbentuk dan ion molekul yang tidak stabil pecah menjadi ion-ion yang lebih kecil (Hendayana, dkk, 1994). Lepasnya elektron dari molekul menghasilkan radikal kation dan proses ini dapat dinyatakan sebagai berikut :



Ion molekul M^+ biasanya terurai lagi menjadi sepasang pecahan atau fragmen yang dapat berupa radikal dan ion atau molekul yang lebih kecil dan radikal kation.



Ion molekular, ion-ion pecahan dan ion-ion radikal pecahan dipisahkan oleh pembelokan dalam medan magnet yang dapat berubah sesuai dengan massa dan muatan mereka dan menimbulkan arus ion pada kolektor yang sebanding dengan limpahan relatif mereka (Peasock, 1976).

Kromatografi gas-spektroskopi massa ini biasa digunakan untuk analisis kualitatif senyawa organik yang pada umumnya bersifat dapat diuapkan. Campuran metil ester hasil transesterifikasi minyak nabati memenuhi kriteria ini sehingga dapat dianalisis dengan kromatografi gas-spektroskopi massa. Pemisahan yang dihasilkan dari setiap jenis senyawa yang dianalisis bersifat khas untuk tiap senyawa. Demikian juga untuk senyawa-senyawa metil ester. Ion-ion pecahan dari metil ester diakibatkan penataan ulang hidrogen dan pecahan satu ikatan yang dipisahkan dari gugus C=O.

B. Kerangka Pemikiran

Proses pembuatan biodiesel dengan reaksi transesterifikasi menggunakan katalis basa membutuhkan waktu yang lama yaitu sekitar 2 jam dan suhu yang tinggi ($\pm 50 - 60$ °C). Hal ini dikarenakan kelarutan metanol dalam minyak yang rendah. Sehingga, laju reaksi transesterifikasi yang terjadi cukup lambat. Laju reaksi dalam reaksi transesterifikasi sebanding dengan konsentrasi reaktan yang

diberikan. Semakin besar konsentrasi reaktan yang diberikan, maka laju reaksi akan semakin cepat, dan konversi biodiesel yang dihasilkan semakin besar.

Alternatif lain agar reaksi dapat berjalan lebih cepat adalah dengan melakukan reaksi transesterifikasi menggunakan radiasi gelombang mikro. Radiasi gelombang mikro yang diserap oleh sampel, akan menimbulkan munculnya pemanasan pada sampel tersebut. Pemanasan dengan gelombang mikro ini lebih merata karena membangkitkan panas dari dalam bahan tersebut, bukan mentransfer panas dari luar. Besarnya daya yang diberikan, berpengaruh terhadap berjalannya reaksi transesterifikasi. Semakin besar daya gelombang mikro yang diberikan, maka intensitas gelombang mikro yang diberikan juga semakin besar, sehingga reaksi transesterifikasi berjalan lebih cepat dan akan menghasilkan konversi biodiesel yang lebih banyak.

Getaran pada molekul akibat radiasi gelombang mikro akan menghasilkan panas yang merata pada molekul tersebut, dimana gelombang elektromagnetiknya menembus molekul dan mengeksitasi molekul-molekul tersebut secara merata, tidak hanya permukaannya saja. Radiasi gelombang mikro mampu mempercepat reaksi dengan cara menggetarkan molekul reaktan dengan cepat. Semakin lama waktu radiasi yang diberikan pada reaksi transesterifikasi, maka panas yang dihasilkan akibat getaran molekul reaktan tersebut akan semakin besar, sehingga pada waktu tertentu reaksi transesterifikasi akan mencapai kondisi optimumnya.

C. Hipotesis

1. Semakin besar daya gelombang mikro yang digunakan pada berbagai variasi perbandingan mol antara minyak ikan dengan metanol, maka konversi biodiesel yang dihasilkan akan semakin besar.
2. Semakin lama waktu radiasi gelombang mikro pada reaksi transesterifikasi, maka panas yang dihasilkan semakin besar sehingga laju reaksi semakin cepat dan konversi biodiesel yang dihasilkan semakin besar.
3. Senyawa yang terdapat dalam biodiesel hasil konversi dari minyak ikan dapat diidentifikasi menggunakan FT-IR, ¹HNMR, dan GC-MS.

BAB III

METODOLOGI PENELITIAN

A. Metode Penelitian

Penelitian dilakukan dengan menggunakan metode eksperimental di laboratorium. Pembuatan biodiesel dari minyak ikan menggunakan katalis basa NaOH dilakukan dengan radiasi gelombang mikro. Kondisi optimum diperoleh dengan memvariasikan daya gelombang mikro, perbandingan mol minyak ikan dan metanol dan waktu radiasi. Biodiesel yang diperoleh selanjutnya dikarakterisasi menggunakan FT-IR, ¹HNMR, dan GC-MS.

B. Waktu dan Tempat Penelitian

Penelitian dilakukan pada bulan November 2009 sampai bulan Maret 2010. Produksi biodiesel dilakukan di Laboratorium Kimia Dasar FMIPA UNS, sedangkan karakterisasi biodiesel hasil produksi dilakukan di Laboratorium Kimia Organik UGM Yogyakarta.

