

POTENSI MINYAK KEMIRI SUNAN (*Reutealis trisperma*) SEBAGAI SUMBER ENERGI TERBARUKAN

Didik Prasetyoko^{1*}, Nuni Widiarti^{1,2}, Reva Edra Nugraha¹

¹Departemen Kimia, Fakultas Sains, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya, Indonesia

²Departemen Kimia, Fakultas MIPA, Universitas Negeri Semarang, Semarang, Indonesia

*didikp@chem.its.ac.id; didik.prasetyoko@gmail.com (085646162520)

ABSTRAK

Kebutuhan energi dunia semakin meningkat dari tahun ke tahun, dan saat ini banyak peneliti yang mencari energi dari sumber energi terbarukan, termasuk bahan bakar yang berasal dari tumbuhan. Salah satu tumbuhan yang menghasilkan biji yang mengandung minyak adalah kemiri sunan (*Reutealis trisperma*). Tulisan ini mengungkapkan potensi minyak kemiri sunan sebagai sumber energi terbarukan. Minyak kemiri sunan telah digunakan sebagai reaktan dalam sintesis biodiesel melalui reaksi esterifikasi dan transesterifikasi menggunakan H_2SO_4 dan $NaOH$ sebagai katalis homogen dan CaO sebagai katalis heterogen. Minyak kemiri sunan juga berpotensi untuk dikembangkan menjadi *biofuel* (*jet fuel*), minyak pelumas, campuran bahan bakar. Selain *biofuel*, minyak kemiri sunan juga berpotensi digunakan sebagai bahan pengubah minyak nabati (*bio-oil transformer*) dan bahan tambahan biomaterial (*biomaterial additive*).

Kata kunci: kemiri sunan, biodiesel, *biofuel*, pelumas

PENDAHULUAN

Permintaan akan energi meningkat pada tingkat yang substansial, dan saat ini menjadi sumber energi untuk mengurangi bahan bakar. Produk dari pembakaran bahan bakar fosil berkontribusi pada masalah lingkungan seperti sumber daya yang tidak terbarukan; bahan bakar fosil diperkirakan akan habis dalam 50 tahun (Demirbas, 2008). Penelitian pengembangan ke arah sumber bahan bakar alternatif dengan fokus pada produksi bahan bakar dari sumber daya terbarukan, yang ramah lingkungan dan berkelanjutan. Dalam beberapa tahun terakhir, bahan bakar yang terdiri dari mono-alkil ester dari asam lemak rantai panjang yang dikenal sebagai biodiesel telah diidentifikasi sebagai kandidat ideal untuk bahan bakar alternatif.

Kemiri sunan (*Reutealis trisperma*) merupakan salah satu jenis tanaman yang berpotensi sebagai tanaman sumber bahan bakar nabati (biodiesel) selain kelapa sawit dan jarak pagar. Kemiri sunan menghasilkan minyak yang disebut dengan tung oil

atau minyak kayu cina (Barley, 1950). Minyak kemiri sunan berwarna bening kekuningan dengan kandungan asam lemak utama terdiri atas asam palmitat, stearat, oleat, dan linoleat (Holilah dkk, 2015).

Biodiesel adalah campuran dari monoalkil ester dari asam lemak rantai panjang yang diperoleh dari minyak nabati atau lemak hewani melalui reaksi transesterifikasi. Reaksi transesterifikasi trigliserida terutama dengan metanol diubah menjadi metil ester asam lemak atau biodiesel dan gliserol sebagai produk samping (Lam dkk., 2010). Reaksi biasanya dilakukan dengan adanya katalis basa atau asam homogen. Katalis homogen memiliki fase yang sama dengan reaktan sementara katalis heterogen berbeda (Ilgen, 2011).

Tulisan ini merujuk pada beberapa publikasi sebelumnya, khususnya tentang sintesis biodiesel dari minyak kemiri sunan melalui reaksi esterifikasi dan transesterifikasi menggunakan H_2SO_4 dan $NaOH$ sebagai katalis homogen dan CaO sebagai katalis

heterogen. Selain itu, potensi pengembangan minyak kemiri sunan juga diungkapkan.

