



TESIS - TK185401

**PEMBUATAN BODIESEL DAN *TRIACETIN* (ADITIF BODIESEL) DARI MINYAK KELAPA SAWIT DENGAN METODE *ULTRASOUND-ASSISTED INTERESTERIFICATION* DAN *MICROWAVE-ASSISTED INTERESTERIFICATION***

**ANSORI  
02211850010004**

**DOSEN PEMBIMBING  
Prof. Dr. Ir. Mahfud, DEA**

**Departemen Teknik Kimia  
Fakultas Teknologi Industri dan Rekayasa Sistem  
Institut Teknologi Sepuluh Nopember  
2020**



TESIS - TK185401

**PEMBUATAN BODIESEL DAN *TRIACETIN* (ADITIF BODIESEL) DARI MINYAK KELAPA SAWIT DENGAN METODE *ULTRASOUND-ASSISTED INTERESTERIFICATION* DAN *MICROWAVE-ASSISTED INTERESTERIFICATION***

**ANSORI**  
02211850010004

**DOSEN PEMBIMBING**  
Prof. Dr. Ir. Mahfud, DEA

**PROGRAM MAGISTER  
BIDANG KEAHLIAN TEKNOLOGI PROSES  
DEPARTEMEN TEKNIK KIMIA  
FAKULTAS TEKNOLOGI INDUSTRI DAN REKAYASA SISTEM  
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER  
2020**

# LEMBAR PENGESAHAN TESIS

Tesis disusun untuk memenuhi salah satu syarat memperoleh gelar

**Magister Teknik (M.T.)**

Di

**Institut Teknologi Sepuluh Nopember**

Oleh:

**ANSORI**

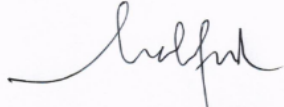
**NRP: 02211850010004**

Tanggal Ujian: 4 Agustus 2020  
Periode Wisuda: September 2020

Disetujui Oleh:

**Pembimbing:**

1. Prof. Dr. Ir. Mahfud, DEA.  
NIP: 1961 08 02 1986 01 1001



.....

**Penguji**

1. Dr. Lailatul Qadariah, S.T., M.T.  
NIP: 1975 03 06 2002 12 2002
2. Firman Kurniawansyah, S.T., M.Eng.Sc., Ph.D  
NIP: 1977 05 29 2003 12 1002
3. Dr. Ir. Sri Rachmania Juliastuti, M.Eng.  
NIP: 1959 07 30 1986 03 2001



.....

:



.....



Kepala Departemen Teknik Kimia  
Fakultas Teknologi Industri dan Rekayasa Sistem

  
**Dr. Widiyastuti, S.T., M.T.**  
NIP: 1975 03 06 2002 12 2002



## KATA PENGANTAR

Puji syukur penulis panjatkan kehadirat Allah SWT karena atas rahmat dan hidayah-Nya sehingga dapat menyelesaikan laporan akhir Tesis dengan judul:

**PEMBUATAN BIODIESEL DAN *TRIACETIN* (ADITIF BIODIESEL)  
DARI MINYAK KELAPA SAWIT DENGAN METODE *ULTRASOUND-  
ASSISTED INTERESTERIFICATION* DAN *MICROWAVE-ASSISTED  
INTERESTERIFICATION***

Pada kesempatan ini, penulis ingin mengucapkan terima kasih atas segala bantuannya dalam penyelesaian laporan akhir Tesis ini kepada :

1. Keluarga besar penulis atas dukungan, doa, motivasi, dan sayang serta nasihatnya sehingga memberikan semangat kepada penulis dalam menyelesaikan laporan ini.
2. Bapak Prof. Dr. Ir. Mahfud, DEA selaku Dosen Pembimbing dan juga Kepala Laboratorium Proses Reaksi Kimia dan Konversi Biomassa, Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri dan Rekayasa Sistem, Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
3. Ibu Dr. Widiyastuti, S.T., M.T., selaku Ketua Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri dan Rekayasa Sistem, Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
4. Bapak Prof. Dr. Ir. Arief Widjaja, M.Eng selaku Ketua Program Studi Pascasarjana Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri dan Rekayasa Sistem, Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
5. Ibu Dr. Lailatul Qadariah, ST., M.T., Ibu Dr. Ir. Sri Rachmania Juliastuti, M.Eng., dan bapak Firman Kurniawansyah, ST. M.Eng.SC. PhD., selaku Dosen Penguji yang telah banyak memberikan saran kepada penulis dalam penyempurnaan laporan tesis ini.
6. Bapak dan Ibu Dosen pengajar serta seluruh karyawan Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri dan Rekayasa Sistem, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, yang telah memberikan ilmunya dan membantu penulis.

7. Rekan-rekan pascasarjana Departemen Teknik Kimia, dan strata 1 (S-1) Laboratorium Proses Reaksi Kimia dan Konversi Biomassa, Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri dan Rekayasa Sistem, Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
8. Keluarga besar Institut Teknologi Sepuluh Nopember serta semua pihak lain yang terlibat dalam penyusunan laporan Tesis ini hingga selesai, yang tidak bisa penulis sebutkan satu per satu.

Penulis merasa masih terdapat banyak kekurangan dalam naskah laporan akhir Tesis ini, oleh karena itu penulis mengharapkan saran dan kritik untuk kesempurnaan laporan akhir Tesis ini.

Surabaya, 27 Juli 2020



Ansori

**PEMBUATAN BIODIESEL DAN TRIACETIN (ADITIF BIODIESEL)  
DARI MINYAK KELAPA SAWIT DENGAN METODE ULTRASOUND-  
ASSISTED INTERESTERIFICATION DAN MICROWAVE-ASSISTED  
INTERESTERIFICATION**

**Nama** : Ansori  
**NRP** : 02211850010004  
**Dosen Pembimbing** : Prof. Dr. Ir. Mahfud, DEA.

**ABSTRAK**

Biodiesel dapat diproduksi melalui proses interesterifikasi dengan mereaksikan minyak kelapa sawit dengan metil asetat menggunakan katalis kalium metoksida serta penggunaan *ultrasound* dan *microwave* untuk meningkatkan *yield* dan mempercepat laju reaksi. Reaksi interesterifikasi ini akan menghasilkan biodiesel dan *triacetin* sebagai hasil samping yang lebih memiliki nilai ekonomis sehingga tidak diperlukan proses pemisahan produk samping. Penelitian ini bertujuan untuk membandingkan penggunaan metode *ultrasound assisted interesterification* (UAI) dan metode *microwave assisted interesterification* (MAI) terhadap *yield* biodiesel, mengetahui pengaruh faktor-faktor yang meliputi rasio molar antara metil asetat terhadap minyak, konsentrasi katalis, temperatur, dan waktu dalam mempengaruhi *yield* dan kualitas biodiesel, melakukan optimasi dari faktor tersebut serta mempelajari kinetika reaksinya. Secara umum penelitian ini diawali dengan menyiapkan bahan baku, melakukan proses interesterifikasi minyak kelapa sawit menggunakan bantuan *ultrasound* atau *microwave*, lalu dilanjutkan proses pencucian dan diakhiri dengan menganalisis produk. Hasil yang diperoleh mengindikasikan bahwa proses UAI dan MAI memiliki potensi untuk dapat dikembangkan sebagai alternatif dalam memproduksi biodiesel. Dimana semakin tinggi rasio molar yang digunakan maka *yield* yang didapatkan meningkat. Sebaliknya, semakin banyak konsentrasi katalis yang digunakan maka *yield* yang dihasilkan menurun, kecuali pada kisaran 0,5% - 1% (w/w). Peningkatan temperatur reaksi juga dapat meningkatkan *yield* yang diperoleh, kecuali pada kisaran suhu 55<sup>0</sup>C–65<sup>0</sup>C. Sedangkan untuk waktu reaksi, 5 menit pertama menghasilkan kenaikan *yield* yang tertinggi. Pada metode *ultrasound*, diperoleh *yield* yang optimal pada rasio molar 15:1 dengan konsentrasi katalis 1% pada suhu 55<sup>0</sup>C selama waktu reaksi 5 menit sebesar 81,26%. Sedangkan untuk metode *microwave*, *yield* tertinggi diperoleh pada rasio molar 12:1 dengan konsentrasi 1% pada suhu 50<sup>0</sup>C selama waktu reaksi 10 menit sebesar 83,29%. Selanjutnya untuk kondisi operasi optimal dengan menggunakan UAI dan *Box-Behnken design* (BBD) adalah rasio molar metil asetat terhadap minyak 18,74:1, konsentrasi katalis 1,24%, temperatur 57,84<sup>0</sup>C, dan waktu interesterifikasi 12,69 menit diperoleh *yield* biodiesel sebesar 98,64%. Selain itu, model kinetika menggunakan orde dua dengan memplot konversi vs waktu dan didapatkan energi aktivasi sebesar 50,5034 kJ/mol untuk metode *ultrasound*. Sedangkan senyawa metil ester yang terkandung dalam biodiesel terutama metil palmitat dan metil oleat.

**Kata kunci:** biodiesel; interesterifikasi; *microwave-assisted interesterification*; *triacetin*; *ultrasound-assisted interesterification*.

*(Halaman ini sengaja dikosongkan)*



**PRODUCTION OF BIODIESEL AND TRIACETIN (BIODIESEL  
ADDITIVE) FROM PALM OIL USING ULTRASOUND-ASSISTED  
INTERESTERIFICATION AND MICROWAVE-ASSISTED  
INTERESTERIFICATION METHODS**

**Name** : Ansori  
**NRP** : 02211850010004  
**Supervisor** : Prof. Dr. Ir. Mahfud, DEA.

**ABSTRACT**

Biodiesel can be produced through an interesterification process by reacting palm oil with methyl acetate and a potassium methoxide catalyst using ultrasound and microwave to increase yields and accelerate the reaction rate. This interesterification reaction will produce biodiesel and triacetin as a byproduct that has more economical value so that no side product separation process is needed. This study aims to compare the use of the ultrasound-assisted interesterification (UAI) method and the microwave-assisted interesterification (MAI) method to biodiesel yields, determine the effect of factors including the molar ratio between methyl acetate to oil, catalyst concentration, temperature, and time in influencing yield and the quality of biodiesel, optimize these factors and study the kinetics of the reaction. In general, this research begins by preparing raw materials, carrying out the process of interesterification of palm oil using ultrasound or microwave, then proceed with the washing process, and ends with analyzing the product. The results obtained indicate that the UAI and MAI processes have the potential to be developed as alternatives in producing biodiesel. Where the higher the molar ratio used, the yield obtained increases. Conversely the more concentration of catalyst used, the yield decreases, except in the range of 0.5% - 1% (w/w). Increasing the reaction temperature can also increase the yield obtained, except in the temperature range of 55<sup>0</sup>C–65<sup>0</sup>C. As for the reaction time, the first 5 minutes resulted in the highest increase in yield. In the ultrasound method, an optimal yield is obtained at a molar ratio of 15:1 with a catalyst concentration of 1% at 55<sup>0</sup>C during a 5 minute reaction time of 81.26%. As for the microwave method, the highest yield was obtained at a molar ratio of 12:1 with a concentration of 1% at 50<sup>0</sup>C during a 10 minute reaction time of 83.29%. Furthermore, for optimal operating conditions using UAI and Box-Behnken design (BBD) is the molar ratio of methyl acetate to oil 18.74:1, catalyst concentration 1.24%, temperature 57.84<sup>0</sup>C, and interesterification time 12.69 minutes, obtained biodiesel yield amounted to 98.64%. In addition, the kinetics model uses second-order by plotting conversion vs. Time, and the activation energy of 50.5034 kJ/mol is obtained for the ultrasound method. While the methyl ester compounds contained in biodiesel are mainly methyl palmitate and methyl oleate.

**Keywords:** biodiesel; interesterification; microwave-assisted interesterification; triacetin; ultrasound-assisted interesterification.

*(Halaman ini sengaja dikosongkan)*

## DAFTAR ISI

<b>COVER</b>	
<b>LEMBAR PENGESAHAN</b> .....	i
<b>KATA PENGANTAR</b> .....	iii
<b>ABSTRAK</b> .....	v
<b>ABSTRACT</b> .....	vii
<b>DAFTAR ISI</b> .....	ix
<b>DAFTAR GAMBAR</b> .....	xiii
<b>DAFTAR TABEL</b> .....	xv
<b>BAB 1 PENDAHULUAN</b> .....	<b>1</b>
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Rumusan Masalah.....	6
1.3 Batasan Masalah .....	6
1.4 Tujuan Penelitian .....	6
1.5 Manfaat Penelitian .....	7
<b>BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA DAN DASAR TEORI</b> .....	<b>9</b>
2.1 Kelapa Sawit.....	9
2.2 Minyak Kelapa Sawit.....	11
2.3 Biodiesel.....	13
2.4 Pembuatan Biodiesel Secara Umum.....	19
2.5 Pembuatan Biodiesel dengan Interesterifikasi.....	20
2.6 <i>Ultrasound-Assisted Interesterification</i> .....	23
2.6.1 Mekanisme Pemanasan oleh Gelombang Ultrasonik .....	23
2.7 <i>Microwave- Assisted Interesterification</i> .....	24
2.7.1 Mekanisme Pemanasan oleh Gelombang Mikro ( <i>Microwave</i> ).....	25
2.8 <i>Triacetin</i> .....	26
2.9 Katalis .....	27
2.9.1 Katalis Homogen .....	28
2.9.2 Katalis Heterogen .....	28
2.9.3 Kalium Metoksida (CH <sub>3</sub> OK).....	29
2.10 Metil Asetat .....	30

2.11	Optimasi dengan RSM ( <i>Response Surface Methodology</i> ) .....	31
2.12	Kinetika Reaksi pada Proses Interesterifikasi .....	32
2.13	Konsumsi Listrik dan Emisi CO <sub>2</sub> pada Pembuatan Biodiesel.....	35
2.14	Penelitian-Penelitian Sebelumnya .....	36
<b>BAB 3</b>	<b>METODOLOGI PENELITIAN .....</b>	<b>39</b>
3.1	Rancangan Penelitian.....	39
3.2	Bahan dan Alat .....	39
3.2.1	Bahan yang digunakan.....	39
3.2.2	Deskripsi Peralatan Penelitian .....	40
3.2.2.1	Peralatan untuk Metode <i>Ultrasound-Assisted</i> <i>Interesterification</i> .....	40
3.2.2.2	Peralatan untuk Metode <i>Microwave-Assisted</i> <i>Interesterification</i> .....	41
3.3	Prosedur Penelitian .....	43
3.3.1	Metode <i>Ultrasound-Assisted Interesterification</i> .....	43
3.3.2	Metode <i>Microwave-Assisted Interesterification</i> .....	45
3.4	Kondisi Operasi .....	47
3.5	Variabel Penelitian .....	47
3.6	Tahap Analisa Produk.....	47
3.7	Pemodelan Matematika.....	48
<b>BAB 4</b>	<b>HASIL DAN PEMBAHASAN.....</b>	<b>49</b>
4.1	<i>Microwave-Assisted Esterification</i> .....	50
4.2	Parameter yang Berpengaruh pada Proses Interesterifikasi Minyak Kelapa Sawit menjadi Biodiesel.....	56
4.2.1	<i>Ultrasound-Assisted Interesterification (UAI)</i> .....	57
4.2.1.1	Profil suhu dalam proses interesterifikasi menggunakan gelombang ultrasonik ( <i>ultrasound</i> ).....	57
4.2.1.2	Pengaruh Rasio Mol Metil Asetat dan Minyak terhadap <i>Yield</i> .....	58
4.2.1.3	Pengaruh Konsentrasi Katalis terhadap <i>Yield</i> .....	60
4.2.1.4	Pengaruh Temperatur terhadap <i>Yield</i> .....	63
4.2.1.5	Pengaruh Waktu Interesterifikasi terhadap <i>Yield</i> .....	65