C. Alat dan Bahan

1. Alat yang digunakan

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah :

1. Magnetic stirrer
2. Termometer 100 °C
3. Seperangkat alat refluks
4. Piknometer 25 ml Duran
5. Peralatan gelas pyrex
6. Neraca Analitik Sartorius Bp-110
7. Hot plate
8. Seperangkat alat titrasi
9. Vacuum Rotary Evaporator IKA
10. Microwave Sanyo EM-S 10555
11. H-Nuclear Magnetic Resonance (HNMR Jeol-MY60)

12. Gas Chromatography-Mass Spectroscopy (GC-MS-QP2010S Shimadzu)
13. FT-IR Prestice 21 Shimadzu
14. Saringan kopi
15. Lumpang porselin

2. Bahan yang digunakan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah :

1. Minyak ikan dari limbah usaha tepung ikan, di daerah waduk Gajah Mungkur Wonogiri
2. NaOH p.a (E. Merck)
3. KOH (E. Merck)
4. Akuades
5. Metanol (CH₃OH) (E. Merck)
6. H₂SO₄ (E. Merck)
7. Na₂SO₄ anhidrat (E. Merck)
8. Indikator PP
9. pH universal

D. Prosedur Penelitian

1. Pembuatan Biodiesel

a. Penyaringan Minyak Ikan

Penyaringan dilakukan untuk menghilangkan partikel berukuran besar atau pengotor yang ada pada minyak ikan. Minyak dipanaskan terlebih dahulu pada suhu 30-35 °C lalu disaring menggunakan saringan kopi.

b. Esterifikasi

Minyak yang telah disaring dipanaskan pada suhu 45⁰C kemudian ditambahkan metanol dan katalis H₂SO₄ 0,5% berat minyak dengan volume metanol 30% volume minyak. Campuran direfluks pada suhu 52⁰C selama 1 jam. Penetralan H₂SO₄ dengan pencucian menggunakan akuades berulang-ulang

sampai diperoleh pH netral. Sebelum dan sesudah esterifikasai dicek bilangan asamnya.

c. Penentuan Bilangan Asam

Sebanyak 1 ml minyak dalam erlenmeyer ditambah 2 tetes indikator fenolftalein, kemudian campuran dititrasi dengan KOH 0,005 N hingga menghasilkan warna merah jambu.

d. Transesterifikasi dengan Radiasi Gelombang Mikro

Selanjutnya pembuatan NaOCH_3 dengan mencampur katalis NaOH 1% berat minyak dengan sebagian metanol. Secara terpisah minyak hasil esterifikasi yang bebas air dan metanol ditambah metanol sedemikian sehingga jumlah metanol mempunyai perbandingan mol 6:1; 12:1; 18:1; 24:1 dengan mol minyak ikan. NaOCH_3 ditambahkan dalam campuran kemudian diaduk selama 10 menit sebelum direaksikan dengan menggunakan radiasi gelombang mikro pada variasi daya 300, 400, 500, 650, dan 800 watt dan waktu reaksi 5, 10, 15, 20 dan 25 menit pada variasi mol dan daya yang optimum. Reaksi transesterifikasi dengan variasi waktu dihentikan menggunakan H_2SO_4 0,1 M sebagai penetral.

e. Pencucian dan Pemurnian Biodiesel

Hasil transesterifikasi kemudian ditambahkan H_2SO_4 hingga pH 4. Keasaman metil ester diketahui dengan menggunakan pH universal. Untuk menghilangkan gliserol dan sabun, biodiesel dicuci menggunakan akuades berulang-ulang. Selanjutnya biodiesel yang dihasilkan di aliri gas N_2 sambil dipanaskan untuk menguapkan air, dan metanol yang kemungkinan masih ada. Biodiesel kemudian ditambahkan dengan Na_2SO_4 anhidrat untuk menghilangkan metanol dan air sehingga diperoleh biodiesel murni.

2. Uji Komposisi Biodiesel

Biodiesel yang diperoleh dilakukan uji karakteristik dengan FT-IR, $^1\text{HNMR}$, dan GC-MS.

E. Teknik Pengumpulan Data dan Analisis Data

Pembuatan biodiesel dari minyak ikan dengan menggunakan radiasi gelombang mikro dapat dianalisis sebagai berikut:

1. Waktu, daya dan perbandingan mol antara minyak ikan dengan metanol yang optimum pada pembuatan biodiesel diperoleh melalui proses reaksi transesterifikasi dengan variasi perbandingan mol metanol : minyak ikan sebesar 6:1; 12:1; 18:1; dan 24:1 pada masing-masing daya 300, 400, 500, 650, dan 800 watt, dengan waktu reaksi 10 menit. Pada variasi perbandingan mol metanol dengan minyak ikan dan daya yang optimum, dilakukan variasi waktu radiasi terhadap reaksi transesterifikasi, sebesar 5, 10, 15, 20, dan 25 menit. Kemudian dibuat kurva hubungan antara daya dengan prosentase berat biodiesel dan kurva hubungan antara waktu reaksi dengan konversi biodiesel yang dihasilkan. Perbandingan mol metanol dengan minyak ikan, daya dan waktu reaksi yang optimum akan menghasilkan konversi metil ester termurni.
2. Untuk membuktikan adanya ester (metil ester) pada produk transesterifikasi, dilakukan analisa dengan FT-IR. Adanya ester, dapat dilihat dari serapan khas pada gugus C=O dan C-O.
3. Analisa kemurnian metil ester dilakukan dengan ^1H NMR.
4. Identifikasi senyawa metil ester (biodiesel) menggunakan GC-MS. Berdasarkan hasil kromatogram GC dan fragmen MS dari masing-masing senyawa, suatu senyawa dikatakan mirip dengan standar jika memiliki berat molekul yang sama dan memiliki pola fragmen yang mirip serta harga SI (indeks kemiripan) yang tinggi. Untuk lebih memperkuat dugaan dapat dilihat *base peak* pada senyawa metil ester yang memiliki ciri khas pada $m/z = 74$. Jika kandungan metil ester pada senyawa biodiesel tinggi maka dimungkinkan tingginya konversi trigliserida dalam minyak ikan menjadi metil ester. Sehingga semakin besar kandungan metil ester maka kemurnian biodiesel juga semakin besar.

BAB IV

HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN

A. Esterifikasi Asam Lemak Bebas Minyak Ikan

Proses pembuatan biodiesel dari minyak ikan yang mengandung asam lemak tinggi dilakukan melalui dua tahapan, yaitu tahap esterifikasi dan transesterifikasi. Reaksi esterifikasi dilakukan untuk membentuk ester dari minyak ikan sebelum dilakukan reaksi transesterifikasi untuk pembuatan biodiesel. Dan juga untuk menurunkan bilangan asam yang masih tinggi dari minyak ikan yang dipakai.