METODE PENELITIAN

Material

Minyak kemiri Sunan dari PT Kemiri Sunan Drajat (Lamongan, Indonesia). Metanol (Merck, 99%), Asam Sulfat (H_2SO_4 ; Merck 98%) Natrium Hidroksida (NaOH; Merck, 99%), batu kapur dari Bukit Jaddih Madura, Dikloro metana (Merck, 99%), akuades, HCl, HNO_3 65%, $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (Merck, 99%), $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Merck, 99%), NaOH, Na_2CO_3 , n-Heksana, metil heptadekanoat (standar internal untuk GC). Karakterisasi katalis dan biodiesel dilakukan dengan GC-MS Techcomp 7900, XRD Philips Expert, FTIR Shimadzu Instrument Spectrum One 8400S.

Eksperimen

Esrerifikasi Asam lemak dalam minyak kemiri sunan dengan metanol menggunakan katalis H_2SO_4 dengan perbandingan berat metanol:minyak = 1:1 hingga 1:3, jumlah katalis 3%, suhu $65^\circ C$ dan waktu reaksi 2 jam. Reaksi dilakukan pada labu leher tiga yang dilengkapi dengan kondensor refluks dan stirrer magnetik dengan menggunakan penangas minyak. Setelah terbentuk 2 lapisan, campuran dipisahkan dengan corong pisah. Bagian atas terdiri atas metanol dan air, sedangkan bagian bawah mengandung produk esterifikasi yang selanjutnya digunakan untuk reaksi transesterifikasi.

Produk esterifikasi (RTOE), selanjutnya dilakukan transesterifikasi menggunakan metanol untuk menghasilkan biodiesel dengan katalis NaOH sebagai katalis homogen dan CaO sebagai katalis heterogen. Reaksi dilakukan dengan NaOH 1,0% (b/b), perbandingan minyak : methanol = 1:2 dan suhu $65^\circ C$ selama satu jam. Campuran dimasukkan ke dalam labu leher tiga yang dilengkapi dengan kondensor refluks dalam penangas minyak. Setelah reaksi selesai, campuran dimasukkan ke dalam corong pisah hingga terbentuk dua lapisan. Lapisan atas merupakan metil ester dan lapisan bawah gliserol. Gliserol selanjutnya dipisahkan dan metil ester dicuci dengan air panas dan etanol sampai diperoleh larutan yang jernih.

Reaksi transesterifikasi minyak *R. trisperma* (RTOE) dengan methanol dan katalis CaO menjadi biodiesel dilakukan dengan perbandingan molar methanol:minyak 1:1, jumlah katalis 1% (b/b) dari berat minyak, dan waktu reaksi 2 jam pada suhu $60^\circ C$. Campuran diaduk dengan kecepatan 900 rpm. Setelah reaksi selesai, ditambahkan HCl untuk menghentikan

reaksi. Katalis selanjutnya dipisahkan dengan corong pisah hingga terbentuk 3 lapisan yaitu larutan, pelarut organik dan katalis. Lapisan organik merupakan metil ester dan gliserol dicuci dengan diklorometana (10 mL) dan dipisahkan setelah terbentuk 2 lapisan. Lapisan ini terdiri dari metil ester, sedikit metanol, diklorometana, katalis, dan mono-, di- trigliserida. Metanol dan diklorometana dalam metil ester selanjutnya dievaporasi dengan rotary evaporator pada suhu $60^\circ C$ dan metil ester dianalisis dengan GC-MS.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Sintesis Biodiesel dari Minyak Kemiri Sunan dengan Hatalis Homogen dan Heterogen

Minyak kemiri sunan mempunyai nilai asam lemak bebas (ALB) tinggi. Nilai ALB yang tinggi pada kemiri sunan berpengaruh terhadap konversi biodiesel karena terbentuk sabun. Untuk menghindari terbentuknya sabun maka sebelum dilakukan transesterifikasi, minyak kemiri sunan diesterifikasi terlebih dahulu dengan asam kuat (H_2SO_4). Pre-treatment minyak kemiri sunan dengan esterifikasi menggunakan asam sulfat dapat mereduksi asam lemak hingga 93% (Holilah dkk. 2015).