4.2.2 <i>Microwave-Assisted Interesterification</i> (MAI) .....	67
4.2.2.1 Pengaruh Volume Metanol terhadap <i>Yield</i> .....	67
4.2.2.2 Pengaruh Rasio Mol Metil Asetat dan Minyak terhadap <i>Yield</i> .....	69
4.2.2.3 Pengaruh Konsentrasi Katalis terhadap <i>Yield</i> .....	70
4.2.2.4 Pengaruh Waktu Interesterifikasi terhadap <i>Yield</i> .....	72
4.3 Analisa Sifat Fisikokimia Produk.....	74
4.4 Optimasi Proses Interesterifikasi pada Pembuatan Biodiesel menggunakan <i>Response Surface Methodology</i> (RSM) .....	75
4.4.1 Optimasi menggunakan Metode <i>Ultrasound Assisted</i> <i>Interesterification</i> dan <i>Face-centered Central Composite Design</i> (FCCD).....	75
4.4.2 Optimasi menggunakan Metode <i>Ultrasound-Assisted</i> <i>Interesterification</i> dan <i>Box-Behnken Design</i> (BBD) .....	83
4.5 Model Kinetika pada Proses Interesterifikasi.....	92
4.5.1 Model Kinetika pada <i>Ultrasound Assisted Interesterification</i> ....	92
4.5.2 Model Kinetika pada <i>Microwave Assisted Interesterification</i> .....	98
4.6 Analisis Konsumsi Listrik dan Dampak Lingkungan pada Pembuatan Biodiesel.....	101
4.7 Analisis <i>Gas Chromatography-Mass Spectroscopy</i> (GC-MS) pada Produk Biodiesel .....	104
4.7.1 Hasil Kromatogram Metil Ester dari Minyak Kelapa Sawit pada <i>Ultrasound Assisted Interesterification</i> .....	104
4.7.2. Hasil Kromatogram Metil Ester dari Minyak Kelapa Sawit pada <i>Microwave Assisted Interesterification</i> .....	106
4.7.3. Hasil Kromatogram <i>Triacetin</i> pada Produk Interesterifikasi....	108
<b>BAB 5 KESIMPULAN .....</b>	<b>109</b>
5.1 Kesimpulan .....	109
5.2 Saran .....	111
<b>DAFTAR PUSTAKA .....</b>	<b>112</b>
<b>LAMPIRAN</b>	

*(Halaman ini sengaja dikosongkan)*

## DAFTAR GAMBAR

<b>Gambar 2.1</b> Penampilan pohon kelapa sawit .....	10
<b>Gambar 2.2</b> Reaksi transesterifikasi .....	19
<b>Gambar 2.3.</b> Rangkaian proses interesterifikasi.....	21
<b>Gambar 2.4.</b> Pertukaran alkohol dan gugus asam selama interesterifikasi trigliserida dengan metil asetat .....	22
<b>Gambar 2.5</b> Struktur molekul <i>triacetin</i> .....	27
<b>Gambar 2.6</b> Reaksi pembentukan kalium metoksida .....	29
<b>Gambar 3.1</b> Rangkaian alat untuk metode <i>Ultrasound-Assisted</i> <i>Interesterification</i> .....	41
<b>Gambar 3.2</b> Rangkaian alat untuk metode <i>Microwave-Assisted</i> <i>Interesterification</i> .....	42
<b>Gambar 3.3</b> Diagram alir untuk pembuatan biodiesel menggunakan metode <i>Ultrasound-Assisted Interesterification</i> .....	44
<b>Gambar 3.4</b> Diagram alir untuk pembuatan biodiesel menggunakan metode <i>Microwave-Assisted Interesterification</i> .....	46
<b>Gambar 4.1</b> Plot 2-D menunjukkan pengaruh daya microwave, rasio metanol terhadap asam asetat, konsentrasi katalis, dan waktu reaksi terhadap konversi metil asetat menggunakan <i>microwave-assisted</i> <i>esterification</i> dengan BBD.....	56
<b>Gambar 4.2</b> Pengaruh waktu reaksi terhadap kenaikan suhu reaktan .....	58
<b>Gambar 4.3</b> Pengaruh rasio mol metil asetat dan minyak terhadap <i>yield</i> pada <i>ultrasound assisted interesterification</i> .....	59
<b>Gambar 4.4</b> Pengaruh konsentrasi katalis terhadap <i>yield</i> pada <i>ultrasound assisted</i> <i>interesterification</i> .....	61
<b>Gambar 4.5</b> Pengaruh temperatur terhadap <i>yield</i> pada <i>ultrasound assisted</i> <i>interesterification</i> .....	63
<b>Gambar 4.6</b> Pengaruh waktu interesterifikasi terhadap <i>yield</i> pada <i>ultrasound</i> <i>assisted interesterification</i> .....	65
<b>Gambar 4.7</b> Pengaruh volume metanol terhadap <i>yield</i> pada <i>microwave assisted</i> <i>interesterification</i> .....	68

<b>Gambar 4.8</b> Pengaruh rasio mol metil asetat dan minyak terhadap <i>yield</i> pada <i>microwave assisted interesterification</i> .....	69
<b>Gambar 4.9</b> Pengaruh konsentrasi katalis terhadap <i>yield</i> pada <i>microwave assisted interesterification</i> .....	71
<b>Gambar 4.10</b> Pengaruh waktu interesterifikasi terhadap <i>yield</i> pada <i>ultrasound assisted interesterification</i> .....	73
<b>Gambar 4.11</b> Analisis data aktual terhadap nilai prediksi (dari ANOVA).....	80
<b>Gambar 4.12</b> Plot kontur 2D dan 3D untuk pembuatan biodiesel dari minyak kelapa sawit menggunakan metode <i>ultrasound assisted interesterification</i> dengan <i>face-centered central composite design</i> (FCCD) .....	82
<b>Gambar 4.13</b> Plot kontur 2D dan 3D yang menunjukkan pengaruh dari rasio mol metil asetat terhadap minyak (A), konsentrasi katalis (B), temperatur (C), dan waktu interesterifikasi (D) pada pembuatan biodiesel dari minyak kelapa sawit menggunakan metode <i>ultrasound assisted interesterification</i> dengan <i>box-behnken design</i> (BBD) .....	91
<b>Gambar 4.14</b> Plot analisis kinetik pada <i>ultrasound assisted interesterification</i> (rasio molar reaktan 15:1 dan konsentrasi katalis 1% wt): (a) Model orde satu; (b) Model orde dua; dan (c) Perbandingan <i>yield</i> antara eksperimen dengan model .....	94
<b>Gambar 4.15</b> Plot Arrhenius untuk memperkirakan energi aktivasi.....	97
<b>Gambar 4.16</b> Plot analisis kinetik pada <i>microwave assisted interesterification</i> (rasio molar reaktan 12:1 dan konsentrasi katalis 1% wt): (a) Model orde satu; (b) Model orde dua; dan (c) Perbandingan <i>yield</i> antara eksperimen dengan model.....	99
<b>Gambar 4.17.</b> Analisis konsumsi listrik dan dampak lingkungan pada pembuatan biodiesel dengan rasio molar reaktan terbaik .....	103
<b>Gambar 4.18</b> Hasil analisa GC-MS pada produk biodiesel dengan metode <i>ultrasound assisted interesterification</i> .....	105
<b>Gambar 4.19</b> Hasil analisa GC-MS pada produk biodiesel dengan metode <i>microwave assisted interesterification</i> .....	107



## DAFTAR TABEL

<b>Tabel 2.1</b> Produksi Kelapa Sawit Perkebunan Indonesia 2000 – 2017.....	10
<b>Tabel 2.2</b> Standar mutu minyak kelapa sawit SNI 01-2901-2006.....	11
<b>Tabel 2.3</b> Produksi minyak kelapa sawit .....	12
<b>Tabel 2.4</b> Komposisi trigliserida dalam minyak kelapa sawit .....	13
<b>Tabel 2.5</b> Standar biodiesel berdasarkan SNI 04-7182-2006 .....	14
<b>Tabel 2.6</b> Perbandingan karakteristik bahan bakar antara biodiesel dan minyak solar .....	17
<b>Tabel 2.7</b> Perbandingan emisi gas buang antara biodiesel dan minyak solar.....	18
<b>Table 4.1</b> Hasil nilai eksperimen dan prediksi untuk produksi metil asetat menggunakan <i>microwave</i> with <i>Box-Behnken design</i> (BBD) .....	52
<b>Table 4.2</b> ANOVA untuk RSM model kuadratik pada konversi metil asetat .....	53
<b>Tabel 4.3</b> Analisa sifat fisikokimia produk biodiesel.....	74
<b>Tabel 4.4</b> Faktor dalam desain eksperimen menggunakan RSM dengan FCCD..	76
<b>Tabel 4.5</b> Hasil dan desain eksperimen pada pembuatan biodiesel menggunakan <i>ultrasound assisted interesterification</i> (UAI) dengan <i>Face-centered Central Composite Design</i> (FCCD).....	77
<b>Tabel 4.6</b> <i>Analysis of Variance</i> (ANOVA) untuk hasil respon dari <i>quadratic model</i> untuk mengidentifikasi faktor-faktor signifikan pada metode FCCD .....	78
<b>Tabel 4.7</b> Faktor pada desain eksperimen menggunakan <i>box-behnken design</i> (BBD).....	83
<b>Tabel 4.8</b> Hasil dan desain eksperimen pada pembuatan biodiesel menggunakan <i>ultrasound assisted interesterification</i> (UAI) dengan <i>box-behnken design</i> (BBD).....	84
<b>Tabel 4.9</b> Analisis variansi (ANOVA) untuk hasil respon dari model <i>quadratic</i> untuk mengidentifikasi faktor-faktor signifikan pada metode BBD ....	85
<b>Tabel 4.10</b> <i>Summary</i> dan <i>fitting statistics</i> dari ANOVA.....	87
<b>Tabel 4.11</b> Linierisasi model kinetika orde satu dan orde dua pada pembuatan biodiesel menggunakan metode <i>ultrasound assisted interesterifikaction</i> .....	96

<b>Tabel 4.12</b> Linierisasi model kinetika orde satu dan orde dua pada pembuatan biodiesel menggunakan metode <i>microwave assisted interesterifikasi</i> .....	100
<b>Tabel 4.13.</b> Analisis konsumsi listrik dan dampak lingkungan pada pembuatan biodiesel dengan reaksi interesterifikasi .....	101
<b>Tabel 4.14</b> Hasil analisa GC-MS untuk komposisi metil ester dengan metode <i>ultrasound assisted interesterification</i> .....	105
<b>Tabel 4.15</b> Hasil analisa GC-MS untuk komposisi metil ester dengan metode <i>microwave assisted interesterification</i> .....	107

# BAB 1

## PENDAHULUAN

### 1.1 Latar Belakang

Pada era modern saat ini, energi merupakan kebutuhan paling dasar dari segala aktivitas manusia, terutama dibidang teknologi dan perekonomian baik sebagai bahan baku, bahan bakar, maupun sebagai komoditas ekspor. Konsumsi energi terus meningkat sejalan dengan laju pertumbuhan ekonomi dan penambahan penduduk. Dimana kebutuhan energi tersebut sebagian besar masih dipenuhi oleh energi tidak terbarukan. Energi tidak terbarukan (*non-renewable energy*) berkontribusi sebesar 86% dari total energi global (Atadashi, Aroua, & Aziz, 2011). Akhir-akhir ini, *trend* pengurangan energi tidak terbarukan semakin terlihat. Hal tersebut mengakibatkan perlunya inovasi-inovasi terbaru yang akan menggantikan penggunaan energi tidak terbarukan. Salah satu inovasinya adalah pembuatan biodiesel yang akan menggantikan bahan bakar diesel. Beberapa keunggulan biodiesel antara lain: sumber energi yang bersifat *renewable* sehingga bisa menjamin kesinambungan produksi, tidak beracun, dapat terurai secara alami (*biodegradable*), memiliki angka *cetana* dan *flash point* yang tinggi, dapat menjadi bahan bakar alternatif yang ramah lingkungan karena biodiesel dapat mengurangi emisi gas pembakaran, dan tidak memerlukan modifikasi mesin dan meningkatkan efisiensi pembakaran (Bustaman, 2009; Devita, 2015; Hadi, 2009).

Indonesia sebagai negara agraris yang terletak di daerah khatulistiwa merupakan negara yang kaya akan potensi bioenergi yang dapat dimanfaatkan sebagai bahan bakar dalam bentuk cair (biodiesel, bioethanol), gas (biogas), padat maupun sebagai bahan bakar pembangkit listrik. Melalui pemanfaatan teknologi bioenergi, Indonesia tidak hanya dapat meningkatkan ketahanan energinya, namun juga mempunyai kesempatan yang besar dalam memberikan kontribusi terhadap penyediaan energi bersih kepada masyarakat bahkan dunia. Oleh karena itu, Pemerintah melalui Kementerian ESDM telah memberlakukan kewajiban pemanfaatan biodiesel (ESDM, 2014). Peraturan tersebut didukung dengan Keputusan Presiden 20/2006 membentuk Tim Pengembangan Biofuel Nasional serta Peraturan Presiden Nomor 5 Tahun 2006 tentang Kebijakan Energi Nasional.

Bahan bakar biodiesel terbuat dari minyak nabati, lemak hewani, maupun minyak bekas. Pada umumnya minyak nabati lebih banyak dikembangkan karena memiliki keunggulan dibandingkan minyak yang lainnya, antara lain minyak nabati merupakan sumber daya alam yang tersedia dalam jumlah berlebih dan dapat diperbarui. Beberapa jenis minyak nabati yang telah digunakan dalam pembuatan biodiesel diantaranya minyak bunga matahari (Dueso et al., 2018), minyak kedelai (Tang, Xu, Zhang, & Lu, 2013), kacang (Silveira Junior et al., 2016), kelapa (Nongbe et al., 2017), kelapa sawit (Madhuvilakku & Piraman, 2013), limbah minyak goreng (Chen, Lin, Hsu, & Wang, 2012), minyak jarak pagar (Buasri & Loryuenyong, 2017), minyak nyamplung (Jain, Chandrakant, Orsat, & Raghavan, 2018), minyak biji kapuk (Suryanto et al., 2018), dan lain-lain. Salah satu yang menjadi pusat perhatian sebagai bahan baku biodiesel adalah minyak kelapa sawit. Menurut Varqa dalam *Palm Oil Analytics* (2017), Indonesia memproduksi minyak kelapa sawit sebesar 34.520.000 ton pada tahun 2016. Berada di posisi pertama dalam daftar produksi di dunia. Hal ini menjadikan minyak kelapa sawit sebagai potensi pengolahan lebih lanjut menjadi energi terbarukan.

Penelitian tentang sintesa biodiesel dari minyak kelapa sawit telah banyak dilakukan (Ali & Tay, 2013; Kareem, Falokun, Balogun, Akinloye, & Omeike, 2017; Romano & Sorichetti, 2011). Pada umumnya, terdapat dua tahap dasar dalam pembuatan biodiesel, yaitu esterifikasi untuk membentuk ester dari asam lemak, dan transesterifikasi untuk membentuk biodiesel dan gliserol sebagai hasil samping dari trigliserida. Reaktan yang digunakan pada reaksi esterifikasi dan transesterifikasi adalah metanol, yang kemudian akan bereaksi dengan minyak membentuk biodiesel. Setelah itu, memisahkan biodiesel dari gliserol sebelum pada akhirnya digunakan. Namun, terdapat banyak aplikasi pembuatan biodiesel yang hanya menempuh satu tahapan saja, yaitu hanya esterifikasi atau transesterifikasi saja. Untuk yang hanya menggunakan esterifikasi, reaksi ini biasa digunakan untuk minyak yang hanya mengandung asam lemak. Sedangkan yang hanya menggunakan transesterifikasi, reaksi ini biasa digunakan untuk minyak yang hanya mengandung trigliserida saja.

Untuk membuat biodiesel dari minyak kelapa sawit, hanya diperlukan tahap transesterifikasi, yaitu tahap sintesa trigliserida menuju biodiesel (Ali & Tay, 2013;

Kareem et al., 2017). Namun, terdapat beberapa kelemahan pada metode transesterifikasi. Salah satunya adalah perpindahan massa yang lambat pada reaksi yang disebabkan oleh reaktan yang tidak dapat bercampur (Baharak Sajjadi, Abdul Aziz, & Ibrahim, 2015). Hal tersebut menyebabkan reaksi transesterifikasi berjalan lambat dan *yield* biodiesel yang dihasilkan kurang maksimal. Yang kedua, harus ada proses pemisahan antara hasil biodiesel dengan gliserol karena keberadaan gliserol bisa dikatakan sebagai *impurities* yang menyebabkan densitas yang tinggi dan tidak bernilai ekonomi jika berada pada biodiesel (Shikhaliyev, Okoye, & Hameed, 2018). Yang ketiga, kelebihan metanol akan memancing deaktivasi reaksi ber-enzim (Subhedar, Babu, & Gogate, 2015).