Minyak ikan yang digunakan untuk pembuatan biodiesel ini mempunyai bilangan asam sebesar 31,33 mg KOH/g sampel atau setara dengan 4,94 %. Harga tersebut menunjukkan adanya asam lemak bebas yang tinggi dalam minyak ikan. Berdasarkan teori, bilangan asam yang diperbolehkan dalam sistem katalis basa adalah lebih rendah dari 1 % (Garpen, 2004) atau setara dengan 2 mg KOH/g sampel (Berrios, 2007). Bilangan asam yang tinggi harus diturunkan melalui reaksi esterifikasi.

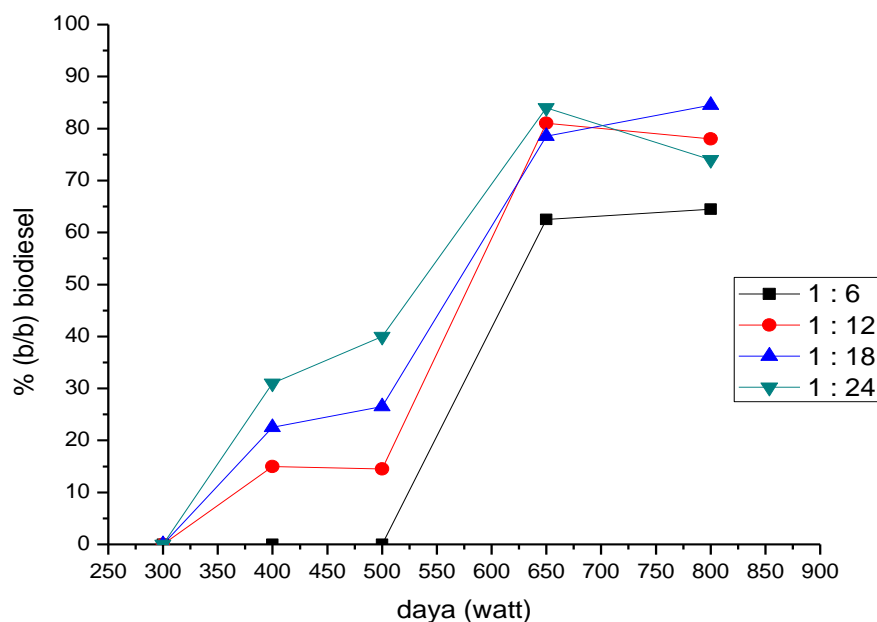
Reaksi esterifikasi minyak ikan dilakukan dengan menambahkan katalis asam (H_2SO_4), dan pereaksi metanol. Penggunaan katalis asam lebih baik daripada basa karena tidak menghasilkan sabun dan dapat meningkatkan produksi biodiesel. Hal tersebut dikarenakan reaksi esterifikasi merupakan reaksi pembentukan suatu ester (Marchetti, 2008). Minyak hasil reaksi esterifikasi kemudian di ukur kembali bilangan asamnya. Dari hasil perhitungan (Lampiran 1) diperoleh bilangan asamnya sebesar 0,62 mg KOH/g sampel. Hal ini menunjukkan asam lemak bebas yang pada awalnya tinggi telah terkonversi menjadi ester, sehingga kandungan asam lemak bebas di dalamnya menjadi lebih rendah dari keadaan semula.

B. Pembuatan Biodiesel dengan Radiasi Gelombang Mikro

Biodiesel dibuat dengan melakukan reaksi transesterifikasi antara minyak hasil esterifikasi dengan pereaksi metanol dan katalis basa NaOH serta

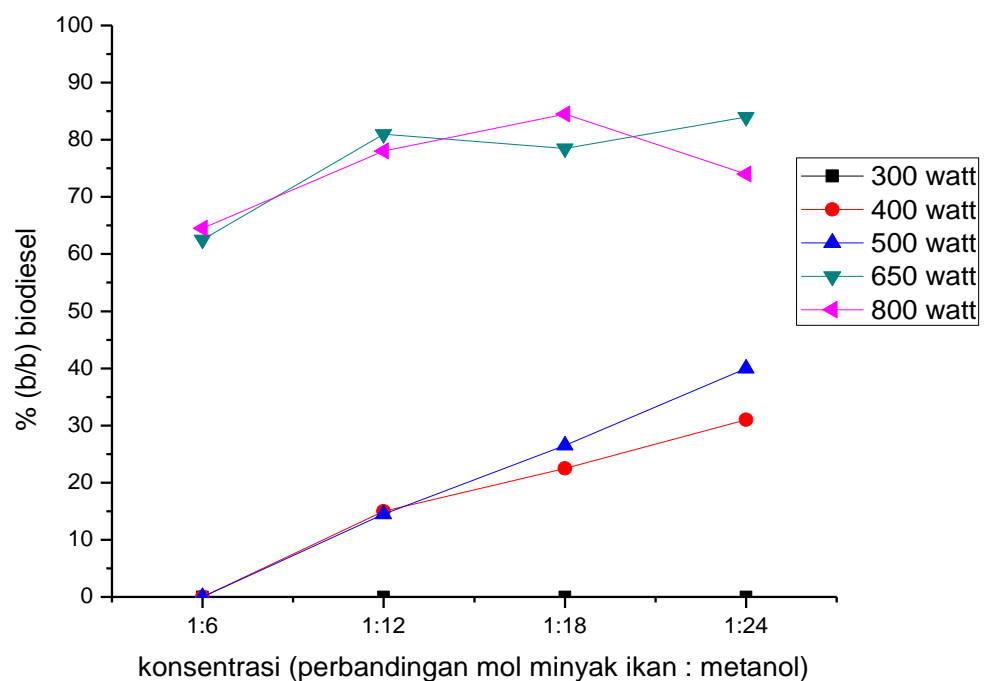
menggunakan radiasi gelombang mikro untuk proses reaksinya. Produk utama yang diharapkan dari reaksi pembuatan biodiesel ini adalah metil ester, sedang hasil sampingnya adalah berupa gliserol dan sabun. Terbentuknya biodiesel ditandai dengan terbentuknya dua lapisan dari hasil reaksi transesterifikasi. Lapisan yang atas adalah biodiesel, yang berwarna kuning atau agak orange dan memiliki viskositas yang lebih rendah dibandingkan dengan minyak ikan yang tanpa perlakuan. Sedangkan lapisan yang bawah adalah gliserol dan sabun yang berwarna coklat dan lebih kental dibandingkan lapisan atas.