Reaksi transesterifikasi minyak kemiri sunan dengan katalis basa NaOH menghasilkan beberapa metil ester mayor seperti metil palmitat, metil stearat, and metil oleat. Metil ester hasil reaksi transesterifikasi secara keseluruhan disajikan pada Tabel 1.

Reaksi transesterifikasi dipengaruhi oleh beberapa faktor yaitu jumlah katalis, waktu reaksi, perbandingan molar minyak dan metanol, dan suhu reaksi. Reaksi transesterifikasi minyak kemiri sunan dengan katalis NaOH memperoleh hasil maksimal 95% pada jumlah katalis 1%, perbandingan berat metanol:minyak = 1:1, dan suhu reaksi $65^\circ C$.

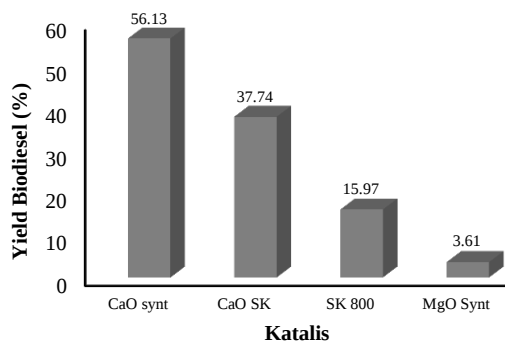
Reaksi transesterifikasi Minyak Kemiri Sunan dengan katalis basa heterogen dilakukan dengan menggunakan CaO dari bahan alam (SK-800), CaO hasil kopresipitasi, CaO Sintetis dan MgO sintetis. Reaksi dilakukan dengan kondisi reaksi sebagai berikut rasio metanol/oil = 1:1, jumlah katalis 1% (b/b), waktu reaksi 2 jam dan suhu reaksi $60^\circ C$ (Suprpto dkk., 2016). Hasil penelitian menunjukkan bahwa CaO aktif pada reaksi transesterifikasi minyak kemiri sunan, namun MgO kurang aktif pada reaksi tersebut. Hasil (*yield*) biodiesel yang diperoleh dari beberapa CaO dan MgO ditunjukkan pada Gambar 1.

Gambar 1 menunjukkan bahwa CaO sintetis mempunyai aktivitas paling besar diantara katalis yang lain. CaO yang dihasilkan dari batu kapur dengan

proses kopresipitasi memberikan hasil biodiesel sebesar 37,74%, sedangkan CaO yang dihasilkan melalui dekomposisi termal hanya menghasilkan biodiesel sebesar 15,97%. Penggunaan katalis heterogen basa pada reaksi transesterifikasi memberikan hasil biodiesel yang lebih rendah dibandingkan dengan katalis basa homogen (NaOH), namun kelebihan dari katalis heterogen (CaO) mudah dipisahkan dari produk reaksi dan dapat digunakan hingga beberapa reaksi.

Tabel 1
Profil metil ester biodiesel dari minyak kemiri sunan (Holilah dkk., 2015)

Komposisi metil ester Biodiesel kemiri sunan	Jumlah (%)
Metil palmitat	22,92
Metil palmitoleat	0,33
Metil stearat	21,95
Metil oleat	30,16
Metil linoleat	13,60
Metil linolenat	1,80
Metil arakidat	0,31
Metil cicosenoat	0,79



Gambar 1. Grafik hasil reaksi transesterifikasi minyak kemiri sunan (Suprpto dkk., 2016)

Pengembangan dan Aplikasi Minyak Kemiri Sunan sebagai Sumber Energi Alternatif

1. Straight vegetable oils (SVO) dan campurannya untuk diesel

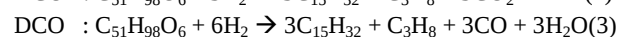
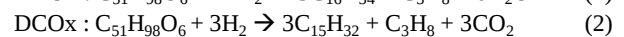
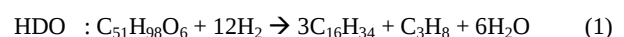
Minyak nabati *non-edible* dan *edible* dapat dikembangkan sebagai bahan bakar pengganti fosil karena sifatnya yang mirip dengan bahan bakar diesel yakni tersusun atas rantai karbon lurus atau disebut juga *straight vegetable oil* (SVO). Namun viskositas yang tinggi serta volatilitas yang rendah dari SVO dibandingkan diesel pada umumnya menyebabkan berbagai permasalahan jika langsung diaplikasikan sebagai bahan bakar diesel. Permasalahan yang ditimbulkan seperti pembakaran tidak sempurna, pembentukan karbon pada tempat pembakaran,