Oleh karena itu, digunakan metode baru yang dapat menghasilkan biodiesel dengan jalan yang lebih efektif, yaitu dengan melakukan sintesa satu tahap. Tahap tersebut dinamakan interesterifikasi, dengan minyak kelapa sawit dan metil asetat sebagai reaktan. Penggunaan metil asetat yang menggantikan metanol akan menghasilkan triacetin sebagai produk samping pengganti gliserol. *Triacetin* merupakan hasil samping yang lebih memiliki nilai ekonomis dan dapat ditambahkan ke formulasi biodiesel karena sifatnya yang saling larut (Casas, Ruiz, Ramos, & Perez, 2010). Selain itu, *triacetin* merupakan bahan campuran yang digunakan sebagai bahan *plasticizer* dan agen gelatinisasi pada polimer (Garcia, Laca, Perez, Garrido, & Peinando, 2008; Maddikeri, Pandit, & Gogate, 2013). Sehingga penambahan *triacetin* pada biodiesel diharapkan dapat menurunkan nilai *pour point* dari biodiesel, sehingga dapat tahan ketika berada pada cuaca dingin ekstrim (Casas et al., 2010; Saka & Isayama, 2009).

Dalam memproduksi biodiesel, terdapat banyak metode yang dilakukan untuk meningkatkan kinetika reaksi sekaligus *yield* biodiesel. Diantaranya dengan menggunakan katalis (Medeiros et al., 2018), tanpa katalis dibawah kondisi superkritis (Campanelli, Banchemo, & Manna, 2010; Goembira & Saka, 2015), enzim (Du, Xu, Liu, & Zeng, 2004; Subhedar & Gogate, 2016), *microwave* (Lin & Chen, 2017; Motasemi & Ani, 2012), *ultrasound* (Kashyap, Gogate, & Joshi, 2019a; Maddikeri et al., 2013), dan lain-lain. Berbeda dengan transesterifikasi, selama reaksi interesterifikasi, satu ester bertukar kelompok alkoholnya dengan ester lain. Hilangnya gugus alkohol selama reaksi menyebabkan campuran reaksi

berubah dari polar ke non-polar sehingga katalis kalium metoksida menjadi sebagian tidak larut (Casas, Ramos, & Pérez, 2011b).

Reaksi interesterifikasi dalam penelitian ini dilakukan secara *batch*. Proses interesterifikasi secara *batch* lebih baik dibandingkan proses kontinu disebabkan kemudahan dalam mengontrol reaksinya serta tidak membutuhkan banyak peralatan. Selain itu, pemanasan pada proses interesterifikasi ini menggunakan radiasi gelombang ultrasonik (*ultrasound*) dan gelombang mikro (*microwave*) yang mempunyai karakteristik berbeda dengan pemanasan konvensional. Dua metode pemanasan tersebut digunakan untuk mempercepat reaksi interesterifikasi dan meningkatkan *yield* biodiesel. Beberapa hasil penelitian menunjukkan bahwa pemanasan menggunakan radiasi gelombang ultrasonik maupun gelombang mikro dalam sintesis kimia organik membutuhkan waktu yang relatif lebih singkat dibandingkan pemanasan konvensional (Gude, Patil, Martinez-guerra, Deng, & Nirmalakhandan, 2013; Mootabadi, Salamatinia, Bhatia, & Abdullah, 2010; Putra, Wibawa, Pantjawarni, & Mahfud, 2012).

Pemilihan sumber energi untuk proses produksi biodiesel sangatlah penting mengingat biodiesel sendiri merupakan suatu sumber energi baru sehingga proses pembuatannya harus mementingkan efektivitas penggunaan energi. Teknologi alternatif yang banyak dikembangkan dalam pembuatan biodiesel adalah pemanfaatan gelombang ultrasonik dan gelombang mikro (*microwave*). Dikarenakan metode *ultrasound* dan *microwave* dapat meningkatkan kinetika reaksi khususnya pada reaksi yang lambat. Dengan menggunakan gelombang ultrasonik, air dapat diubah menjadi media sekaligus pereaksi yang sangat ekstrem karena adanya energi lokal yang sangat besar. Mula-mula gelombang merambat melalui media air dan menyebabkan terjadinya nukleasi (pertumbuhan gelembung). Gelombang ultrasonik akan memberikan energi yang sangat besar sehingga akan meningkatkan kecepatan reaksi yang dikarenakan efek kavitasi, termal (suhu dan tekanan sistem lokal yang tinggi), dan mekanik (Deshmane, Gogate, & Pandit, 2009; Mahamuni & Adewuyi, 2009). Selain itu, *ultrasound* dapat diaplikasikan hampir pada semua kategori reaksi seperti reaksi katalis, reaksi katalis enzim, reaksi *ion exchange*, dan reaksi fasa ganda (Sancheti & Gogate, 2017). Sedangkan radiasi gelombang mikro adalah metode yang baik untuk mempercepat terjadinya reaksi

dikarenakan energi langsung ditransfer ke reaktan sehingga proses transfer panas lebih efektif bila dibandingkan dengan pemanasan konvensional. Selain itu, radiasi gelombang elektromagnetik dari *microwave* yang memiliki frekuensi super tinggi dengan kombinasi efek *thermal (superheating)* dan efek *non thermal* (mobilitas molekuler dan stabilitas medan), sehingga pemusatan panas yang tinggi dapat mempercepat laju reaksi dalam meningkatkan *yield* suatu produk dengan efisiensi waktu dan energi yang sangat rendah (El Sherbiny, Refaat, & El Sheltawy, 2010; Encinar, González, Martínez, Sánchez, & Pardal, 2012; Motasemi & Ani, 2012; B Sajjadi, Aziz, & Ibrahim, 2014; Shahid & Jamal, 2011). Oleh karena itu, penggunaan gelombang ultrasonik dan gelombang mikro adalah metode terbaik untuk mengurangi waktu reaksi, meningkatkan laju reaksi, konsumsi energi yang lebih ekonomis, dan menghasilkan *yield* yang lebih besar pada produksi biodiesel.

Pada penelitian ini, diajukan proposal tesis yang berjudul “Pembuatan Biodiesel dan Aditif *Triacetin* dari Minyak Kelapa Sawit dengan Metode *Ultrasound-Assisted Interesterification* dan *Microwave-Assisted Interesterification*”. Dengan melakukan penelitian ini, diharapkan didapat beberapa poin hasil, diantaranya, mengetahui proses interesterifikasi dengan bantuan gelombang ultrasonik dan gelombang mikro. Kedua, mengetahui parameter-parameter yang berpengaruh pada pembuatan biodiesel melalui proses interesterifikasi dengan dua metode tersebut. Ketiga, mendapatkan kondisi yang paling optimum untuk menghasilkan *yield* biodiesel yang optimum. Keempat, mengetahui kinetika reaksi interesterifikasi dengan dua metode tersebut. Biodiesel yang didapatkan kemudian dibandingkan dengan standar kualitas biodiesel sesuai Standar Nasional Indonesia (SNI 04-7182-2006). Uji tersebut meliputi densitas, viskositas, *yield*, GC-MS, dan komposisi pada biodiesel. Sehingga diharapkan penelitian ini akan memberikan kontribusi yang cukup berarti bagi ilmu pengetahuan, khususnya di bidang energi, dalam hal penemuan sumber energi alternatif dan dapat lebih dikembangkan lagi sehingga dapat diperoleh kualitas biodiesel yang lebih bagus dengan proses yang lebih mudah.

## 1.2 Rumusan Masalah

Adapun rumusan masalah pada penelitian ini adalah sebagai berikut :

1. Bagaimana cara mempelajari pembuatan biodiesel dari minyak kelapa sawit melalui proses interesterifikasi dengan bantuan gelombang ultrasonik dan gelombang mikro ?
2. Parameter-parameter apa saja yang berpengaruh pada pembuatan biodiesel melalui proses interesterifikasi dengan bantuan gelombang ultrasonik dan gelombang mikro ?
3. Bagaimana kondisi operasi yang diperlukan untuk mendapatkan *yield* biodiesel yang optimum pada proses interesterifikasi dengan bantuan gelombang ultrasonik dan gelombang mikro ?
4. Bagaimana mencari kinetika reaksi interesterifikasi dari minyak kelapa sawit dengan menggunakan gelombang ultrasonik dan gelombang mikro ?

## 1.3 Batasan Masalah

Ruang lingkup yang membatasi penelitian ini meliputi :

1. Bahan minyak kelapa sawit yang digunakan hanya merek Bimoli yang didapatkan dari supermarket.
2. Metode yang digunakan adalah *Ultrasound-Assisted Interesterification* dan *Microwave-Assisted Interesterification*.

## 1.4 Tujuan Penelitian

Adapun tujuan penelitian ini adalah sebagai berikut :

1. Mempelajari cara pembuatan biodiesel dari minyak kelapa sawit melalui proses interesterifikasi dengan bantuan gelombang ultrasonik dan gelombang mikro.
2. Mengetahui parameter-parameter yang berpengaruh pada pembuatan biodiesel melalui proses interesterifikasi dengan bantuan gelombang ultrasonik dan gelombang mikro.
3. Menentukan kondisi operasi yang diperlukan untuk mendapatkan *yield* biodiesel yang optimum pada proses interesterifikasi dengan bantuan gelombang ultrasonik dan gelombang mikro.



4. Mencari kinetika reaksi interesterifikasi dari minyak kelapa sawit dengan menggunakan gelombang ultrasonik dan gelombang mikro.

### **1.5 Manfaat Penelitian**

Dari penelitian ini diharapkan dapat memberikan manfaat sebagai berikut :

1. Memberikan wawasan baru bagi penulis dan masyarakat mengenai pemanfaatan minyak kelapa sawit sebagai energi alternatif.
2. Dapat memberikan informasi mengenai salah satu alternatif proses dalam pembuatan biodiesel yang lebih mudah, cepat, dan ekonomis.
3. Dapat digunakan sebagai referensi atau rujukan dalam pembuatan industri biodiesel dari minyak kelapa sawit dalam skala besar.
4. Mendukung program pemerintah dalam hal efisiensi energi, pengembangan energi alternatif dalam rangka mewujudkan ketahanan energi nasional.
5. Sebagai bahan referensi dan informasi bagi penulis selanjutnya yang tertarik untuk mengkaji dan meneliti tentang pembuatan biodiesel dengan proses interesterifikasi.

*(Halaman ini sengaja dikosongkan)*

## **BAB 2**

### **KAJIAN PUSTAKA DAN DASAR TEORI**

#### **2.1 Kelapa Sawit**

Kelapa sawit adalah salah satu pohon palem produktif utama yang dikembangkan di Indonesia. Tumbuhan ini adalah penghasil minyak nabati terbesar di dunia, terutama karena minyak dapat diproduksi baik dari serabut buah maupun inti. Minyak ini dapat digunakan untuk minyak masak, minyak industri, maupun bahan bakar (biodiesel). Sifatnya yang tahan oksidasi dengan tekanan tinggi dan kemampuannya melarutkan bahan kimia yang tidak larut oleh bahan pelarut lainnya, serta daya melapis yang tinggi membuatnya dapat digunakan untuk beragam peruntukan (Kemendag RI, 2013).

Kelapa sawit sebagai tanaman penghasil minyak sawit dan inti sawit merupakan salah satu primadona tanaman perkebunan yang menjadi sumber penghasil devisa non migas bagi Indonesia. Cerahnya prospek komoditi minyak kelapa sawit dalam perdagangan minyak nabati dunia telah mendorong pemerintah Indonesia untuk memacu pengembangan areal perkebunan kelapa sawit. Berkembangnya sub-sektor perkebunan kelapa sawit di Indonesia tidak lepas dari adanya kebijakan pemerintah yang memberikan berbagai insentif, terutama kemudahan dalam hal perijinan dan bantuan subsidi investasi untuk pembangunan perkebunan rakyat dengan pola PIR-Bun dan dalam pembukaan wilayah baru untuk areal perkebunan besar swasta (Badan Pusat Statistik, 2017).

Daerah penyebaran kelapa sawit di Indonesia terutama di daerah pantai timur Sumatra, Aceh, Kalimantan, Sulawesi dan Papua Barat. Penampilan pohon kelapa sawit agak mirip dengan tanaman salak, hanya saja dengan duri yang tidak terlalu keras dan tajam. Batang tanaman diselimuti bekas pelepah hingga umur 12 tahun. Setelah umur 12 tahun pelepah yang mengering akan terlepas sehingga penampilan menjadi mirip dengan kelapa. Tinggi tanaman ini dapat mencapai 24 meter. Pohon kelapa sawit ditunjukkan pada Gambar 2.1 (Kemendag RI, 2013).



**Gambar 2.1** Penampilan pohon kelapa sawit

**Tabel 2.1** Produksi Kelapa Sawit Perkebunan Indonesia 2000 – 2017\*

Tahun Years	Status Pengusahaan <i>Category of Producers</i>			Jumlah Produksi Minyak Sawit <i>Production of Crude Palm Oil (CPO)</i>	Produksi Inti Sawit <i>Production of Palm Kernel</i>
	Perkebunan Besar Negara <i>Government Estates</i>	Perkebunan Besar Swasta <i>Private Estates</i>	Perkebunan Rakyat <i>Smallholders</i>		
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
2000	1 460 954	3 633 901	1 905 653	5 094 855	1 018 971
2001	1 519 289	4 079 151	2 798 032	5 598 440	1 117 275
2002	1 607 734	4 587 871	3 426 739	6 195 605	1 178 983
2003	1 750 651	5 172 859	3 517 324	6 923 510	1 567 217
2004	2 013 130	6 466 132	3 847 157	8 479 262	1 770 338
2005	2 235 827	7 883 234	4 500 769	10 119 061	2 072 838
2006	2 376 872	8 584 884	5 608 171	10 961 756	2 268 240
2007	2 174 897	9 263 089	6 358 388	11 437 986	2 582 090
2008	1 820 594	10 657 158	6 923 042	12 477 752	2 817 003
2009	1 943 212	11 929 390	7 517 724	13 872 602	3 132 137
2010	1 921 660	12 116 488	8 458 709	14 038 148	3 168 583
2011	2 154 218	13 043 830	8 797 925	15 198 048	3 297 026
2012	2 133 007	14 684 783	9 197 729	16 817 790	3 363 558
2013	2 144 651	15 626 625	10 010 728	17 771 276	3 554 255
2014	2 229 336	16 843 458	10 205 395	19 072 794	3 814 559
2015	2 346 822	18 195 402	10 527 791	20 542 224	3 971 611
2016	1 887 999	18 024 445	11 575 542	31 487 986	6 297 597
2017*	1 861 263	19 887 837	12 719 193*	34 468 293*	6 893 659*

Catatan/Notes: - PBN dan PBS Angka Tetap  
- PR Angka Sementara/Preliminary Figures

(Sumber: Badan Pusat Statistik, 2017)

Jumlah luas total area produksi kelapa sawit di Indonesia adalah 11.201.465 Ha pada tahun 2016 dengan produksi sejumlah 31.487.986 Ton untuk produksi minyak sawit (CPO) dan 6.297.597 Ton untuk produksi inti sawit (PKO) sesuai yang ditunjukkan pada Tabel 2.1 (Badan Pusat Statistik, 2017).

## 2.2 Minyak Kelapa Sawit

Minyak kelapa sawit diperoleh dari pengolahan buah kelapa sawit. Secara garis besar buah kelapa sawit terdiri dari serabut buah (pericarp) dan inti (kernel). Serabut buah kelapa sawit terdiri dari tiga lapis yaitu lapisan luar atau kulit buah yang disebut pericarp, lapisan sebelah dalam disebut mesocarp atau pulp dan lapisan paling dalam disebut endocarp. Inti kelapa sawit terdiri dari lapisan kulit biji (testa), endosperm dan embrio. Mesocarp mengandung kadar minyak rata-rata sebanyak 56%, inti (kernel) mengandung minyak sebesar 44%, dan endocarp tidak mengandung minyak (Ketaren, 1986).

Minyak kelapa sawit dibagi dalam dua jenis. Yaitu *crude palm oil* (CPO), yang dihasilkan dari pengepresan daging buah sawit. Kemudian *crude palm kernel oil* (CPKO), yang dihasilkan dari pengepresan inti sawit. Kedua jenis minyak ini (CPO dan CPKO) bisa diproses dan diolah menjadi aneka jenis produk turunannya. CPO kaya akan asam palmitat (C16) sedangkan CPKO kaya dengan asam laurat (C12) dan asam miristat (C14). Pada prakteknya, dibandingkan CPKO, CPO lebih banyak diproses lanjut menjadi minyak goreng, yang sering disebut sebagai minyak kelapa sawit (Hariyadi, 2014). Standar mutu untuk minyak kelapa sawit telah ditetapkan pada SNI 01-2901-2006 seperti yang tertera pada Tabel 2.2.