Pembuatan biodiesel dilakukan pada variasi perbandingan mol minyak ikan dengan metanol, yaitu 1:6, 1:12, 1:18, dan 1:24. Dan variasi daya pada masing-masing perbandingan mol tersebut sebesar 300, 400, 500, 650, dan 800 watt, dengan lamanya waktu reaksi 10 menit untuk masing-masing variasi. Selanjutnya dari variasi perbandingan mol minyak ikan dengan metanol dan daya tersebut, dipilih hasil yang optimum, kemudian dilakukan variasi waktu radiasi untuk pembuatan biodiesel. Hasil konversi biodiesel pada variasi daya dapat dilihat pada Gambar 8.



Gambar 8. Kurva hubungan antara daya (watt) vs % (b/b) biodiesel pada berbagai variasi konsentrasi

Pada daya 300 watt, biodiesel belum terbentuk. Hal ini dimungkinkan karena daya yang diberikan masih kecil, sehingga belum mampu untuk mereaksikan antara minyak dan metanol dalam waktu 10 menit. Biodiesel mulai terbentuk pada daya 400 watt dan perbandingan mol minyak dengan metanol sebesar 1:12. Berdasarkan Gambar 8 diatas, dapat dilihat bahwa secara umum semakin tinggi daya yang diberikan, maka hasil konversi biodiesel yang dihasilkan semakin meningkat. Sedangkan hasil konversi biodiesel pada variasi perbandingan mol minyak ikan dan metanol dapat dilihat pada Gambar 9.

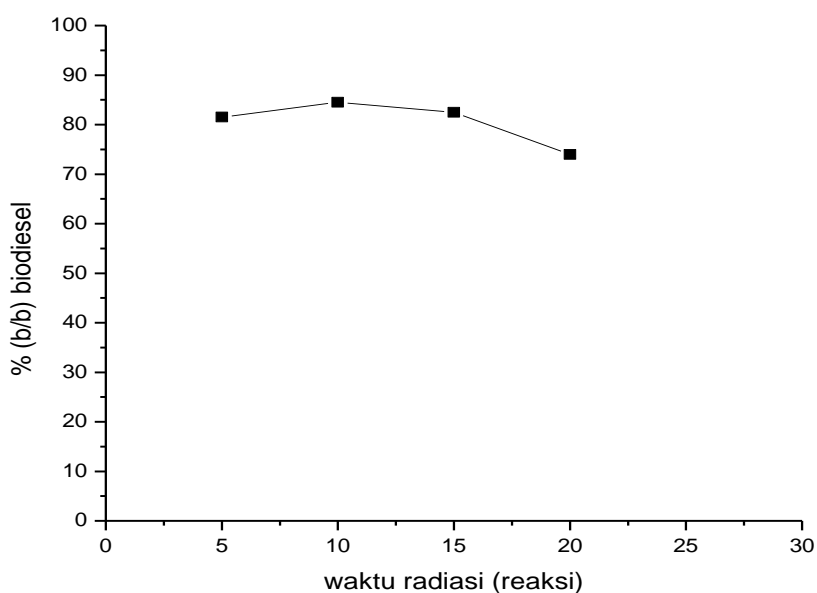


Gambar 9. Kurva hubungan konsentrasi vs % (b/b) biodiesel pada berbagai variasi daya

Pada perbandingan mol minyak ikan dan metanol 1:6, biodiesel belum terbentuk pada daya 300, 400, dan 500 watt, dan mulai terbentuk pada daya 650 watt. Dari Gambar 9 diatas dapat dilihat bahwa secara umum, semakin banyak jumlah metanol yang digunakan dalam reaksi transesterifikasi, maka hasil konversi biodiesel yang diperoleh juga semakin meningkat. Berdasarkan Gambar

8 dan 9, hasil konversi biodiesel yang optimum diperoleh pada perbandingan mol minyak ikan dengan metanol sebesar 1:18, dengan daya sebesar 800 watt.

Dari hasil konversi yang optimum, dilakukan variasi waktu radiasi transesterifikasi, yaitu 5, 10, 15, 20 dan 25 menit. Hubungan antara waktu radiasi transesterifikasi vs % berat biodiesel ditunjukkan oleh Gambar 10.