penyumbatan pada injektor dan cincin piston. Viskositas minyak nabati berada pada rentang 30-40 mm²/S pada 38° sedangkan diesel pada rentang 1,3-4,1 mm²/S. Salah satu cara yang dikembangkan untuk menurunkan nilai viskositas adalah dengan melakukan *blending*, yaitu mencampurkan SVO dengan bahan bakar lain yang memiliki viskositas rendah.

Teknik *blending* menggunakan bahan bakar diesel, alkohol dan campuran keduanya telah banyak dikaji oleh peneliti. *Blending* SVO menggunakan diesel dan alkohol akan menurunkan emisi NO_x, sedangkan *blending* menggunakan campuran antara diesel dan alkohol akan meningkatkan emisi. *Blending* SVO dengan alkohol juga menurunkan emisi CO jika dibandingkan SVO secara langsung. Emisi HC pada *binary blends* akan semakin meningkat seiring dengan meningkatnya fraksi SVO. Nilai emisi ini lebih tinggi jika dibandingkan dengan bahan bakar diesel tetapi lebih rendah jika dibandingkan dengan SVO. Emisi pembentukan asap pada SVO lebih tinggi jika dibandingkan dengan bahan bakar diesel. Pada *binary blends*, menurunnya fraksi SVO akan menurunkan emisi asap. Pada penelitian lain disebutkan bahwa *ternary blends* memberikan emisi asap yang lebih rendah dibandingkan diesel (Sharzali dkk., 2018).