**Tabel 2.2** Standar mutu minyak kelapa sawit SNI 01-2901-2006

No	Karakteristik	satuan	Persyaratan mutu
1	Warna	-	Jingga kemerah-merahan
2	Asam Lemak bebas (sebagai asam palmitat)	%, fraksi masa	Maks 0,5
3	Kadar Air dan Kotoran	%, fraksi masa	Maks 0,5
4	Bilangan Yodium	G Yodium/ 100g	50-55

(Sumber: Badan Standardisasi Nasional, 2006)

Sedangkan untuk data beberapa negara yang memproduksi minyak kelapa sawit tahun 2016 dapat dilihat pada Tabel 2.3. Pada Tabel 2.3, Indonesia berada pada posisi pertama di dunia dalam produksi minyak kelapa sawit dengan nilai 34.520.000 ton pada tahun 2016. Disusul Malaysia pada posisi kedua dengan nilai 17.320.000 ton (Varqa, 2017).

**Tabel 2.3** Produksi minyak kelapa sawit

<b>Negara</b>	<b>Produksi (x1000 ton)</b>
Indonesia	34.520
Malaysia	17.320
Thailand	2.300
Colombia	1.280
Nigeria	970
Ecuador	560
Honduras	545
Papua New Guinea	522
Ghana	520
Guatemala	515

(Sumber: Varqa, 2017)

Minyak sawit memiliki rantai hidrokarbon panjang yang mirip dengan minyak bumi/ *petroleum oil*. Oleh karena itu, minyak sawit dapat digunakan untuk pembuatan biodiesel sebagai energi alternatif pengganti minyak diesel (solar). Minyak kelapa sawit merupakan minyak yang tidak larut dalam air yang penyusun utamanya berupa trigliserida dan nontrigliserida. Semakin jenuh asam lemak dalam molekul trigliserida, maka semakin tinggi titik beku atau titik cair dari minyak tersebut. Sehingga pada suhu kamar biasanya dalam bentuk fase padat. Sebaliknya semakin tidak jenuh asam lemak dalam molekul trigliserida, maka semakin rendah titik cair dari minyak tersebut sehingga pada suhu kamar berwujud cair. Minyak kelapa sawit termasuk lemak semi padat yang mempunyai komposisi yang tetap. Sedangkan komposisi trigliserida dalam minyak kelapa sawit ditunjukkan pada Tabel 2.4, dimana komponen terbesar berupa palmito-diolein, diikuti oleh oleo-dipalmitin (Ketaren, 1986).

**Tabel 2.4** Komposisi trigliserida dalam minyak kelapa sawit

<b>Trgliserida</b>	<b>Komposisi (%)</b>
Tripalmitin	3 – 5
Dipalmito – Stearine	1 – 3
Oleo – Miristopalmitin	0 – 5
Oleo – Dipalmitin	21 – 43
Oleo- Palmitostearine	10 – 11
Palmito – Diolein	32 – 48
Stearo – Diolein	0 – 6
Linoleo – Diolein	3 – 12

(Sumber: Ketaren, 1986)

### 2.3 Biodiesel

Biodiesel atau biasa disebut *fatty acid methyl ester* merupakan bahan bakar yang terdiri dari campuran mono-alkyl ester dari rantai panjang asam lemak yang dipakai sebagai alternatif bagi bahan bakar pada mesin diesel, murni ataupun dicampur dengan minyak diesel dan terbuat dari sumber terbarui seperti minyak nabati atau lemak hewan dan alkohol. Minyak yang banyak digunakan dalam pembuatan biodiesel adalah kedelai (Tang et al., 2013), kelapa sawit (Madhuvilakku & Piraman, 2013), bunga matahari (Dueso et al., 2018), kelapa (Nongbe et al., 2017), jarak pagar (Buasri & Loryuenyong, 2017), biji kapuk (Suryanto et al., 2018), dan nyamplung (Jain et al., 2018). Dan sebagai reaktan yang lebih sering dipakai adalah metanol (Ong, Mahlia, Masjuki, & Norhasyima, 2011). Kandungan yang mempengaruhi terbentuknya biodiesel adalah *fatty acids*. Bisa berbentuk *saturated fatty acids* (asam lemak jenuh) atau *non-saturated fatty acids* (asam lemak tidak jenuh). Jenis *fatty acids* yang paling banyak dalam minyak adalah laurat, palmiat, estearat, linoleat, dan linolenat (Romano & Sorichetti, 2011). Biodiesel dibuat melalui suatu proses kimia yang disebut transesterifikasi, esterifikasi ataupun esterifikasi-transesterifikasi. Pada dasarnya, biodiesel dipilih karena memiliki sifat yang *biodegradable*, *nontoxic* dan rendah emisi (Hadi, 2009).

Biodiesel memiliki beberapa keunggulan sebagai bahan bakar alternatif, diantaranya adalah angka cetane yang tinggi (>50). Semakin tinggi bilangan cetane,

maka semakin cepat pembakaran dan semakin baik efisiensi termodinamisnya. Kemudian, titik kilatnya tinggi sehingga biodiesel lebih aman dari bahaya kebakaran pada saat disimpan maupun didistribusikan dari pada solar. Tidak mengandung sulfur dan benzena yang mempunyai sifat karsinogen, serta dapat diuraikan secara alami. Dapat menambah pelumasan mesin yang lebih baik dari pada solar sehingga memperpanjang umur pemakaian mesin. Mudah dicampur dengan solar biasa dalam berbagai komposisi sehingga tidak memerlukan modifikasi mesin apapun. Terakhir, mengurangi secara signifikan asap hitam dari gas buang mesin diesel, walaupun penambahan biodiesel ke dalam solar hanya 5-10% (Bustaman, 2009; Srivastava & Prasad, 2000).

Sedangkan menurut Devita (2015), kelebihan biodiesel yang lain dibandingkan bahan bakar petroleum antara lain, biodiesel dapat diproduksi secara lokal dengan memanfaatkan sumber minyak/ lemak alami yang tersedia, proses produksi dan penggunaannya bersifat lebih ramah lingkungan dengan tingkat emisi senyawa hasil pembakaran rendah, dan lebih mudah terurai di alam. Penggunaan biodiesel juga dapat mereduksi polusi tanah serta melindungi kelestarian perairan dan sumber air minum. Selain itu, biodiesel mempunyai efek pembersihan terhadap tangki bahan bakar, injektor dan slang, serta energi yang dihasilkan hampir sama dengan petroleum diesel sehingga tidak diperlukan modifikasi mesin. Tingkat toksisitas yang rendah, dan tidak menyebabkan efek rumah kaca karena karbon yang dihasilkan masih dalam siklus karbon. Adapun karakteristik fisik-kimia biodiesel dengan mengacu pada standar SNI 04-7182-2006 yang ditunjukkan pada Tabel 2.5 (Prihandana, R., Hendroko, R., & Nuramin, 2006).

**Tabel 2.5** Standar biodiesel berdasarkan SNI 04-7182-2006

<b>Parameter</b>	<b>SNI 04-7182-2006</b>	<b>Metode Uji</b>
Massa Jenis pada 40°C (kg/m <sup>3</sup> )	850 – 890	ASTM D1298
Viskositas Kinematik pada 40°C (cSt)	2,3 – 6,0	ASTM D 445
Angka Setana	Min. 51	ASTM D 613
Titik Nyala (°C)	Min. 100	ASTM D 93
Titik Kabut (°C)	Max. 18	ASTM D 2500



<b>Parameter</b>	<b>SNI 04-7182-2006</b>	<b>Metode Uji</b>
Residu karbon (%-m)	Max. 0,05	ASTM D 4530
Kadar Air dan sedimen (% volume)	Max. 0,05	ASTM D 2709
Temperatur distilasi 90 °C (°C)	Max. 360	ASTM D 1160
Abu tersulfatkan (%-m)	Max. 0,02	ASTM D 874
Belerang (ppm-m atau mg/kg)	Max. 100	ASTM D 5453
Fosfor (ppm-m atau mg/kg)	Max. 10	AQCS Ca 1255
Angka Asam (mg KOH/g)	Max. 0,8	AQCS Ca 1255
Gliserol bebas (%-m)	Max. 0,02	AQCS Ca 30-63 ASTM D-6584
Gliserol total (%-m)	Max. 0,24	AQCS Ca 30-63 ASTM D-6584
Kadar ester alkil (%-m)	Min. 96,5	Dihitung *)
Bilangan Iodin (gI <sub>2</sub> /100 g)	Max. 115	AQCS Cd 1-25

(Sumber: Prihandana, R. et al., 2006)

Beberapa parameter yang harus ada dalam biodiesel diantaranya (Demirbaş, 2008; Prihandana, R. et al., 2006; Srivastava & Prasad, 2000) :

1. Massa jenis (*densitas*)

Densitas menunjukkan perbandingan massa suatu zat terhadap volumenya. Jika biodiesel mempunyai massa jenis melebihi ketentuan, maka akan menyebabkan reaksi yang tidak sempurna pada konversi minyak nabati. Sehingga biodiesel dengan mutu tersebut tidak dapat digunakan untuk mesin diesel, karena akan meningkatkan keausan mesin, emisi, dan kerusakan pada mesin. Adapun alat yang paling sering digunakan untuk mengukur densitas adalah piknometer.

2. Viskositas Kinematik

Viskositas kinematik adalah tahanan yang dimiliki fluida yang dialirkan di dalam pipa kapiler terhadap gaya gravitasi. Jika viskositas semakin tinggi, maka tahanan untuk mengalir akan semakin tinggi. Viskositas yang tinggi menunjukkan sifat pelumasan yang lebih baik untuk bahan bakar. Pada

umumnya bahan bakar harus mempunyai viskositas yang relatif rendah agar mudah mengalir dan teratomisasi. Hal ini disebabkan oleh putaran mesin yang cepat membutuhkan injeksi bahan bakar yang cepat pula.

3. *Flash Point* (titik nyala)

*Flash point* adalah temperatur dimana pada temperatur tersebut dapat memicu pembakaran saat terkena api. Jika *flash point* terlalu rendah maka dapat memicu bahaya api (pembakaran), maka dari itu *flash point* perlu ditingkatkan diatas level minimum yang diizinkan. *Flash point* untuk biodiesel umumnya tinggi ( $>150^{\circ}\text{C}$ ). Titik nyala yang tinggi akan memudahkan proses penyimpanan dan pengangkutan karena tidak mudah terbakar pada suhu ruang.

4. Titik tuang (*pour point*)

Titik tuang adalah temperatur minyak mulai membeku dan berhenti mengalir karena gaya gravitasi. Nilai titik tuang yang tinggi dapat menyebabkan masalah pengoperasian mesin akibat adanya penyumbatan filter dan saluran bahan bakar pada temperatur rendah (dingin).

5. Angka setana (*cetane number*)

Angka setana menunjukkan kualitas pembakaran bahan bakar diesel. Angka setana yang tinggi dari biodiesel menunjukkan bahwa biodiesel dapat menyala pada suhu yang relatif rendah sehingga akan mudah terbakar di dalam silinder pembakaran mesin dan tidak mudah terakumulasi.

6. Kandungan Air

Kandungan air dalam minyak adalah salah satu tolak ukur mutu minyak. Semakin rendah kadar air dalam minyak maka makin tinggi mutunya. Keberadaan air juga bisa menyebabkan korosi dan terjadi proses hidrolisis pada biodiesel sehingga akan meningkatkan bilangan asam, menurunkan panas pembakaran, dan meningkatkan sifat korosif.

7. Kadar gliserol

Keberadaan gliserol dan gliserida (konversi minyak nabati yang kurang sempurna) dapat membahayakan mesin diesel, terutama akibat gugus OH yang secara kimiawi agresif terhadap logam bukan besi dan campuran krom.

#### 8. Residu Karbon

Residu karbon terbentuk sebagai akibat pembakaran bahan bakar di dalam mesin diesel. Dimana saat bahan bakar dialirkan akan terjadi kompresi dan terjadi pembakaran spontan sehingga tidak memiliki kesempatan untuk bercampur sebelum proses pembakaran.

#### 9. Bilangan asam

Bilangan asam berhubungan dengan daya tahan bahan bakar terhadap penyimpanan dan tingkat korosivitasnya. Jika bilangan asam tinggi, akan menyebabkan pengurangan waktu pemakaian pompa bahan bakar dan mengurangi waktu pemakaian saringan pada mesin.

#### 10. Bilangan iodin

Bilangan iodin yang dihasilkan harus sangat kecil, karena bilangan iodin menunjukkan banyaknya ikatan rangkap dua dalam asam lemak dengan rantai hidrokarbon jenuh sebagai penyusun biodiesel.

Untuk dapat menggantikan solar, maka biodiesel harus memiliki kemiripan sifat dengan solar. Berikut perbandingan karakteristik bahan bakar antara biodiesel dengan minyak solar dapat dilihat pada Tabel 2.6 (ESDM, 2014). Sedangkan perbandingan emisi gas buang antara biodiesel dengan minyak solar ditunjukkan pada Tabel 2.7 (Wijono, 2017).

**Tabel 2.6** Perbandingan karakteristik bahan bakar antara biodiesel dan minyak solar

No.	Karakteristik	Biodiesel	Minyak Solar
1.	Titik beku (°C)	-5,5	-11,5
2.	Viskositas kinematik (mm <sup>2</sup> /s)	5,6	3
3.	Titik nyala (°C)	135 – 145	88
4.	Kadar belerang (%)	0,00001	0,2
5.	Karbon (°C)	77,1 – 77,9	87,2
6.	Hidrogen (%)	11,7 – 11,8	12,8
7.	Oksigen (%)	11,1 – 11,2	0

(Sumber: ESDM, 2014)

**Tabel 2.7** Perbandingan emisi gas buang antara biodiesel dan minyak solar

BXX	Koefisien emisi (gram/liter) – Maksimum versi BPPT					
	SO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	HC	PM	CO	CO <sub>2</sub>
<b>B0 (Solar)</b>	16,119	9,292	11,125	2,383	36,852	2013,025
<b>B5</b>	15,36	9,292	10,619	2,351	35,651	1959,739
<b>B10</b>	14,475	9,229	9,924	2,301	34,513	1900,533
<b>B15</b>	13,78	9,166	9,418	2,174	33,375	1876,85
<b>B20</b>	12,895	9,102	8,913	2,054	32,364	1847,247
<b>B30</b>	11,315	9,039	8,091	1,947	29,583	1758,437
<b>B50</b>	8,091	8,85	6,384	1,726	24,083	1586,738
<b>B100</b>		8,407	3,603	1,315	19,09	1385,435

(Sumber: Wijono, 2017)

Menurut penelitian dari Wijono, (2017), biodiesel (100%) dapat mengurangi emisi dibanding minyak diesel sebagai berikut mengurangi emisi partikulat 40-60%, emisi gas karbon monoksida (CO) 10-50%, emisi gas hidrokarbon (HC) 10-50%, emisi *aldehyde-aromatic* 13% dan emisi gas beracun *polycyclic aromatic hydrocarbon* (PAH, *carcinogenic*) 70-97%. Selain itu, campuran biodiesel B30 paling optimal, yaitu karena ekonomis dari segi harga bahan baku, secara teknis menguntungkan karena tidak membutuhkan modifikasi mesin kendaraan dan tidak perlu mengganti karet/ gasket, serta dari segi lingkungan penekanan dampaknya sudah cukup signifikan yaitu penurunan dampak sekitar 30% untuk emisi SO<sub>2</sub>, dan HC, penurunan dampak 20% untuk emisi PM dan CO, penurunan dampak 13% untuk CO<sub>2</sub>, serta penurunan dampak 3% untuk NO<sub>x</sub> (Wijono, 2017).

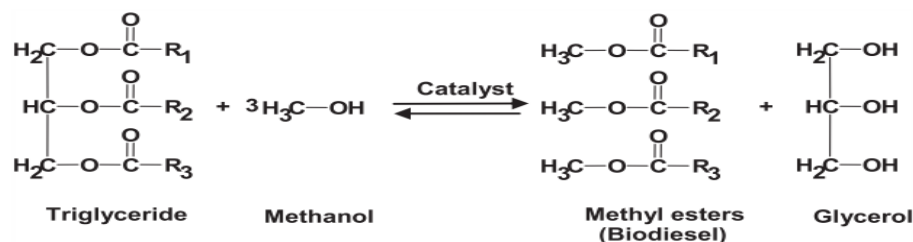
Untuk dapat menekan atau mengurangi kadar emisi CO yang masih tinggi pada hasil pembakaran biodiesel, maka dapat ditambahkan suatu alkohol ke dalam bahan bakar sehingga proses pembakaran bisa lebih sempurna. Menurut Syarifudin et al., (2018), penurunan performa mesin diesel berbahan bakar biodiesel dapat diperbaiki dengan menambahkan alkohol pada bahan bakar. Selain itu, penambahan alkohol seperti metanol, etanol, butanol atau sejenisnya juga memberikan dampak positif untuk menurunkan emisi karbon monoksida (CO), dan hidrokarbon (HC) serta konsumsi bahan bakar yang dihasilkan mesin diesel. Di sisi lain, biodiesel

memiliki kelebihan atom oksigen sehingga biodiesel bersifat oksigenat yang memiliki kemampuan untuk mengikat molekul CO menjadi CO<sub>2</sub> sehingga menyebabkan proses pembakaran menjadi sempurna. Penggunaan B10, B20, dan B30 membuat emisi gas buang yang dihasilkan menjadi lebih ramah lingkungan karena biodiesel mempunyai ikatan OH pada komposisi molekulnya sehingga proses pembakaran di ruang bakar menjadi lebih sempurna (Sitorus et al., 2018).