Gambar 10. Kurva hubungan waktu radiasi vs % biodiesel

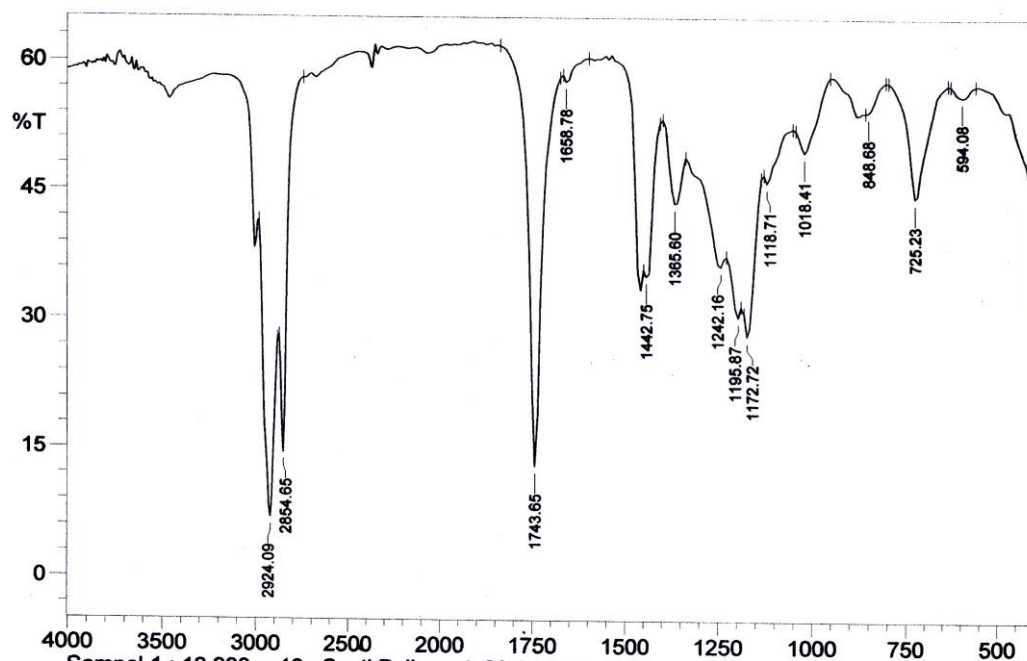
Reaksi transesterifikasi menggunakan radiasi gelombang mikro mampu mempercepat reaksi, yang secara konvensional selama 1-2 jam. Berdasarkan Gambar 10 dapat dilihat bahwa pengaruh waktu sangat tampak pada waktu dibawah 5 menit. Sebelum waktu 5 menit, prosentase biodiesel yang dihasilkan cukup besar dibandingkan pada waktu-waktu setelahnya. Sedangkan pada daerah waktu 5 hingga 20 menit, kemungkinan merupakan daerah optimum, karena setelah mencapai titik tertentu, perolehan prosentase biodiesel menurun kembali. Hasil konversi biodiesel yang optimum diperoleh pada waktu radiasi 10 menit, yaitu sebesar 84,5%. Ketika reaksi dilanjutkan dengan waktu yang lebih lama, maka hasil konversi biodiesel yang diperoleh semakin menurun seiring dengan penambahan waktu radiasi

Pada waktu radiasi 25 menit, biodiesel tidak terbentuk. Percobaan di ulang 2 kali untuk waktu radiasi 25 menit, dan hasil yang diperoleh adalah, produk berwarna coklat tua, agak hitam, dan berbau gosong, serta tidak ada pemisahan larutan seperti halnya hasil yang diperoleh pada waktu radiasi yang lainnya. Hal ini kemungkinan dikarenakan, pada daya 800 watt dengan waktu radiasi 25 menit, reaksi telah bergeser kearah reaktan kembali. Sehingga tidak terbentuk produk, sebab reaksi transesterifikasi merupakan reaksi dapat balik. Dimana setelah mencapai titik optimum, maka reaksi akan bergeser kearah reaktan kembali.

Biodiesel yang terbentuk, selanjutnya dianalisa secara kualitatif dan kuantitatif dengan menggunakan FT-IR, ¹HNMR, dan GC-MS.

C. Analisa Hasil Biodiesel Menggunakan Spektrofotometer FT-IR

Analisa hasil biodiesel dengan Spektrofotometer FT-IR dilakukan untuk membuktikan adanya ester pada produk transesterifikasi. Adanya ester, dapat dilihat dari serapan khas pada gugus C=O dan C-O. Hasil identifikasi dengan Spektrofotometer FT-IR dapat dilihat pada Gambar 11.



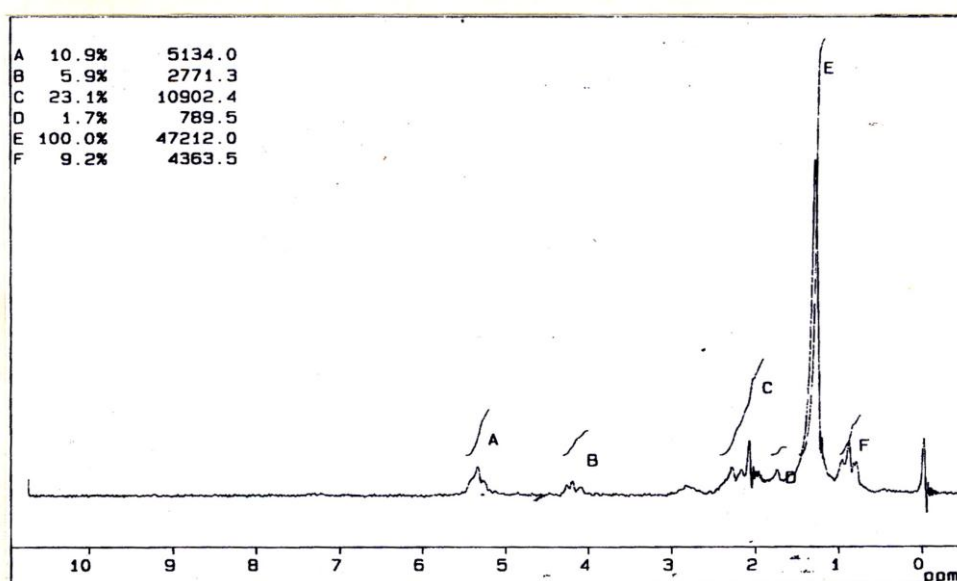
Gambar 11. Spektra FT-IR Biodiesel

Spektra yang dihasilkan menunjukkan adanya serapan kuat pada daerah 1743,65 cm⁻¹ yang merupakan serapan khas untuk gugus karbonil C=O ester.

Adanya ester juga diperkuat oleh serapan tajam pada daerah $1172,72\text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan ikatan C–O ester. Serapan tajam pada daerah $725,23\text{ cm}^{-1}$ merupakan serapan untuk gugus alkena ($-\text{CH}=\text{CH}-$) dari rantai asam lemak tak jenuh. Serapan pada daerah $2924,09\text{ cm}^{-1}$ dan $2854,65\text{ cm}^{-1}$ merupakan serapan untuk gugus C–H dari rantai asam lemak.

D. Analisa Kualitatif Hasil Biodiesel Menggunakan $^1\text{H-NMR}$

Analisa dengan $^1\text{H-NMR}$, bertujuan untuk mengetahui seberapa besar kemurnian biodiesel yang terbentuk dari hasil reaksi transesterifikasi minyak ikan dengan metanol. Spektra minyak ikan yang belum diberikan perlakuan dapat dilihat pada Gambar 12.