2. Jet biofuel

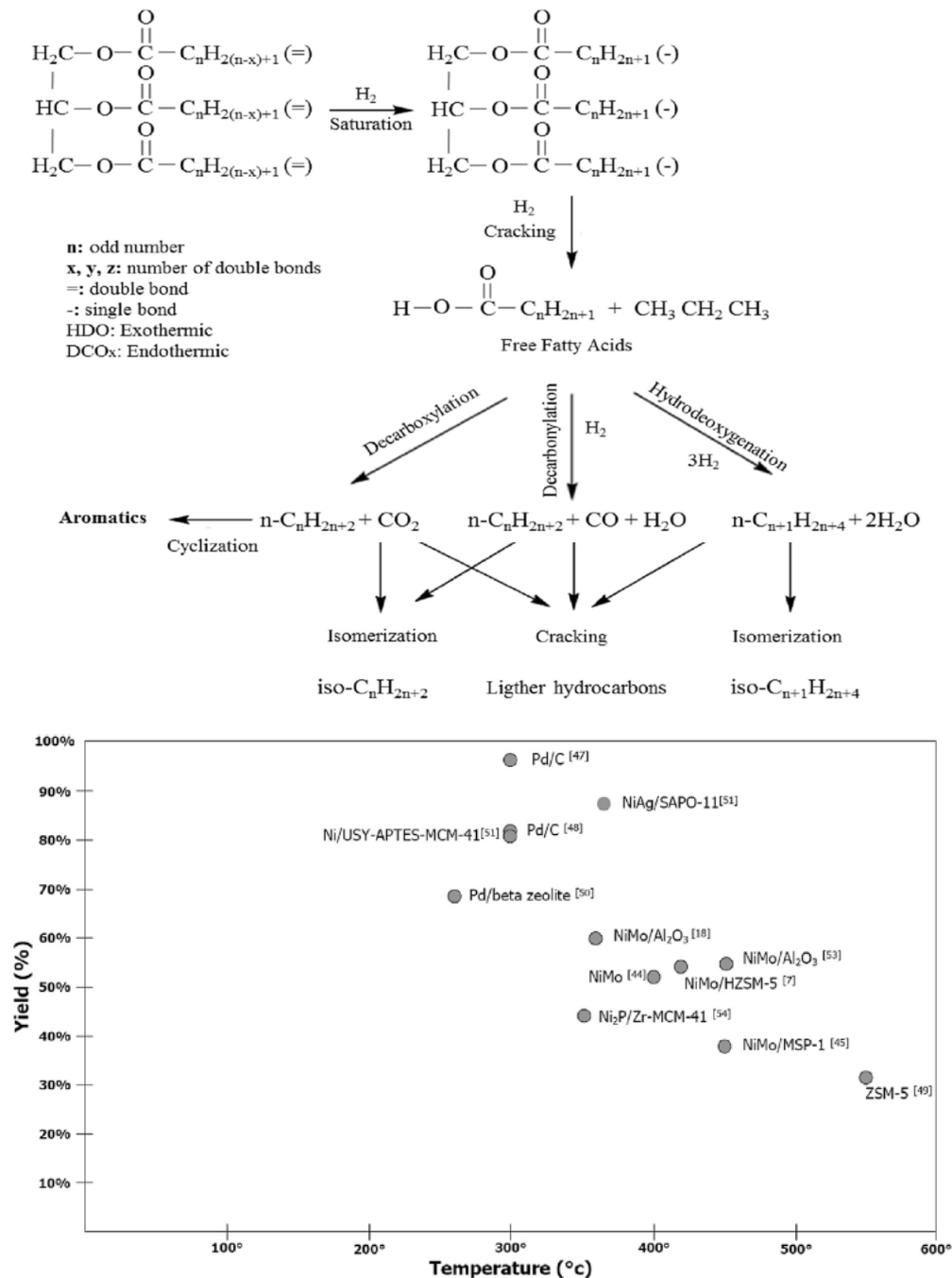
Metode lain yang dapat digunakan untuk menghasilkan energi terbarukan dari minyak nabati adalah *hidroprocessing* yang melibatkan reaksi dekarboksilasi dan dekarbonilasi. Temperatur reaksi dan keasaman katalis menjadi faktor utama yang perlu dipertimbangkan agar diperoleh *jetfuel* sebagai produk akhirnya. Ketika hidrogen ditambahkan ke dalam trigliserida (*hydrotreatment*) terdapat tiga reaksi yang dapat terjadi secara bersamaan yaitu hidrodoksigenasi, dekarboksilasi dan dekarbonilasi. Sebagai contoh adalah reaksi yang terjadi di bawah ini (Gambar 2). Secara umum produk yang dihasilkan pada reaksi tersebut adalah cairan organik, air dan gas (H₂, H₂S, CO, CO₂, C₃H₈, CH₄, dan hidrokarbon lainnya) (Vasquez dkk, 2017).



Faktor-faktor yang mempengaruhi proses dan produk yang dihasilkan adalah kondisi reaksi, tipe katalis yang digunakan serta pemilihan *feedstock*/bahan baku. Katalis berbasis logam sulfida (NiMoS₂, CoMoS₂ dan NiWS₂), logam tunggal, zeolit dan katalis bifungsional telah banyak digunakan pada reaksi produksi *jetfuel*. Eller dkk menggunakan minyak kelapa dan katalis NiMo/Al₂O₃ menghasilkan 60% *biofuel* pada 360°C dan 40 bar. Pada penelitian Verma dkk,

menggunakan katalis NiMo/SAPO-11 dan NiW/SAPO-11 menunjukkan bahwa pada temperatur yang tinggi, sifat keasaman katalis bersifat lebih selektif pada produksi kerosen dibanding aktivitas *hydrocracking*. Reaksi isomerisasi juga terjadi dan menghasilkan biofuel dengan kualitas yang tinggi. Pada minyak Macauba, temperatur yang tinggi diperlukan pada

reaksi agar reaksi selektif pada pembentukan biofuel. Kondisi optimum diperoleh pada tekanan hidrogen 19 Bar dengan menggunakan katalis logam (Chu dkk., 2017). Sousa dkk. (2016) menggunakan minyak sawit kernel dan diperoleh kondisi optimum reaksi pada 300°C dan 10 dengan katalis Pd/C.