## 2.4 Pembuatan Biodiesel Secara Umum

Biodiesel diproduksi dari minyak nabati atau lemak hewani dan alkohol, melalui reaksi transesterifikasi. Transesterifikasi adalah tahap mengkonversi minyak nabati (trigliserida) atau lemak hewani menuju *fatty acids methyl esters* (FAME), melalui reaksi dengan alkohol dan menghasilkan produk samping berupa gliserol. Metanol adalah alkohol monohidrik yang paling umum digunakan sebagai sumber gugus alkil, dikarenakan harganya murah dan reaktifitasnya paling tinggi. Biodiesel diperoleh dari hasil purifikasi FAME dari produk samping yang berupa gliserol dan sisa alkohol (Ansori, Wibowo, Kusuma, Bhuana, & Mahfud, 2019; Kusuma, Ansori, Wibowo, Bhuana, & Mahfud, 2018).

Reaksi transesterifikasi merupakan reaksi kesetimbangan dan bersifat eksoterm. Dalam reaksi transesterifikasi (alkoholisis), satu mol trigliserida bereaksi dengan tiga mol alkohol untuk membentuk tiga mol alkil-ester asam lemak dan satu mol gliserol melalui tiga reaksi *reversible* yang berurutan, dimana trigliserida diubah menjadi digliserida kemudian menjadi monogliserida. Pada penggunaan metanol, trigliserida dikonversi menjadi metil ester dan gliserol dihasilkan sebagai *by-product*, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.2. Setelah reaksi selesai, maka akan terbentuk dua fase: fase gliserin dan metil ester. Kedua fase dapat dipisahkan melalui dekantasi atau sentrifugasi (Hidayanti, Arifah, Jazilah, Suryanto, & Mahfud, 2015; Mahamuni & Adewuyi, 2009; Stamenkovic et al., 2010).



**Gambar 2.2** Reaksi transesterifikasi (Encinar et al., 2012)

Reaksi ini melibatkan transformasi dari molekul trigliserida, yang merupakan molekul besar dan bercabang menjadi asam lemak metil ester yang linier, tak bercabang, kecil, dan memiliki kesamaan ukuran dengan komponen bahan diesel. Dengan adanya reversibilitas pada reaksi akan memerlukan alkohol yang berlebih untuk menggeser kesetimbangan ke arah pembentukan produk. Selanjutnya, gliserol akan bercampur dengan asam lemak metil ester dan meninggalkan campuran reaksi (Casas, Ramos, & Pérez, 2013b).

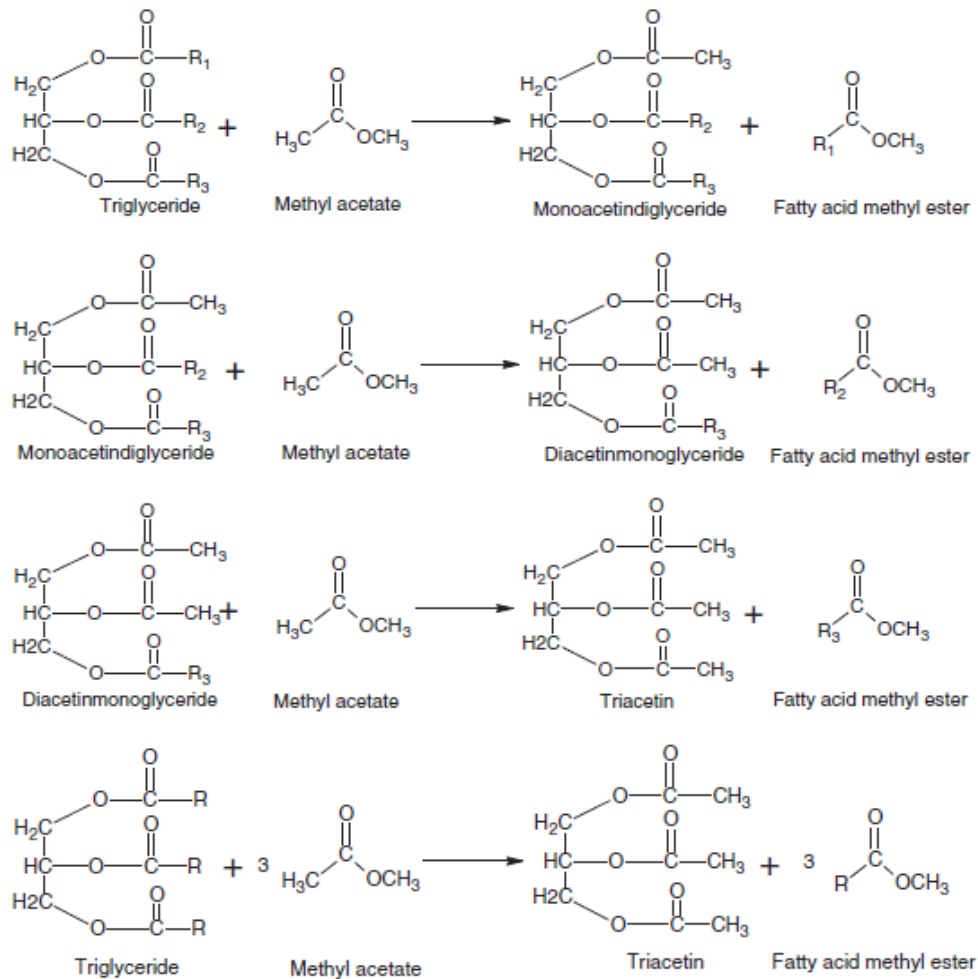
Transesterifikasi juga menggunakan katalis dalam reaksinya. Tanpa adanya katalis, konversi yang dihasilkan bisa maksimum namun reaksi berjalan dengan lambat. Terdapat beberapa tipe katalis yang dapat digunakan dalam reaksi transesterifikasi, yang paling umum digunakan adalah katalis homogen. Katalis homogen yang digunakan untuk produksi biodiesel dapat dibagi menjadi katalis basa dan katalis asam. Proses transesterifikasi dengan katalis basa berjalan lebih cepat dibandingkan menggunakan katalis asam dan tidak membutuhkan suhu operasi yang tinggi. Selain itu, katalis heterogen (fase padat) juga dapat digunakan. Pilihan katalis lainnya adalah lipase sebagai katalis enzim (Di Serio et al., 2005; Kareem et al., 2017; Ramos, Casas, Rodríguez, Romero, & Pérez, 2008).

Proses transesterifikasi dapat dipengaruhi oleh beberapa faktor, diantaranya adalah suhu, kecepatan pengadukan, jenis katalis, konsentrasi katalis, waktu reaksi, dan perbandingan mol alkohol terhadap minyak. Proses transesterifikasi akan berlangsung lebih cepat apabila suhu mendekati titik didih alkohol. Semakin tinggi kecepatan pengadukan akan menaikkan pergerakan molekul sehingga dapat meningkatkan intensitas tumbukan. Sedangkan penggunaan alkohol berlebih akan mendorong reaksi ke arah produk alkil ester (biodiesel) (Kusuma, Ansori, Wibowo, Bhuana, & Mahfud, 2018; Yanti, Awaluddin, & Sartika, 2012).

## **2.5 Pembuatan Biodiesel dengan Interesterifikasi**

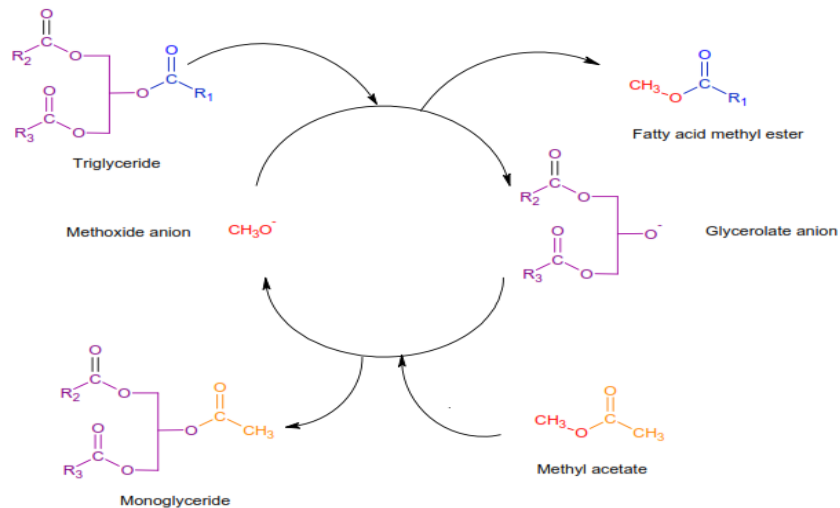
Pada dasarnya reaksi interesterifikasi merupakan salah satu alternatif proses pembuatan biodiesel selain proses transesterifikasi. Reaksi interesterifikasi ini menggunakan metil asetat sebagai pengganti alkohol pada reaksi transesterifikasi yang akan mengkonversi trigliserida menjadi metil ester dan *triacetin*. Reaksi yang terjadi pada proses interesterifikasi ini terdiri dari tiga reaksi *reversible* berurutan

yang ditunjukkan pada Gambar 2.3. Trigliserida diubah menjadi *monoacetindiglycerides*, *diacetinmonoglycerides*, dan *triacetin*, dengan melepas molekul asam lemak metil ester pada tiap tahapnya (Casas et al., 2011b; Casas, Ramos, & Pérez, 2013a; Maddikeri et al., 2013; Medeiros et al., 2018; Sile, Kampars, & Sustere, 2018; Subhedar & Gogate, 2016).



**Gambar 2.3.** Rangkaian proses interesterifikasi (Maddikeri et al., 2013)

Berbeda dengan transesterifikasi, penggunaan metil asetat menggantikan metanol dalam pembuatan biodiesel, sehingga satu molekul ester menukar kelompok alkohol dengan molekul ester lain seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.4. Hal ini menunjukkan bahwa campuran reaksi berubah dari polar ke non-polar. Tidak adanya alkohol sebagai zat reaktif mensyaratkan bahwa katalis itu sebagian larut dalam campuran reaksi. Selain itu, reaktan dan produk yang benar-benar larut mengakibatkan reaksi menjadi sangat *reversible* (Casas et al., 2013b).



**Gambar 2.4.** Pertukaran alkohol dan gugus asam selama interesterifikasi trigliserida dengan metil asetat (Casas et al., 2013a)

Jika pada proses pembuatan biodiesel dengan menggunakan alkohol, produk samping berupa gliserol yang dikelola sebagai limbah dan tidak memiliki nilai ekonomis terhadap biodiesel. Sedangkan pada interesterifikasi menggunakan metil asetat sebagai pengganti alkohol dan menghasilkan *triacetin* yang memiliki nilai ekonomis terhadap biodiesel. Oleh karena itu proses interesterifikasi tidak membutuhkan proses separasi produk samping. *Triacetin* biasa digunakan sebagai *plasticizer*, agen gelatinisasi pada polimer, dan sebagai bahan tambahan pada biodiesel (Garcia et al., 2008; Maddikeri et al., 2013). Triasetin banyak digunakan sebagai aditif pada bahan bakar untuk meningkatkan performa bahan bakar pada suhu dan viskositas rendah serta digunakan sebagai anti-knocking untuk bensin. Konsentrasi triacetin dapat mencapai 10 % wt dari biodiesel, namun biodiesel tetap memenuhi standar kualitas dari ASTM D6451 dan EN 14214 dan juga campuran triacetin pada biodiesel tidak memiliki efek yang merugikan pada kualitas akhir bahan bakar dan karakteristik pembakaran pada mesin (Casas et al., 2010; Saka & Isayama, 2009). Adanya *triacetin* pada biodiesel akan meningkatkan *brake spesific fuel consumption* dan *brake thermal efficiency*, serta menurunkan kadar CO hasil pembakaran (Zare et al., 2016). Penambahan *triacetin* pada metil oleat akan menurunkan *pour point* (Saka & Isayama, 2009). Penambahan *triacetin* pada metil ester (biodiesel) dengan konsentrasi 15% akan menurunkan *cloud point* biodiesel sebanyak 2 kelvin (Leggieri, Senra, & Soh, 2018).



## 2.6 *Ultrasound-Assisted Interesterification*

Salah satu metode pembuatan biodiesel modern yang kini dikembangkan adalah *Ultrasound-Assisted Method* (UAI). *Ultrasound* adalah gelombang suara yang mempunyai frekuensi sangat besar sehingga manusia tidak sanggup untuk mendengar. Frekuensi *ultrasound* diatas 20 kilohertz (Powles, Martin, Wells, & Goodwin, 2018). Ketika liquid diradiasikan dengan ultrasonik, maka gelembung-gelembung mikro akan bermunculan, kemudian gelembung tersebut tumbuh dan bergerak dengan sangat cepat dan saling berbenturan satu sama lain apabila tekanannya cukup tinggi. Benturan tersebut terjadi pada bagian permukaan dari cairan yang akan diinteresterifikasi yang nantinya akan menghasilkan pancaran mikro dan kejutan gelombang. Selanjutnya, dalam fase larutan yang menyelimuti partikel-partikel, pencampuran mikro yang tinggi akan meningkatkan panas dan transfer massa bahkan difusi dari pori bahan (Contamine, Faid, Wilhelm, Berlan, & Delmas, 1994; Le, Julcour-Lebigue, & Delmas, 2015; Susilo, 2007). Penggunaan *ultrasound* pada reaksi kimia mempunyai keuntungan untuk mengintensifikasi proses reaksi. Aplikasi *ultrasound* dapat meningkatkan kinetika reaksi khususnya pada reaksi yang lambat. *Ultrasound* dapat diaplikasikan hampir pada semua kategori reaksi seperti reaksi katalis, reaksi katalis enzim, reaksi *ion exchange*, dan reaksi fasa ganda (Kashyap et al., 2019a; Maddikeri et al., 2013; Malani & Pradhan, 2016; Sancheti & Gogate, 2017; Subhedar & Gogate, 2016). Oleh karena itu, metode *Ultrasound Assisted Interesterification* menguntungkan dalam proses pembuatan biodiesel.

### 2.6.1 Mekanisme Pemanasan oleh Gelombang Ultrasonik

Gelombang ultrasonik termasuk gelombang mekanik, sehingga dalam perambatannya membutuhkan media. Dalam perambatannya, partikel di dalam media akan bergetar bolak-balik searah rambatan atau tegak lurus terhadap arah rambatan gelombang. Gelombang ultrasonik dapat menimbulkan efek kavitasi, yaitu suatu efek akibat radiasi gelombang ultrasonik di dalam cairan. Bila suatu cairan diradiasi dengan gelombang maka tekanan di dalam cairan akan bertambah pada saat terjadi amplitudo negatif (Trisnobudi, 2001). Pada saat cairan mengembang, sebagian cairan berubah menjadi uap dan akan tertekan kembali pada

saat ultrasonik menyalurkan amplitudo positif. Perubahan tekanan positif dan negatif yang sangat besar dan dalam frekuensi tinggi akan mengawali timbulnya gelembung mikro (*micro bubble*). Gelembung mikro tersebut mengembang dan mengempis dengan laju pengembangan yang lebih besar dibandingkan laju pengempisan sehingga gelembung mikro akan terus membesar hingga akhirnya pecah. Gelembung tersebut tidak stabil dan serangkaian keruntuhan ini dapat terjadi pada konsentrasi energi yang besar. Kekacauan kavitasi tersebut dinamakan kavitasi tidak kekal (*transient cavitation*). Sisa gas dari keruntuhan dapat menimbulkan re-inisiasi dari proses terbentuknya gelembung baru (Le et al., 2015).