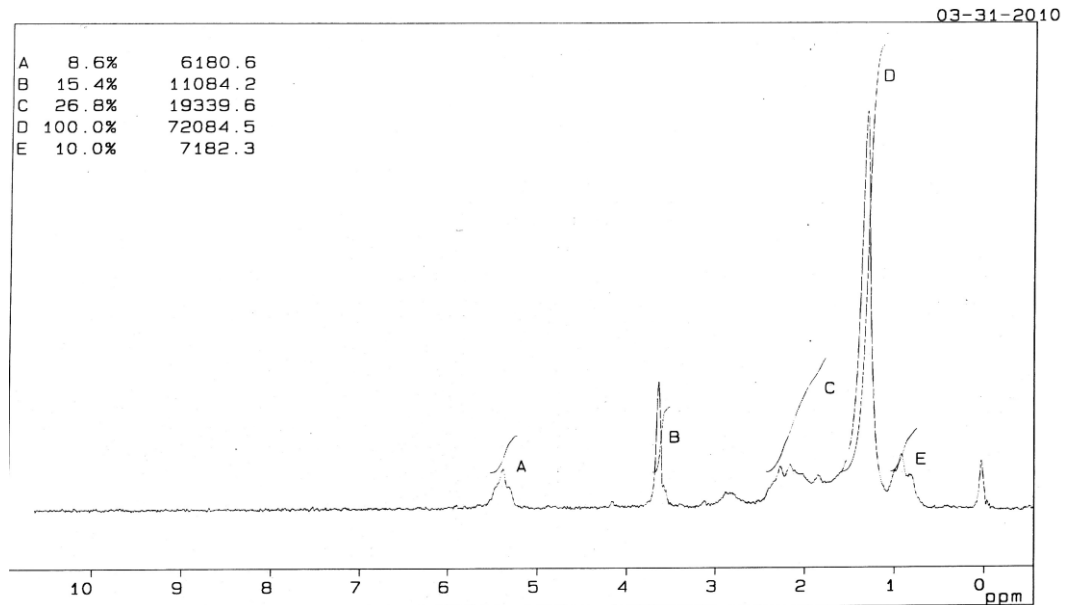


Gambar 12. Spektra $^1\text{H-NMR}$ Minyak ikan

Pada Gambar 12 diatas dapat dilihat adanya proton gugus gliserida yang ditunjukkan pada daerah 4-4,3 ppm. Dimana gliserida ini akan diubah menjadi metil ester melalui reaksi transesterifikasi.

Kemurnian biodiesel dilihat dari besarnya prosentase metil ester yang terbentuk. Analisa dilakukan pada variasi yang menghasilkan biodiesel optimum, yaitu pada kondisi perbandingan mol minyak dengan metanol 1:18, daya 800 watt

dan dalam waktu 10 menit. Spektra pembentukan metil ester dapat dilihat pada Gambar 13.



Gambar 13. Spektra $^1\text{H-NMR}$ Biodiesel Perbandingan mol minyak dan metanol 1:18, Daya 800 watt, Waktu 10 menit

Proton metil ester berada pada daerah 3,7 ppm, dan proton $\alpha\text{-CH}_2$ berada pada daerah 2,3 ppm. Sedangkan proton gugus gliserida ditunjukkan oleh spektra pada daerah 4–4,3 ppm. Pembentukan metil ester yang sempurna akan terjadi bila tidak muncul puncak di sekitar proton gugus gliserida. Berdasarkan spektra $^1\text{HNMR}$ Biodiesel diatas, tidak muncul puncak pada daerah 4–4,3 ppm, yang berarti bahwa tidak muncul proton gugus gliserida pada produk biodiesel tersebut.

Spektra yang muncul pada daerah 5 - 6 ppm merupakan proton di sekitar gugus aldehyd pada rantai panjang asam lemak, posisinya berada paling jauh dengan TMS karena gugus ini tidak terlindungi. Kondisi ini dikarenakan adanya elektron phi yang menyebabkan rapat elektron menjadi kecil sehingga proton ini tidak terlindungi. Pada daerah 1–2 ppm muncul puncak yang lebar dan tinggi, puncak ini terjadi karena proton-proton pada CH_2 asam lemak berada terlalu dekat sehingga geseran kimia juga menjadi terlalu dekat akibatnya puncak-puncak akan bergabung menjadi suatu singlet dimana puncak-puncak tengah suatu multiplet makin tinggi sementara puncak-puncak pinggir akan mengecil. Hal ini disebut juga gejala pemiringan atau *leaning* (Fessenden, 1999).

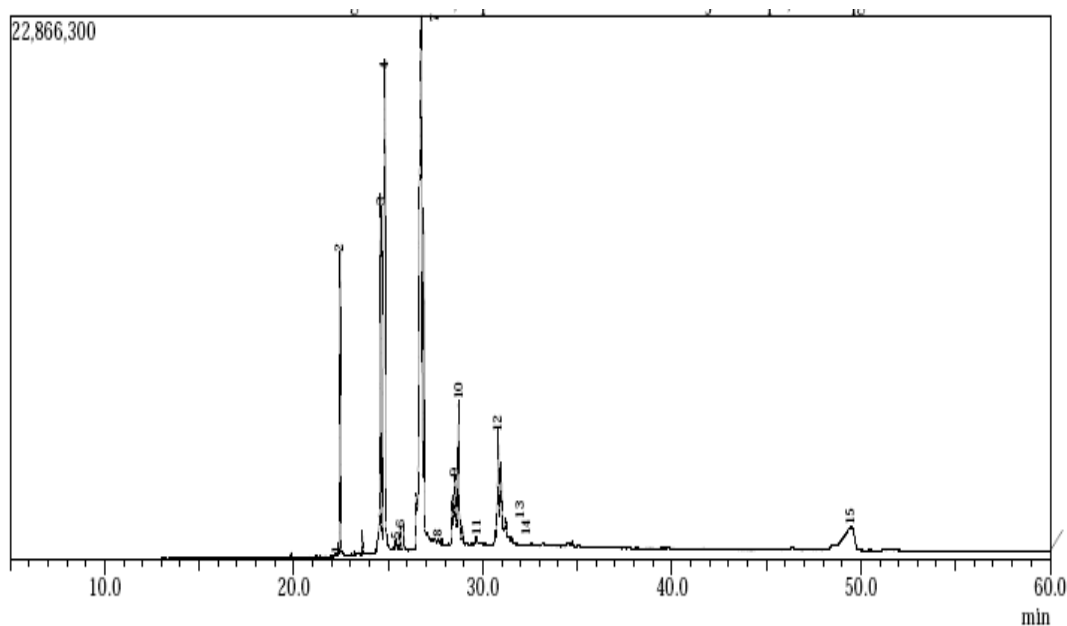
E. Analisa Kuantitatif Hasil Biodiesel Menggunakan $^1\text{HNMR}$