Gambar 2. Jalur reaksi dan hasil dari *jet fuel* pada beberapa reaksi (Vasquez dkk., 2017)

3. Minyak trafo (transformator)

Minyak transformator adalah minyak yang stabil pada suhu tinggi dan memiliki sifat insulator listrik yang sangat baik. Minyak ini digunakan dalam transformator yang diisi minyak, kapasitor tegangan tinggi, lampu fluoresen, dan beberapa jenis *switch*

tegangan tinggi dan pemutus sirkuit. Minyak transformator biasanya dibuat dari minyak mineral yang dapat menghasilkan racun karena ketidakstabilan oksidatif. Selain itu tumpahan dan kebocoran dari minyak mineral dapat menjadi ancaman serius bagi lingkungan sehingga digunakan minyak silikon yang

memiliki sifat lebih baik, tetapi harganya sangat mahal dan bersifat non-biodegradable. Di sisi lain, minyak nabati bersifat *biodegradable*, ramah lingkungan, murah, ketersediaan yang tinggi serta aman digunakan sebagai alternatif pembuatan minyak transformer (Rafiq dkk., 2015).

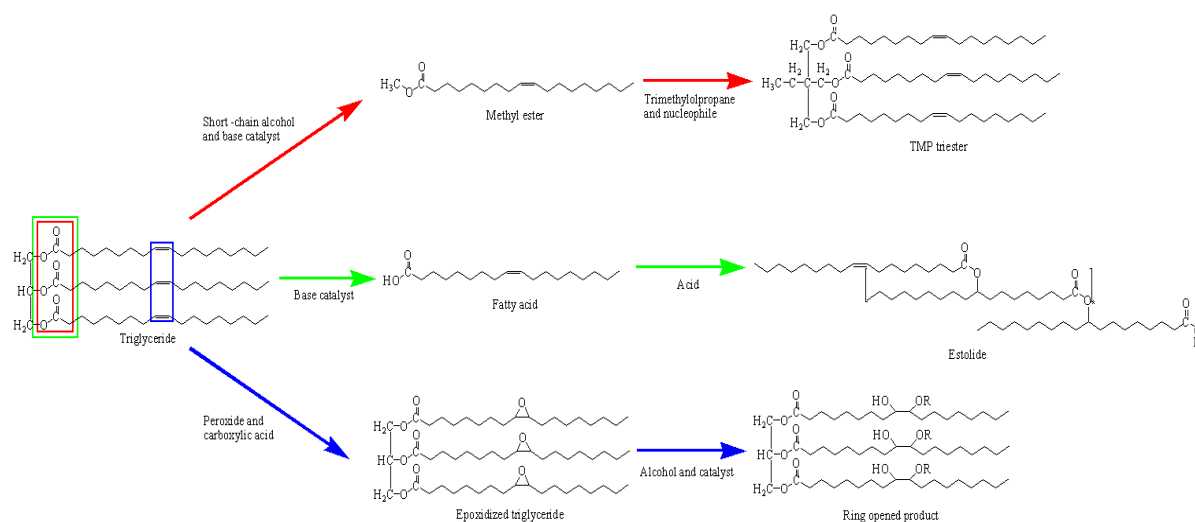
4. Bio-lubricant

Pelumas yang berasal dari petroleum (*petroleum based lubricants*) merupakan pelumas yang umum digunakan oleh masyarakat di dunia. Penggunaan pelumas ini menimbulkan banyak aspek pencemaran terhadap lingkungan seperti adanya polusi udara, kontaminasi pada tanah dan lain sebagainya sehingga dikembangkan *bio-lubricants* yang berasal dari minyak nabati dan bersifat ramah lingkungan. Minyak nabati yang ada saat ini tidak dapat langsung digunakan sebagai pelumas karena performanya rendah pada temperatur rendah, stabilitas oksidatif dan termal yang rendah. Beberapa metode yang digunakan untuk mengatasi permasalahan tersebut adalah modifikasi genetik dengan penambahan antioksidan, modifier

viskositas, emulsifikasi minyak nabati dan modifikasi kimia. Modifikasi kimia dilakukan dengan melibatkan ikatan pada gugus fungsional asil (C=O) dan alkoksi (O-R) serta ikatan rangkap yang terdapat pada minyak nabati.