Gelembung yang terbentuk akan pecah pada saat tekanan diluar gelembung dan amplitudo cukup besar. Pecahnya gelembung akan menyebabkan terjadinya gelombang kejut. Tidak semua gelembung yang dihasilkan gelombang ultrasonik bisa pecah. Agar gelembung bisa pecah maka diameter gelembung tidak boleh terlalu besar atau terlalu kecil. Batas bawah daerah kavitasi disebut jari-jari kritis sedangkan batas atasnya disebut batas resonansi (Trisnobudi, 2001). Gelombang ultrasonik yang diaplikasikan pada suatu cairan akan membentuk gelembung yang dikenal sebagai proses kavitasi. Proses kavitasi ini menghasilkan tekanan dan suhu sesaat yang sangat tinggi dan terjadinya aliran fluida yang dapat berfungsi sebagai proses pengadukan. Kompresi gas pada gelembung menimbulkan panas. Laju kompresi gelembung selama kavitasi lebih cepat daripada perpindahan panas yang timbul, dimana akan membangkitkan bintik panas lokal (*hot spot*) dalam waktu yang pendek. Penggunaan gelombang ultrasonik untuk pembuatan biodiesel juga dapat memperpendek waktu proses dan input energi yang lebih kecil (Susilo, 2007).

## **2.7 *Microwave-Assisted Interesterification***

Gelombang mikro (*microwave*) adalah gelombang elektromagnetik yang mempunyai panjang gelombang 1 m – 1 mm atau frekuensi 300 Mhz – 300 Ghz dan perambatannya tidak membutuhkan medium. *Microwave* bekerja dengan melewati radiasi gelombang mikro pada molekul bahan yang bersifat polar. Molekul-molekul ini akan menyerap energi elektromagnetik. Proses penyerapan energi ini disebut pemanasan dielektrik. Molekul-molekul pada suatu bahan bersifat dielektrik yang berarti molekul tersebut memiliki muatan negatif pada satu sisi dan

muatan positif pada sisi lain. Akibat adanya medan elektrik yang berubah-ubah yang diinduksikan melalui gelombang mikro pada tiap sisi akan berputar untuk saling mensejajarkan diri satu sama lain. Pergerakan molekul ini akan menciptakan panas seiring dengan timbulnya gesekan antara molekul satu dengan molekul lainnya. Energi panas yang dihasilkan oleh peristiwa inilah yang berfungsi sebagai pusat pemanasan bahan di dalam alat *microwave* (Hidayanti et al., 2015; Quitain, Katoh, & Goto, 2008; Shahid & Jamal, 2011). Teknologi alternatif yang banyak digunakan saat ini dalam proses pembuatan biodiesel adalah dengan menggunakan *microwave*. Pemanasan dengan menggunakan *microwave* sangat cepat, efektif, dan efisien dalam meningkatkan *yield* produk serta mempercepat waktu reaksi bila dibandingkan dengan pemanasan konvensional (Azcan & Danisman, 2008; B Sajjadi et al., 2014; Shahid & Jamal, 2011).

### **2.7.1 Mekanisme Pemanasan oleh Gelombang Mikro (*Microwave*)**

Dalam *microwave*, gelombang mikro akan masuk melalui pipa bagian atas ruang oven yang dilengkapi dengan kipas pemusing untuk menyebarkan panas yang dihasilkan ke seluruh bagian oven. Tabung elektron khusus dalam *microwave* adalah tabung vakum elektronik (*magnetron*) yang dapat menghasilkan pancaran gelombang radio yang sangat pendek. Tabung elektron dilengkapi dengan pengatur frekuensi (resonator atau osilator). *Microwave* beroperasi dengan pelepasan gelombang mikro oleh tabung elektron, sehingga molekul polar dalam bahan akan teragitasi yang selanjutnya akan menimbulkan getaran yang akhirnya panas akan terbentuk. Gelombang tersebut dipancarkan ke sebuah kincir yang terbuat dari logam (*stirrer* atau pengaduk). *Stirrer* ini akan berputar selama *magnetron* memancarkan gelombang radio sehingga gelombang tersebut terpancarkan dan terdistribusi secara merata ke dalam ruang utama *microwave*. Dalam ruang utama, gelombang mikro yang sudah terdistribusikan akan mengubah arah molekul-molekul dari suatu bahan. Perubahan tersebut terjadi dengan sangat cepat sehingga nantinya akan membangkitkan panas yang pada akhirnya akan dapat memanaskan bahan. Kombinasi panas berintegritas tinggi dengan pusingan yang menyebabkan cepatnya proses pemanasan (Choedkiatsakul, Ngaosuwan, Assabumrungrat, Tabasso, & Cravotto, 2015; El Sherbiny et al., 2010).

Pemanasan dengan gelombang mikro mempunyai karakteristik yang berbeda dengan pemanasan konvensional, karena panas dibangkitkan secara internal akibat getaran molekul-molekul bahan yang ingin dipanaskan oleh gelombang mikro. Proses pemanasan dengan gelombang mikro melibatkan agitasi molekul polar atau ion yang bergetar dibawah pengaruh medan elektromagnetik yang bergetar. Dalam medan yang bergetar, partikel-partikel akan berusaha untuk mengorientasi diri agar menjadi satu fasa. Gerakan partikel tersebut dibatasi oleh gaya dalam partikel yang menghasilkan gerakan acak sehingga akan menghasilkan panas. Kelebihan pemanasan menggunakan gelombang mikro yaitu pemanasan lebih merata karena bukan mentransfer panas dari luar tetapi membangkitkan panas dari dalam bahan. Pemanasannya juga dapat bersifat selektif artinya tergantung dari dielektrik properties bahan sehingga dapat menghemat energi. Beberapa hasil penelitian menunjukkan bahwa pemanasan menggunakan *microwave* dalam sintesis kimia organik membutuhkan waktu yang relatif lebih singkat dibandingkan pemanasan konvensional (Gude et al., 2013; H.S. Kusuma et al., 2018; Manco, Giordani, Vaccari, & Oddone, 2012; Wilujeng & Fityatin LH, 2011).

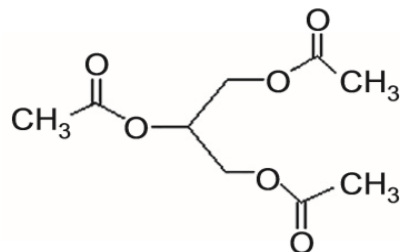
Pemanasan menggunakan *microwave* dalam proses interesterifikasi dilengkapi dengan kondensor refluks dengan tujuan untuk mengkondensasi uap metil asetat agar tercapai kesetimbangan reaksi kimia. Sehingga proses interesterifikasi menggunakan *microwave* dapat beroperasi pada suhu rendah dan tekanan atmosferik (El Sherbiny et al., 2010). Pengaruh radiasi gelombang mikro (*microwave*) dalam sintesis organik merupakan kombinasi dari efek *thermal* (*superheating* atau *hot spot*) dan efek *non thermal* (mobilitas molekuler dan stabilisasi medan) (Gude et al., 2013; Manco et al., 2012; Quitain et al., 2008).

## 2.8 *Triacetin*

*Triacetin* atau trigliserida 1,2,3-*triacetoxyp propane* adalah bentuk triester dari gliserol dan agen asetilasi, seperti asam asetat. Bersifat tidak berwarna, *viscous*, dan *boiling point* tinggi. *Triacetin* merupakan bahan campuran yang digunakan sebagai bahan *plasticizer* dan agen gelatinisasi pada polimer (Maddikeri et al., 2013). *Triacetin* digunakan untuk menambah performa pada biodiesel, menghasilkan emisi NO yang rendah sampai batas yang wajar. Penggunaan aditif

ini juga dapat mengurangi asap knalpot mesin karena pengurangan molekul karbon dalam campuran bahan bakar. *Triacetin* ( $C_9H_{14}O_6$ ) adalah aditif anti-knocking yang baik dan mudah larut dalam biodiesel. *Triacetin* juga memiliki manfaat untuk menekan ketukan mesin, meningkatkan kinerja, dan mengurangi emisi pada pipa. Penambahan *triacetin* pada biodiesel diharapkan dapat menurunkan nilai pour point dari biodiesel, sehingga dapat tahan ketika berada pada cuaca dingin yang ekstrim. Kombinasi biodiesel dengan 10% triasetin mengarah ke peningkatan performa mesin dalam semua aspek (Casas et al., 2010; Saka & Isayama, 2009).

Pada penelitian ini, *triacetin* merupakan produk samping dari reaksi interesterifikasi antara minyak kelapa sawit dengan metil asetat. Sedangkan struktur molekul *triacetin* ditunjukkan pada Gambar 2.5.



**Gambar 2.5** Struktur molekul *triacetin* (Limpanuparb et al., 2010)

## 2.9 Katalis

Katalis menurunkan energi aktivasi reaksi sehingga dapat mempercepat reaksi. Katalis pembuatan biodiesel dapat berupa katalis basa maupun asam. Katalis biasanya mengubah laju reaksi dengan mempromosikan jalur molekular (mekanisme reaksi) dan memungkinkan reaksi terjadi pada suhu yang lebih rendah akibat perubahan yang dipicu terhadap pereaksi. Katalis efektif menaikkan laju reaksi, dimana masing-masing mempunyai energi aktivasi yang lebih rendah dari pada proses yang tanpa katalis. Selain itu, katalis juga dapat digunakan untuk mengarahkan reaksi sehingga dapat meminimalkan hasil samping (Hidayanti et al., 2015; Shahid & Jamal, 2011).

Berdasarkan fasenya, katalis dapat dikategorikan menjadi katalis homogen dan katalis heterogen. Katalis homogen adalah katalis yang fasenya sama dengan pereaksinya, sedangkan katalis heterogen berbeda fase dengan reaktan dan produk. Katalis heterogen biasanya berupa padatan, memiliki pusat aktif yang tidak

seragam. Tidak semua bagian permukaan padatan dapat berfungsi sebagai pusat aktif dan tidak semua pusat aktif memiliki keaktifan yang sama. Heterogenitas permukaan ini yang menyebabkan katalis heterogen kurang efektif dibandingkan dengan katalis homogen. Namun katalis heterogen mudah dipisahkan dari campuran reaksinya dan dapat digunakan kembali. Selain itu, katalis heterogen mempunyai stabilitas *thermal* yang lebih baik dan harganya relatif lebih murah (Putra et al., 2012; Sharma, Singh, & Korstad, 2011).

### **2.9.1 Katalis Homogen**

Katalis homogen yaitu katalis yang fasenya sama dengan pereaksinya dan fasenya dapat berupa cair atau gas, dimana setiap molekul katalis aktif sebagai katalis dengan aktivitas dan selektivitas tinggi. Kelebihan menggunakan katalis homogen adalah mempunyai pusat aktif yang seragam dan tidak mudah teracuni oleh adanya zat pengotor. Kelemahannya adalah mudah terurai pada suhu tinggi, residu katalis sukar dipisahkan dari produk dan biaya produksi tinggi. Katalis homogen dapat berupa katalis homogen basa (NaOH, KOH, NaOCH<sub>3</sub> dan CH<sub>3</sub>OK) dan asam (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, dan H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>). Katalis homogen basa sering digunakan pada reaksi transesterifikasi karena katalis basa dapat digunakan pada suhu rendah dan waktu reaksi yang lebih singkat, namun menghasilkan limbah pencucian dari katalis dan gliserol (Azcan & Danisman, 2008; Shodiq, M, Bhuana, & Mahfud, 2017).

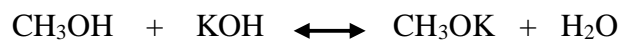
### **2.9.2 Katalis Heterogen**

Katalis heterogen adalah katalis yang fasenya berbeda dengan fase pelarutnya. Fase katalis heterogen berupa padatan dan memiliki pusat aktif yang tidak seragam dengan aktivitas dan selektivitas yang rendah sampai tinggi. Kelebihan katalis heterogen antara lain: stabil pada suhu tinggi, dapat diregenerasi sehingga mengurangi biaya produksi, proses pemisahan lebih mudah, dan dapat mengurangi limbah pencucian sehingga lebih ramah lingkungan. Kelemahannya mudah teracuni oleh zat pengotor, dan pusat aktif yang tidak seragam. Katalis heterogen basa lebih efektif bila dibandingkan dengan katalis heterogen asam. Katalis heterogen basa meliputi: oksida dari alkali tanah, oksida dari magnesium

dan kalsium, hydrotalcite, alumina, zeolit, BaO, CaO, dan MgO (Basumatary, 2013; Buasri & Loryuenyong, 2017; El-gendy, Deriase, Hamdy, & Abdallah, 2015).

### 2.9.3 Kalium Metoksida (CH<sub>3</sub>OK)

Kalium metoksida merupakan alkoksida dari metanol yang berikatan dengan kalium, bersifat basa kuat dan sebagai katalis untuk reaksi interesterifikasi, khususnya pada pembuatan biodiesel (Casas, Ramos, & Pérez, 2011a; Kashyap, Gogate, & Joshi, 2019b; Medeiros et al., 2018). Ion metoksida (-OCH<sub>3</sub>) adalah katalis aktif untuk produksi metil ester. Senyawa tersebut bereaksi dengan molekul trigliserida dan menghasilkan metil ester. Regenerasi terjadi pada setiap akhir tahap reaksi ketika ion hidrogen dilepaskan dari molekul metanol terdekatnya. Kebanyakan produsen kecil membuat ion metoksida dengan melarutkan natrium hidroksida atau kalium hidroksida dalam metanol (Singh, He, Thompson, & Gerpen, 2006). Ketika proses tersebut dilakukan, maka hidroksida akan membelah, atau berdisosiasi, dan kemudian mengalami reaksi seperti Gambar 2.6.



**Gambar 2.6** Reaksi pembentukan kalium metoksida

Dari reaksi tersebut dihasilkan ion metoksida yang dibutuhkan untuk produksi biodiesel, akan tetapi reaksi ini juga menghasilkan molekul air. Air menyebabkan pembentukan sabun melalui reaksi kimia yang disebut saponifikasi. Produsen komersial lebih memilih untuk mendapatkan metoksida dari larutan natrium (atau kalium) metoksida yang sudah dilarutkan dalam metanol. Sodium metoksida juga dikenal sebagai natrium metilat, dapat dibeli sebagai 25% atau 30% konsentrat dan dibuat dengan proses bebas air sehingga katalis tidak berkontribusi untuk pembentukan sabun (Singh et al., 2006).

Pemilihan kalium metoksida sebagai katalis untuk reaksi interesterifikasi dikarenakan katalis ini terbukti sangat efektif dalam produksi biodiesel. Hal tersebut ditunjukkan dengan kalium metoksida sebagai katalis paling reaktif pada reaksi transesterifikasi dibanding dengan KOH, NaOH, NaOCH<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, dan Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Dawodu, Ayodele, Xin, & Zhang, 2014; Sile et al., 2018; Singh et al., 2006).

## 2.10 Metil Asetat

Metil asetat adalah senyawa yang dihasilkan dari pertukaran gugus hidroksil pada asam karboksilat dengan gugus hidrokarbon yang terdapat pada metanol. Metil asetat mempunyai rumus kimia berupa  $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$  yang merupakan ester karboksilat yang berupa cairan yang mudah terbakar dengan bau khas. Metil asetat tidak stabil dengan adanya basa encer kuat atau asam berair. Proses pembuatan metil asetat biasanya melalui suatu reaksi bolak balik (*reversible*) antara asam asetat dan metanol dalam suasana asam. Pembuatan metil asetat biasanya dibantu dengan katalis, baik katalis asam homogen maupun heterogen (Liu, Lotero, & Jr, 2006; Mandake, Anekar, & Walke, 2013; Mekala & Goli, 2014).

Sementara itu, dalam sintesis biodiesel dengan proses interesterifikasi ini, metanol digantikan dengan metil asetat sebagai pensuplai gugus metil. Penggantian alkohol dengan alkil asetat ini diharapkan mampu meningkatkan kualitas biodiesel yang dihasilkan dan tidak menghasilkan produk samping yang tidak berguna untuk biodiesel (Casas et al., 2011b; Farobie & Matsumura, 2017; Medeiros et al., 2018; Subhedar & Gogate, 2016; Sustere & Kampars, 2015). Berikut material safety data sheet dari metil asetat (ScienceLab.com, 2009):

### Sifat Fisik & Kimia

- Formula kimia :  $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$
- Berat molekul : 74,08 g/mol
- *Flash point* : 22 °F (-5,56 °C)
- Titik nyala : 935 °F (501,67 °C)
- Warna : Tidak berwarna
- Keadaan fisik (fase) : *liquid* (cair)
- *Specific gravity* : 0,932 g/cm<sup>3</sup>
- Suhu kritis : Tidak tersedia
- Titik didih : 134,6 °F (57 °C)
- Titik lebur : -144,5 °F (-98,05 °C)
- Tekanan uap (20 °C) : 173 mmHg
- Densitas uap (udara:1,0) : 2,8

(Sumber: ScienceLab.com, 2009)



## 2.11 Optimasi dengan RSM (Response Surface Methodology)

Untuk mengoptimalkan hasil dari pembuatan biodiesel, telah digunakan teknik statistik untuk memantau dan menunjukkan kondisi yang optimum untuk proses interesterifikasi, yaitu dengan metode permukaan respon. *Response surface methodology* (RSM) adalah metode statistik dan matematika yang telah berhasil digunakan untuk membantu dalam mengembangkan, meningkatkan, dan mengoptimalkan proses interesterifikasi. RSM juga mengevaluasi dampak simultan dari beberapa variabel dan memprediksi respon sistem untuk setiap kondisi baru sehingga diperoleh kondisi optimum dari respon yang diharapkan. Selain itu, RSM menyediakan banyak informasi dan lebih ekonomis dalam pendekatan karena dapat mengurangi jumlah percobaan eksperimental yang diperlukan (Montgomery, 2013; Wani, Ahmad, Zargar, Khalil, & Darwish, 2012).