Pembuatan biodiesel dilakukan pada variasi perbandingan mol minyak dengan metanol, yaitu 1:6, 1:12, 1:18, dan 1:24 pada masing-masing variasi daya, yaitu sebesar 300, 400, 500, 650, dan 800 watt, dan reaksi dilakukan selama 10 menit. Dari data, didapatkan hasil yang optimum pada daya 800 watt dengan perbandingan mol minyak ikan dan metanol sebesar 1:18. Kemudian dari variasi yang optimum tadi, dilakukan variasi waktu reaksi transesterifikasi. Dan waktu reaksi yang optimum adalah selama 10 menit.

Berdasarkan hasil dari spektra $^1\text{HNMR}$ pada Gambar 13 diatas, (analisis pada hasil optimum 1:18, 800 watt, waktu 10 menit), ditunjukkan bahwa kandungan metil ester mendekati kemurnian 100%. Perhitungan ditunjukkan pada Lampiran 2.

F. Analisa Hasil Biodiesel Menggunakan GC-MS

Analisa dengan GC-MS dipakai untuk mengetahui jenis senyawa yang terkandung di dalam metil ester dari minyak ikan. Analisis ini menghasilkan puncak-puncak spektra yang masing-masing menunjukkan jenis metil ester yang spesifik. Hasil analisa GC-MS ditunjukkan pada Gambar 14.



Gambar 14. Kromatografi Gas Metil Ester dari Biodiesel pada perbandingan mol minyak dan metanol 1:18, daya 800 watt, waktu 10 menit

Berdasarkan data MS, maka berbagai jenis metil ester yang ada pada biodiesel dapat ditentukan. Analisis senyawa biodiesel dilakukan terhadap puncak-puncak fragmentasi yang dapat diidentifikasi sebagai senyawa biodiesel berdasarkan pada kemiripan dengan senyawa standar. Suatu senyawa dikatakan mirip dengan senyawa standar jika memiliki berat molekul yang sama, pola fragmen yang mirip, dan harga SI (indeks kemiripan) yang tinggi. Spektra massa dari senyawa-senyawa metil ester beserta senyawa standarnya dapat dilihat pada Lampiran 7 – 12. Kandungan metil ester pada biodiesel ditunjukkan pada Tabel 5.

Tabel 5. Jenis Senyawa Metil Ester dalam Biodiesel

No	Nama Senyawa	Puncak ke-	% Senyawa	SI
1	Metil Ester Miristat	2	6,04	97
2	Metil Ester Palmitoleat	3	9,80	96
3	Metil Ester Palmitat	4	18,37	96
4	Metil Ester Oleat	7	41,73	94
5	Metil-7-10-13-eikosatrienoat	9	3,95	91
6	Metil Ester Eikosoat	10	4,80	92

Senyawa utama yang merupakan komponen-komponen utama dari senyawa yang terkandung dalam biodiesel tersebut dilihat dari besarnya prosentase senyawa. Senyawa lain yang dihasilkan dari analisa dengan Kromatografi Gas, kemungkinan merupakan alkyl ester turunan dari masing-masing asam lemaknya. Di dalam biodiesel tersebut juga terdapat metil ester tak jenuh, yaitu metil ester palmitoleat. Adanya metil ester tak jenuh, diperkuat dengan data dari FT-IR dengan serapan gugus fungsi alkena (-CH=CH-) dari rantai asam lemak tak jenuh pada daerah $725,23 \text{ cm}^{-1}$. Kandungan metil ester paling besar pada biodiesel adalah metil ester oleat yang ditunjukkan oleh puncak nomor 7 dengan kandungan senyawa sebesar 41,73%.

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

A. Kesimpulan

Dari hasil penelitian dan pembahasan maka dapat diambil kesimpulan sebagai berikut:

1. Penggunaan radiasi gelombang mikro pada pembuatan biodiesel dari minyak ikan dengan daya yang semakin tinggi mampu meningkatkan hasil konversi biodiesel. Daya yang optimum adalah 800 watt pada perbandingan mol minyak ikan dengan metanol sebesar 1:18.
2. Pembuatan biodiesel dari minyak ikan menggunakan radiasi gelombang mikro dengan waktu radiasi yang semakin lama mampu mempercepat laju reaksi dan meningkatkan konversi biodiesel. Hasil konversi biodiesel yang optimum diperoleh pada waktu radiasi 10 menit.
3. Senyawa yang terdapat dalam biodiesel hasil konversi dari minyak ikan adalah metil ester miristat, metil ester palmitoleat, metil ester palmitat, metil ester oleat, metil ester-7-10-13-eikosatrienoat, dan metil ester eikosoat. Kandungan terbesarnya adalah metil ester oleat yaitu sebesar 41,73%.

B. Saran

Berdasarkan hasil penelitian dari percobaan yang telah dilakukan, penulis memberikan saran bahwa perlu dilakukan penelitian lebih lanjut untuk meminimalisir gliserol yang terbentuk pada reaksi transesterifikasi, sehingga produk biodiesel yang dihasilkan lebih maksimum.