Tahapan yang dilakukan pada pembuatan *bio-lubricants* adalah reaksi esterifikasi menggunakan metanol (suasana basa) untuk menghasilkan FAME. Selanjutnya FAME direaksikan dengan alkohol pada suasana asam/basa untuk menghasilkan triester. Reagen yang umum digunakan untuk sintesis *bio-lubricants* adalah trimetil propana (TMP). Pembentukan epoksida dan estolid meningkatkan kualitas dari *lubricants* dengan meningkatkan stabilitas oksidatif, menurunkan titik nyala dan viskositas (Josiah dkk., 2016).

Minyak jatropa, canola, sawit, castor dan bunga matahari menghasilkan *yield* yang tinggi (>85%) dengan menggunakan katalis berbasis metoksida (Na, Ca). Reaksi pada range temperatur 110-170°C dengan menggunakan TMP dapat menurunkan viskositas hingga mencapai 80% (Singh dkk., 2017).



Gambar 3. Mekanisme reaksi pembuatan lubricants (Josiah dkk., 2016)

SIMPULAN

Berdasarkan analisis dan pembahasan maka dapat diambil kesimpulan bahwa minyak kemiri sunan dapat digunakan untuk produksi biodiesel dan berpotensi untuk dapat dikembangkan menjadi menjadi bahan bakar jet, minyak trafo dan bahan pelumas.

UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terima kasih kepada Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Kemenristekdikti, dan PT. Agrindo yang telah memberikan dana dan fasilitas untuk penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- Barley, A. (1950). *Industrial Oil and Fat Product Inter Scholates*. New York: Pub.Ins.
- Chu, P., Vanderghem, H., MacLean, B., & Saville. (2017). Process modeling of hydro-deoxygenation to produce renewable jet fuel and other hydrocarbon fuels. *Fuel*, 196, 298-305.
- Dermibas, A. (2008). Comparison of transesterification methods for production of biodiesel from vegetable oils and fats. *Energy Convers. Manag.*, 49, 125-130.
- Holihah, Prasetyoko, D., Oetami, T., Santosa, E., Zein, Y., Bahruji, H., . . . Juwari. (2015). The potential of Reutealis trisperma seed as a new non-edible source

- for biodiesel production. *Biomass Conv. Bioref.*, DOI: 10.1007/s13399-014-0150-6.
- Ilgen, O. (2011). Dolomite as a heterogeneous catalyst for transesterification of canola oil. *Fuel Processing Technology*, 92 (3), 452-455.
- Josiah, M., & Quan (Sophia), H. (2016). Development of biolubricants from vegetable oils via chemical modification. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 36, 1-12.
- Lam, M.K, Lee, K.T, & Mohamed, A.R. (2010). Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review. *Biotechnology Advances*, 28, 500-518.
- Rafiq, M., Lv, Y., Zhou, Y., Ma, K., Wang, W., Li, C., & Wang, Q. (2015). Use of vegetable oils as transformer oils-a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 52, 308-324.
- Sharzali, C., Idroas, M., Hamid, M., & Zainal, Z. (2018). Performance and emissions of straight vegetable oils and its blends as a fuel in diesel engine: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82, 808-823.
- Singh, Y., Farooq, A., Raza, A., Mahmood, M., & Jain, S. (2017). Sustainability of a non-edible vegetable oil based bio-lubricant for automotive applications: A review. *Process Safety and Environmental Protection*, 111, 701-713.
- Sousa, De, F., Cardoso, C., & Pasa, V. (2016). Producing hydrocarbons for green diesel and jet fuel formulation from palm kernel fat over Pd/C. *Fuel Process. Technol.*, 143, 35-42.
- Suprpto, Fauziah, T., Sangi, M., Oetami, T., Qoniah, I., & Prasetyoko, D. (2016). Calcium Oxide from Limestone as Solid Base Catalyst in Transesterification of Reutealis trisperma Oil. *Indones. J. Chem.*, vol.16 (2), 208-213.
- Vasquez, M., Silva, E., & Castillo, E. (2017). Hydrotreatment of vegetable oils: A review of the technologies and its developments for jet biofuel production. *Biomass and Bioenergy*, 105, 197-206.