RSM ini menggunakan data kuantitatif dari eksperimen untuk menentukan model regresi linier dan untuk mengoptimalkan respons yang dipengaruhi oleh beberapa variabel independen (variabel yang dapat dikontrol). Metode permukaan respon bertujuan untuk membantu peneliti dalam melakukan improvisasi untuk mendapatkan hasil optimum secara tepat dan efisiensi. Setelah daerah percobaan ditemukan, model respon dengan tingkat ketepatan lebih tinggi dapat digunakan untuk mendapatkan nilai variabel sebenarnya yang akan menghasilkan respon yang optimum. Kelebihan dari metode RSM ini antara lain, memperoleh level-level faktor yang membuat percobaan optimal, namun meminimalkan unit percobaan dengan menggunakan rancangan percobaan dan optimasi menggunakan pendugaan persamaan respon yang dihasilkan, sehingga dapat menghemat biaya eksperimen (Dean, Voss, & Draguljić, 2017; Myers, Montgomery, & Anderson-Cook, 2009).

Analisis regresi dilakukan untuk data eksperimen dan dimasukkan ke *model quadratic (second-order model)*, seperti persamaan berikut (Montgomery, 2013):

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k \beta_{ij} X_i X_j \quad (1)$$

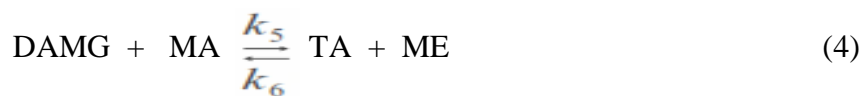
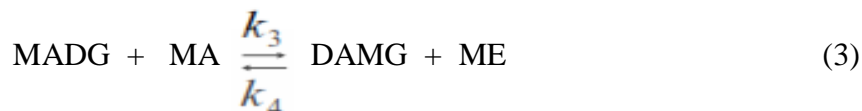
di mana Y adalah variabel respon/ *dependen*;  $\beta_0$ ,  $\beta_i$ ,  $\beta_{ii}$  dan  $\beta_{ij}$  merupakan koefisien regresi untuk *intercept*, linier, kuadratik, dan interaksi;  $X_i$  dan  $X_j$  adalah variabel *independen*; k adalah jumlah variabel yang digunakan. Kualitas model yang dipakai didukung oleh beberapa nilai respon antara lain *p-value*,  $R^2$ , koefisien variasi (CV) dan *lack of fit* dinyatakan oleh uji-F.

Desain yang umum digunakan dalam RSM adalah *Central Composite Design (full factorial)* dan *Box-Behnken Design (fractional factorial)*. Desain yang paling terkenal untuk mencocokkan model orde dua yaitu dengan *Central Composite Design (CCD)*. Berdasarkan jarak *star (axial) point*-nya, ada tiga macam CCD, yaitu CCC (*Circumscribed*), CCI (*inscribed*), dan CCF (*Face-centered*). Kecocokan model orde dua *Central Composite Design (CCD)* telah banyak digunakan. Secara umum, CCD mempunyai titik faktorial (*factorial points*)  $2^k$ , titik *star (axial) points* ( $2k$ ), dan titik pusat (*center points*). CCD sangat efisien untuk kecocokan model orde dua. Dua parameter spesifik dalam CCD adalah jarak sumbu  $a$  yang dipilih dari pusat desain dan jumlah titik pusat (*center points*) (Montgomery, 2013). Oleh karena itu, dalam penelitian ini digunakan CCD dan BBD untuk mengoptimalkan reaksi interesterifikasi agar diperoleh *yield* yang optimal.

## 2.12 Kinetika Reaksi pada Proses Interesterifikasi

Reaksi interesterifikasi merupakan reaksi *reversible* yang terdiri dari tiga reaksi yang berurutan. Model yang diajukan Nouredini dan Zhu (1997), interesterifikasi dengan metil asetat sebagai tiga reaksi *reversible* yang berurutan.

Interesterifikasi (reaksi dasar) :



Reaksi total :



Maka laju reaksi masing-masing senyawa :

$$\frac{d[TG]}{dt} = -k_1[TG] + k_2[MADG][ME] - k_7[TG][MA]^3 + k_8[TA][ME]^3$$

$$\frac{d[MADG]}{dt} = k_1[TG][MA] - k_2[MADG][ME] - k_3[MADG][MA] + k_4[DAMG][ME]$$

$$\frac{d[DAMG]}{dt} = k_3[MADG][MA] - k_4[DAMG][ME] - k_5[DAMG][MA] + k_6[TA][ME]$$

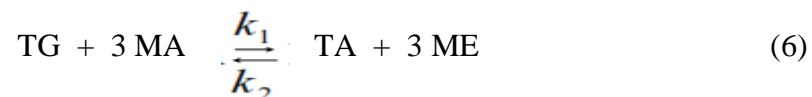
$$\frac{d[ME]}{dt} = k_1[TG][MA] - k_2[MADG][ME] + k_3[MADG][MA] - k_4[DAMG][ME] + k_5[DAMG][MA] - k_6[TA][ME] + k_7[TG][MA]^3 - k_8[TA][ME]^3$$

$$\frac{d[MA]}{dt} = -\frac{d[ME]}{dt}$$

$$\frac{d[TA]}{dt} = k_5[DAMG][MA] - k_6[TA][ME] + k_7[TG][MA]^3 - k_8[TA][ME]^3$$

TG = trigliserida, MADG = monoasetingliserida, DAMG = diasetinmonogliserida, TA = triasetin, MA = metil asetat dan ME = metil ester (biodiesel).

Persamaan tersebut dapat diselesaikan untuk memperoleh nilai  $k_1$  hingga  $k_6$  jika masing-masing konsentrasi zat diketahui sebagai fungsi waktu. Namun karena adanya keterbatasan untuk mendapatkan konsentrasi MADG dan DAMG, padahal keduanya ada dalam campuran selama reaksi masih berlangsung, maka persamaan-persamaan tersebut sulit diselesaikan. Menurut Budhijanto (1999) dalam Setyawardhani (2003), nilai konstanta laju reaksi pada gugus sekunder sedikit lebih besar dibandingkan dengan gugus primer (0,061% -3,115%). Dengan perbedaan nilai konstanta yang tidak terlampau signifikan ini, maka dapat disusun pendekatan terhadap persamaan reaksi di atas dengan mengasumsikan bahwa reaksi pada tiap gugus berjalan secara serentak. Adapun persamaan reaksi total yang terjadi:



Sehingga laju reaksi menjadi :

$$\frac{d[TG]}{dt} = -k_{1a}[TG][MA]^3 + k_{2a}[TA][ME]^3 \quad (7)$$

dimana,  $k_{1a}$  merupakan konstanta kecepatan reaksi untuk *forward reaction* dan  $k_{2a}$  merupakan konstanta kecepatan reaksi untuk *reverse reaction*.

Konstanta kecepatan reaksi dari persamaan di atas secara umum didefinisikan sebagai fungsi Arrhenius yang dirumuskan sebagai berikut :

$$k(T) = Ae^{-Ea/RT} \quad (8)$$

dimana  $k(T)$  merupakan faktor eksponensial bebas (mol/L), A adalah bilangan Arrhenius,  $E_a$  adalah energi aktivasi (mol/J), R adalah konstanta gas ideal (8,314 J/K.mol), dan T adalah suhu reaksi (K). Model tersebut masih kompleks, sehingga perlu diajukan model yang lebih mudah diselesaikan secara persamaan matematis.

Casas et al., (2011a) mengajukan model kinetika untuk menggambarkan kinetika reaksi interesterifikasi trigliserida dengan metil asetat secara *irreversible*. Melalui pendekatan Casas et al., (2011a) yang mengacu pada Freedman et al., (1986) menyebutkan bahwa jika digunakan komposisi metil asetat berlebihan, maka dapat dianggap bahwa *forward reaction* pada persamaan (7) mengikuti kinetika *pseudo-first order* dan *reverse reaction* mengikuti kinetika order dua. Narvaez et al., (2007) juga menyebutkan apabila digunakan metil asetat berlebih dalam suatu reaksi interesterifikasi, maka nilai k untuk *reverse reaction* dianggap sama dengan nol. Sehingga reaksi interesterifikasi yang merupakan reaksi *reversible* dianggap sebagai reaksi *irreversible*.

Berikut merupakan model yang diajukan mengikuti persamaan reaksi orde satu yang dinyatakan dalam persamaan di bawah ini (Stamenkovic et al., 2010):

$$\frac{dX_A}{dt} = r_A = k_1 \cdot (1 - X_A) \quad (9)$$

Persamaan (9) dapat diintegrasikan dan akan menjadi persamaan berikut ini:

$$-\ln(1 - X_A) = k_1 \cdot t + C \quad (10)$$

dimana,  $X_A$  merupakan *yield* kemurnian dari biodiesel,  $t$  adalah waktu reaksi (menit),  $r_A$  adalah laju reaksi trigliserida (mol/L.menit),  $k_1$  adalah konstanta kinetika (L/mol.menit), dan  $C$  adalah konstanta integral. Pemetaan (plot) dari  $-\ln(1 - X_A)$  terhadap  $t$  akan membentuk garis lurus jika model tersebut tepat,  $k_1$  akan menjadi nilai dari *slope* dan nilai *intercept* akan menjadi nilai dari  $C$ .

Sedangkan untuk model kinetika orde dua dinyatakan dalam persamaan (11) (Casas et al., 2011a):

$$-\frac{dC_{TG}}{dt} = r_{TG} = k_2 \cdot C_{TG}^2 \quad (11)$$

dimana,  $C_{TG}$  merupakan konsentrasi molar trigliserida (mol/L),  $t$  adalah waktu reaksi (menit),  $r_{TG}$  adalah laju reaksi trigliserida (mol/L.menit), dan  $k_2$  adalah konstanta kinetika (L/mol.menit).

Adapun model kinetika yang diajukan adalah sebagai berikut :

$$\frac{1}{C_{TG0}} = k_2 \cdot t + \frac{1}{C_{TG}} \quad (12)$$

dimana,  $C_{TG0}$  merupakan konsentrasi molar awal trigliserida (mol/L). Pemetaan dari  $\frac{1}{C_{TG}}$  terhadap  $t$  akan membentuk garis lurus jika model tersebut tepat. Adapun  $k_2$  akan menjadi nilai dari *slope*.

Persamaan (12) dapat diatur ulang dalam hal konversi atau *yield* kemurnian dari biodiesel dan akan menjadi persamaan berikut ini (Maddikeri et al., 2013):

$$\frac{X}{(1-X)} = C_{TG0} \cdot k_2 \cdot t + C \quad (13)$$

dimana X adalah konversi trigliserida atau *yield* kemurnian dari biodiesel terhadap waktu (t) dan C adalah konstanta integral. Konsentrasi trigliserida yang sebenarnya dapat dihitung dari pengetahuan tentang hasil biodiesel agar sesuai dengan pers. (12). Plot X/(1-X) versus t akan menjadi garis lurus jika modelnya valid, dan k<sub>2</sub> akan menjadi nilai kemiringan (*slope*), serta nilai *intercept* akan menjadi nilai C.

Sedangkan persamaan (8) dapat ditulis ulang menjadi:

$$\ln(k) = \frac{-Ea}{RT} + \ln(A) \quad (14)$$

Plot ln (k) vs 1/T (plot Arrhenius) memberikan kemiringan (*slope*) sama dengan (-Ea/R) sehingga energi aktivasi dapat ditentukan.

### 2.13 Konsumsi Listrik dan Emisi CO<sub>2</sub> pada Pembuatan Biodiesel

Konsumsi listrik dari metode interesterifikasi yang berbeda dihitung berdasarkan pengaruh konsumsi daya dan waktu interesterifikasi (Heri Septya Kusuma & Mahfud, 2017). Persamaan umum konsumsi listrik sebagai berikut:

$$E_C = \frac{P \cdot t}{3\,600\,000} \quad (15)$$

dimana E<sub>C</sub> adalah konsumsi listrik (kWh), P adalah konsumsi daya (W), dan t adalah waktu (s).

Selain itu, konsumsi listrik relatif dari metode interesterifikasi yang berbeda dapat dinyatakan dengan persamaan (16):

$$E_C^* = \frac{E_C}{m} \quad (16)$$

di mana E<sub>C</sub><sup>\*</sup> adalah konsumsi listrik relatif (kWh/g) dan m adalah massa produk biodiesel yang diperoleh (g).

Pengukuran emisi CO<sub>2</sub> dilakukan berdasarkan prosedur yang telah disebutkan pada studi sebelumnya: untuk memperoleh 1 kWh energi dari batu bara atau bahan bakar fosil, 800 gram CO<sub>2</sub> akan dilepaskan ke atmosfer selama pembakaran (Ferhat et al., 2006). Sehingga emisi CO<sub>2</sub> dijelaskan dengan persamaan (17):

$$E_{CO_2} = \frac{800 \cdot E_C}{1000} \quad (17)$$

dimana E<sub>CO<sub>2</sub></sub> adalah emisi CO<sub>2</sub> (kg) dan E<sub>C</sub> adalah konsumsi listrik (kWh).

Emisi CO<sub>2</sub> relatif dari metode interesterifikasi dihitung menurut persamaan (18):

$$E_{CO_2}^* = \frac{E_{CO_2}}{m} \quad (18)$$

dimana E\*<sub>CO<sub>2</sub></sub> adalah emisi CO<sub>2</sub> relatif (kg/g) dan m adalah massa minyak atsiri yang diperoleh (g).

#### 2.14 Penelitian-Penelitian Sebelumnya

Beberapa penelitian yang sudah dilakukan tentang pembuatan biodiesel dengan menggunakan berbagai metode oleh mahasiswa, dosen maupun masyarakat. Walaupun menggunakan proses, katalis maupun sumber energi yang berbeda tapi tetap menghasilkan tujuan yang sama, yakni biodiesel.

Penelitian yang ditulis oleh Casas et al., (2011b) yang berjudul “*New trends in biodiesel production: Chemical interesterification of sunflower oil with methyl acetate*”. Penelitian ini menjelaskan tentang reaksi interesterifikasi minyak bunga matahari dengan metil asetat menggunakan katalis kalium hidroksida, kalium metoksida dan polietilen glikolat. Dalam kondisi ini, keseimbangan dicapai dalam 15 menit pertama dari reaksi dengan hasil fraksi massa metil ester (FAME) dan *triacetin* dalam produk adalah masing-masing 76,7% dan 17,2%, dengan fraksi massa 4,7% untuk *diacetinmonoglyceride* dan *diacetin, monoacetin* serta gliserol juga ditemukan pada fraksi massa 1,2%. Casas et al., (2013a) juga menyelidiki campuran komersial metanolik kalium metoksida sebagai katalis dalam interesterifikasi minyak bunga matahari dengan metil asetat. Mereka menjelaskan bahwa kehadiran metanol secara signifikan meningkatkan proses reaksi karena meningkatkan laju reaksi, meningkatkan keamanan proses dan memfasilitasi manipulasi katalis. Reaksi dilakukan pada 50°C dan kondisi optimum dicapai dengan rasio molar metil asetat terhadap minyak 48 serta rasio molar katalis terhadap minyak sebesar 0,1. Dimana menghasilkan produk metil ester (77,0% berat) dan triasetin (12,1% berat). Penambahan jumlah metanol mengeliminasi *diacetinmonoglyceride* menengah. Selanjutnya Zare et al., (2016) menyelidiki terkait kegunaan *triacetin* dalam biodiesel. Mereka menunjukkan bahwa dengan adanya *triacetin* pada biodiesel akan meningkatkan *brake spesific fuel consumption* dan *brake thermal efficiency*, serta menurunkan kadar CO hasil pembakaran. Selain itu, Saka dan Isayama (2009) juga menjelaskan bahwa penambahan *triacetin* pada

metil oleat akan menurunkan *pour point*. Kemudian Leggeri et al., (2018) juga menunjukkan bahwa dengan penambahan *triacetin* pada metil ester (biodiesel) dengan konsentrasi 15% akan menurunkan *cloud point* biodiesel sebanyak 2 kelvin.