DAFTAR PUSTAKA

- Alloysius H.P, 1999, *Kimia Organik*, Jilid 2, Edisi Ketiga, Erlangga, Jakarta.
Terjemahan : Organic Chemistry, Fessendens, R.J. And Fessendens J.S, 1986.
- Astawan, Made, 2003, *Ikan Air Tawar Kaya Protein dan Vitamin*.
<http://www.senior.co.id/kesehatan/news/senior/gizi/0307/04/gizi.htm>
- Azcan, Nezihe; Aysegul Danisman, 2007, *Microwave assisted transesterification of rapeseed oil*, Department of Chemical Engineering, Anadolu University, Turkey.
- Anonim, *Microwave dan Keistimewaannya*.
- Anonim, *Penggunaan sumber energi alternative untuk menginisiasi dan melakukan reaksi kimia dan proses*.
- Christie W.W, 1982, *Advances in Lipid Methodology-One to Four*, The Oily Press, Dundee, Skotlandia.
- Christie W.W, 1998, *Lipid Analysis, Second revised edition*, Pergamon Press, Oxford.
- Darnoko, Munir Cheriyan, 2000, *Kinetics of Palm Oil Transesterification in a Batch reactor*, Departement of Food Science and Human Nutrition, University of Illinois.
- De Man, John., 1997, *Kimia Makanan Edisi kedua*, Institut Teknologi Bandung Press, Bandung.
- Destianna, Mescha dkk, 2007, *Intensifikasi Proses Produksi Biodiesel*. LKIM, Institut Teknologi Bandung.
- El Mashad, Hamed M; Ruihong Zhang; Roberto J Avena, 2008, *A two step process for biodiesel production from salmon oil*. www.science-direct.com.
- Fessenden and Fessenden, 1991, *Kimia Organik Jilid 2 Edisi ke tiga*, Erlangga, Jakarta.
- Freedman, B., Pride, E.H., and Mounts, t.L., 1984, *Variable Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oil*, JAOCS, 61 (10), 1643-1683.

- Hardjono. A, 2001, *Teknologi Minyak Bumi*, Edisi Pertama, Gajah Mada University Press, Yogyakarta.
- Harjanti, Tri. B.S, 2008, *Pembuatan Biodiesel dari Lemak Babi dengan Pereaksi Metanol dan Katalis Logam Natrium*, Skripsi S1, Jurusan Kimia MIPA, UNS, Surakarta.
- Hendartomo, Tomi, 2006, *Pemanfaatan Minyak dari Tumbuhan untuk Pembuatan Biodiesel*, Yogyakarta.
- Herlina, Netti, et. al., 2002, *Lemak dan Minyak*, Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Sumatra Utara, Medan.
- <http://id.wikipedia.org/wiki/Biodiesel>.
- http://id.wikipedia.org/wiki/Fish_Oil.
- http://id.wikipedia.org/wiki/Gelombang_Mikro.
- Ilgan, O, Dincer, I., Yildiz, M., Alptekin, E., Boz, N., Canakci, M., Akin, A, N, 2007, *Investigation of Biodiesel Production from Canola Oil using Mg-Al Hydrotalcite Catalysts*, Turk J Chem.
- Juliati, Br. et. al., *Ester Asam Lemak*, Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Sumatra Utara, Medan.
- Knothe, G., 2000, *Monitoring a Progressing Transesterification Reaction by Fiber- Optic Near Infrared Spectroscopy with Correlation to ¹H Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 77, 9483, 489–493.
- Laakso, 1998, *Analysis of triacylglycerols : approaching the molecular Composition of natural mixtures*, Pergamon Press, Oxford.
- Mardiah, dkk, *Pengaruh Asam Lemak dan Konsentrasi Katalis Asam Terhadap Karakteristik dan Konversi Biodiesel Pada Transesterifikasi Minyak Mentah Dedak Padi*, Jurusan Teknik Kimia, Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS) Surabaya.
- Padley F.B, Gunstone F.D. and Harwood J.L, 1994, *Occurrence and characteristic of oil and fats. In Lipid Handbook*, p.47-223, London.
- Pranowo, D, 1998, *Pengaruh Waktu Terhadap Hasil Reaksi Transesterifikasi Minyak Kelapa, Minyak Kelapa Sawit dan Minyak Kedelai*, Skripsi, MIPA, UGM.
- Prakoso, Tirto, 2003, *Potensi Biodiesel Indonesia*. Laboratorium Termofluida dan Sistem Utilitas, Departemen Teknik Kimia ITB, Bandung.

- Puspita, Annas Sari, *Kinetika Reaksi Esterifikasi pada Pembuatan Biodiesel dari Minyak Dedak Padi*, Jurusan Teknik Kimia Universitas Diponegoro, Semarang.
- Schuchardt, Ulf; Shercheli, Ricardo & Rogerio Matheus Vargas, 1998, *Transesterification of Vegetable Oils*, Instituto de Quimica, Universidade Estadual de Campinas, Brazil.
- Setiyono, Adi, 2005, *Pembuatan dan Karakterisasi Biodiesel dari Lemak Babi*, Skripsi S1, Jurusan Kimia FMIPA Universitas Sebelas Maret, Surakarta.
- Skoog, D.A., Holler, F.J & Nieman, A.T., 1997, *Principle of Instrumental Analysis, Fifth Edition*, New York, Hancourt Brace & Company.
- Soerawidjaja, Tatang H, 2006, *Fondasi-Fondasi Ilmiah dan Keteknikan dari Teknologi Pembuatan Biodiesel*, Handout Seminar Nasional; Biodiesel Sebagai Energi Alternatif Masa Depan, UGM Yogyakarta.
- Van, Gerpen, J., Shanks, B., Pruszko, R., 2004, *Biodiesel Production Technology*, National Renewable Energy Laboratory, Collorado.
- Welter, J, 2001. *Iodine Value : Text and Compliment by Jeff Welter*, Handmade Journals. [http : // www.journey toforever.com](http://www.journeytoforever.com).
- Wibisono, Ardian, 2007, *Conoco Phillips Produksi Biodiesel dari Lemak Babi*, Jakarta.
- Winarno F.G, 1997, *Kimia Pangan dan Gizi*, Gramedia Pustaka, Jakarta.