Penelitian yang dilakukan oleh Dawodu et al., (2014) tentang produksi metil ester asam lemak (FAME) melalui transesterifikasi minyak kedelai dengan dimetil karbonat (DMC) menggunakan kalium metoksida sebagai katalis. Pemilihan potasium metoksida menjadi katalis karena katalis potasium metoksida yang paling reaktif dibanding dengan KOH, NaOH, NaOCH<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, dan Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dalam produksi biodiesel. Konversi trigliserida yang diperoleh sebesar 95,8% pada kondisi yang dioptimalkan.

Azcan dan Danisman (2008) melakukan penelitian tentang proses transesterifikasi pada *Rapeseed oil* dan alkohol. Proses transesterifikasi ini menggunakan *microwave* dengan katalis NaOH dan KOH dengan konsentrasi 0,5%, 1%, dan 1,5% (%wt). Variasi suhu yang digunakan 313, 323, dan 333 K, selama waktu reaksi 1, 3, dan 5 menit. Hasil *yield* biodiesel tertinggi sebesar 93,7% diperoleh pada konsentrasi katalis KOH 1% dengan suhu 313 K selama 1 menit. Sedangkan untuk katalis NaOH didapatkan *yield* tertinggi sebesar 92,7% pada kondisi yang sama dengan katalis KOH. Selanjutnya Choedkiatsakul et al., (2015) melakukan penelitian tentang integrasi aliran reaktor yang dikombinasi berdasarkan kecepatan puaran pengadukan dan pengaruh radiasi *microwave* dalam memproduksi biodiesel dari minyak kelapa sawit yang direaksikan dengan metanol menggunakan katalis NaOH. Penelitian ini menunjukkan bahwa *yield* biodiesel sebesar 99,8% diperoleh pada rasio mol metanol terhadap minyak (9:1) dalam waktu 5 menit.

Penelitian yang ditulis oleh Ho et al., (2016) yang berjudul “*Advances in ultrasound-assisted transesterification for biodiesel production*”. Penelitian ini menjelaskan tentang reaksi transesterifikasi bahan baku yang berbeda menggunakan katalis asam, basa, dan enzim dengan bantuan gelombang ultrasonik (*ultrasound*). Mereka menunjukkan bahwa dengan adanya *Ultrasound* dapat meningkatkan pencampuran reaktan secara baik dengan katalis homogen atau heterogen. Hasilnya juga mengurangi waktu reaksi dengan konversi biodiesel sebanding dengan metode konvensional sehingga berpotensi menurunkan biaya

produksi. Sedangkan penelitian yang dilakukan oleh Medeiros et al., (2018) tentang reaksi interesterifikasi minyak kapas dengan metil asetat menggunakan katalis kalium metoksida dengan bantuan gelombang ultrasonik. Kondisi optimal diperoleh pada rasio molar 1:14,87, konsentrasi katalis 1,17%, amplitudo probe ultrasonik 67,64% dan pulsa getaran 67,30% dengan konversi rata-rata trigliserida sebesar 98,12%. Hal ini menjelaskan penggunaan gelombang ultrasonik meningkatkan hasil konversi secara signifikan dibandingkan metode konvensional. Sedangkan model pendekatan reaksi *irreversibel* orde dua yang digunakan.

Maddikeri et al., (2013) juga melakukan penelitian tentang intensifikasi reaksi interesterifikasi limbah minyak goreng dengan metil asetat menggunakan katalis kalium metoksida dengan menggunakan gelombang ultrasonik (*ultrasound*). Pada penelitian tersebut, didapatkan *yield* biodiesel yang maksimum (90%) dengan menggunakan reaktor sonokimia. Hasil biodiesel yang maksimum didapatkan pada rasio molar 1:12, konsentrasi katalis 1,0% dan suhu 40°C. Hal ini menjelaskan bahwa dengan adanya USG diperoleh konversi yang lebih tinggi dibandingkan dengan metode konvensional. Studi kinetik telah dilakukan untuk menentukan konstanta laju dengan menyesuaikan data eksperimen yang diperoleh ke persamaan laju orde kedua. Mereka juga mengamati bahwa laju peningkatan konstan dengan peningkatan suhu dan energi aktivasi ditemukan menjadi 56,97 kJ/mol. Selanjutnya Kashyap et al., (2019b) juga menyelidiki tentang optimalisasi minyak karanja menggunakan analisis metodologi permukaan respons (RSM) dengan studi intensifikasi berdasarkan penggunaan *ultrasound*. Hasil FAME maksimum dicapai dengan menggunakan parameter optimal pada waktu 35 menit, pemuatan katalis 1% berat, rasio reaktan 1: 9 (mol) dan siklus kerja 60% adalah 91,56%. Mereka juga menunjukkan bahwa pendekatan interesterifikasi berbantuan ultrasonik memberikan lebih sedikit kebutuhan metil asetat dan katalis dibandingkan dengan pendekatan konvensional. Selain itu, mereka menjelaskan bahwa hasil yang lebih tinggi diperoleh dengan adanya USG (91%) dibandingkan dengan pendekatan konvensional (60%). Model RSM juga berhasil dikembangkan dan digunakan untuk membuat prediksi tentang konversi yang diharapkan. Secara keseluruhan pekerjaan menunjukkan manfaat intensifikasi menggunakan *ultrasound* dan manfaat menggunakan analisis RSM dalam menetapkan kondisi optimal.



## **BAB 3**

### **METODOLOGI PENELITIAN**

#### **3.1 Rancangan Penelitian**

Penelitian ini termasuk rancangan penelitian eksperimental, dimana peneliti melakukan percobaan di laboratorium melalui proses interesterifikasi dari bahan baku minyak kelapa sawit (merk bimoli) yang direaksikan dengan metil asetat dengan katalis kalium metoksida menggunakan bantuan gelombang ultrasonik (*ultrasound*) dan gelombang mikro (*microwave*) untuk memproduksi biodiesel.

Metode *ultrasound-assisted interesterification* secara umum terdiri dari dua bagian utama, yaitu *ultrasonic cleaning bath* yang berfungsi sebagai pemanas dan kondensor refluks yang berfungsi sebagai sistem pendingin. Sedangkan metode *microwave-assisted interesterification* secara umum juga terdiri dari dua bagian utama yaitu *microwave* yang berfungsi sebagai pemanas dan kondensor refluks yang berfungsi sebagai sistem pendingin.

Dalam proses pembuatan biodiesel dengan metode *ultrasound-assisted interesterification* dan *microwave-assisted interesterification*, material yang telah disiapkan sesuai variabel, dimasukkan dalam labu leher tiga kemudian *ultrasonic cleaning bath* atau *microwave* dinyalakan sesuai variabel yang ditentukan, maka uap yang keluar akibat radiasi panas akan dikondensasikan dalam kondensor sehingga kondensat akan jatuh ke dalam labu leher tiga. Kemudian dilanjutkan dengan proses pencucian dengan aquades hangat dalam corong pemisah untuk memisahkan zat *impurities* dari campuran, sehingga diperoleh produk yang lebih murni. Setelah dicuci dan dipisahkan, produk yang diperoleh dimasukkan dalam oven untuk menguapkan sisa air. Selanjutnya, produk disimpan dan dianalisa.

#### **3.2 Bahan dan Alat**

##### **3.2.1 Bahan yang digunakan**

1. Minyak kelapa sawit

Minyak kelapa sawit yang digunakan sebagai bahan baku dalam penelitian ini adalah minyak kelapa sawit yang telah mengalami proses pemurnian RPO (*Refined Palm Oil*) dengan merk Bimoli yang didapat dari

supermarket. Dengan diketahui bahwa kandungan asam lemak bebas (FFA) minyak kelapa sawit <0,5%, sehingga dapat digunakan secara langsung proses interesterifikasi.

2. Metil asetat ( $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ )

Metil asetat berupa *pure analys* (Merck KGaA, 99%) yang digunakan sebagai reaktan (pelarut) dalam reaksi interesterifikasi, yang diperoleh dari suplier bahan kimia UD. Sumber Ilmiah Persada di Surabaya.

3. Kalium metoksida ( $\text{CH}_3\text{OK}$ )

Kalium metoksida (99%) digunakan sebagai katalis dalam reaksi interesterifikasi, yang diperoleh dari suplier bahan kimia Zhishang chem.

4. Metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ )

Metanol berupa *pure analys* (Merck KGaA, kemurniaan 99,9%) yang digunakan sebagai campuran katalis dalam reaksi ini, yang diperoleh dari suplier bahan kimia UD. Sumber Ilmiah Persada di Surabaya.

5. Asam Fosfat ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )

Asam fosfat (*ortho*, 85%) digunakan untuk menghentikan aktivitas katalis dari reaksi, yang diperoleh dari suplier bahan kimia UD. Sumber Ilmiah Persada di Surabaya.

6. Aquades

Aquades digunakan sebagai air pencuci dalam pemurnian biodiesel atau *fatty acid methyl ester* (FAME). Sedangkan air yang digunakan pada kondensor untuk proses pendinginan berasal dari air PDAM.

### 3.2.2 Deskripsi Peralatan Penelitian

#### 3.2.2.1 Peralatan untuk Metode *Ultrasound-Assisted Interesterification*

Peralatan yang digunakan dalam percobaan ini meliputi peralatan utama (*ultrasound*) dan peralatan pendukung (pencucian dan pemurnian biodiesel):

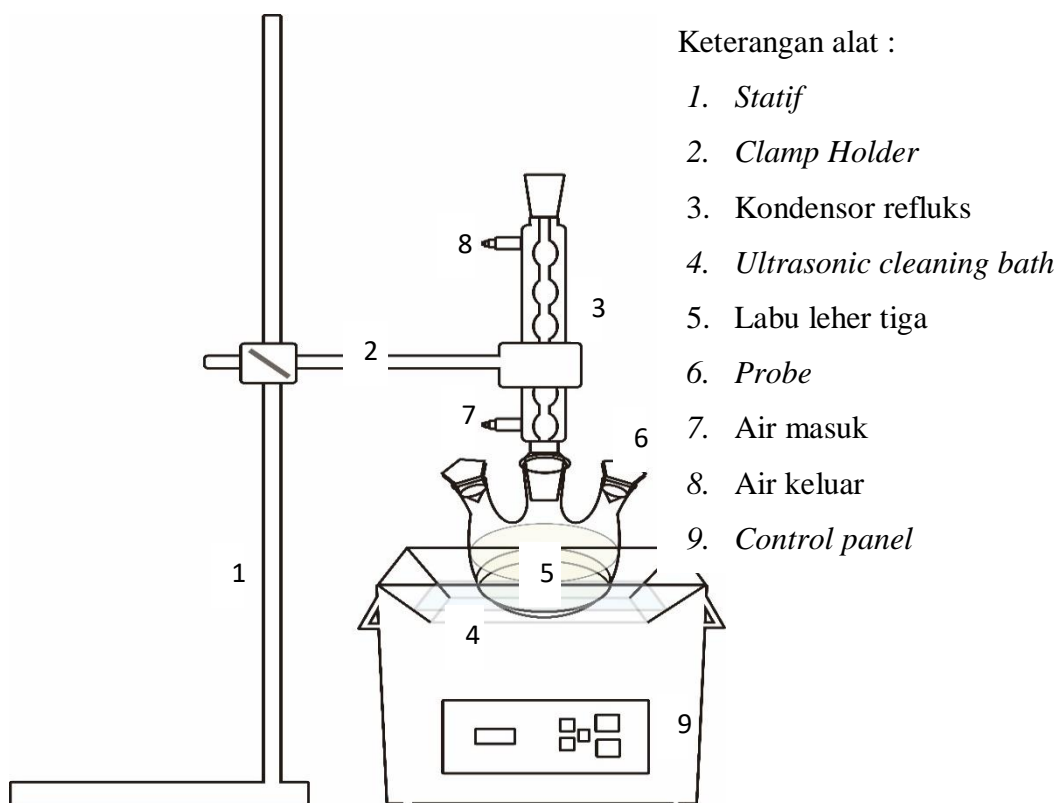
1. Peralatan utama (*ultrasound*)

Peralatan utama untuk proses interesterifikasi adalah *ultrasonic cleaning bath* dan perangkat refluks. *Ultrasonic cleaning bath* yang digunakan adalah KRISBOW model KW1801033, memiliki tegangan 240V/ 50 Hz, daya 100 W, frekuensi maksimum 40 kHz, kapasitas tank 2,8 L. Dimensi tank

*ultrasonic cleaning bath* adalah panjang 23,5 cm, lebar 13,5 cm, dan tinggi 10 cm, sedangkan dimensi *outer*-nya adalah panjang 26,5 cm, lebar 16,5 cm, dan tinggi 24 cm. Sedangkan untuk perangkat refluks tersusun atas labu alas bulat leher tiga *Pyrex* 1000 mL, kondensor refluks 40 cm dan digunakan serangkaian *controller* untuk mengontrol suhu reaksi dan *termocouple* untuk mengetahui temperatur reaksi interesterifikasi. Rancangan peralatan *ultrasound-assisted interesterification* dapat dilihat pada **Gambar 3.1**.

## 2. Peralatan pendukung

Peralatan pendukung yang digunakan untuk memanaskan bahan sebelum ke proses utama adalah *heating mantle*. Sedangkan peralatan dalam pemurnian adalah corong pemisah *Pyrex* 250 mL, *beaker glass*, termometer, corong, gelas ukur, *statif*, dan *clamp holder*.



**Gambar 3.1** Rangkaian alat untuk metode *Ultrasound-Assisted Interesterification*

### 3.2.2.2 Peralatan untuk Metode *Microwave-Assisted Interesterification*

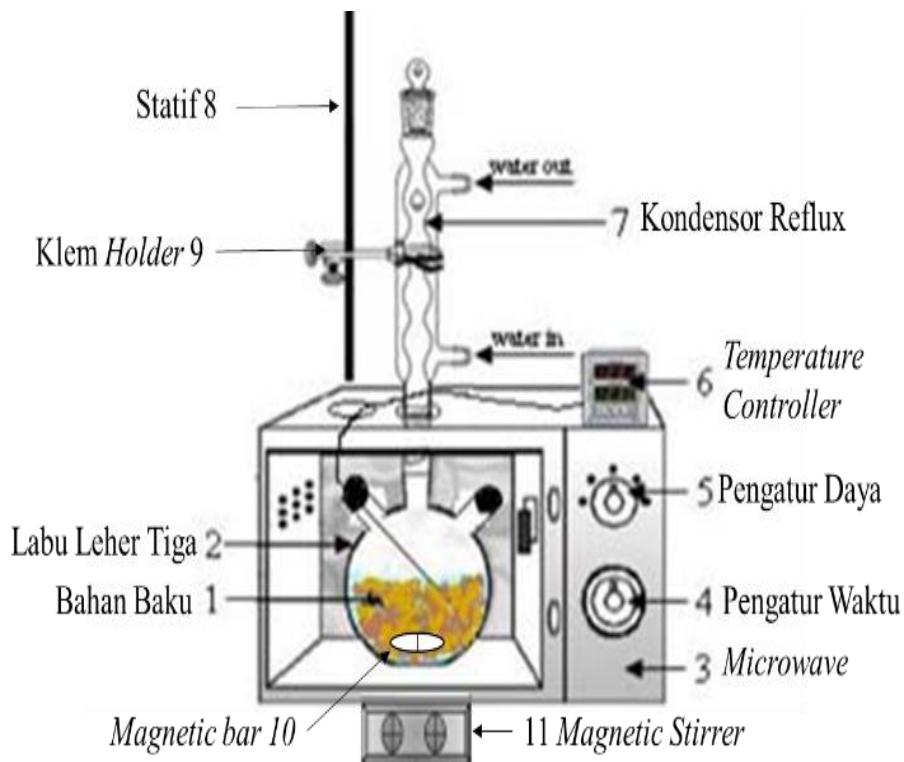
Peralatan yang digunakan dalam percobaan ini meliputi peralatan utama (*microwave*) dan peralatan pendukung (pencucian dan pemurnian biodiesel):

1. Peralatan utama (*microwave*)

Peralatan utama untuk proses interesterifikasi adalah *microwave* dan perangkat refluks. *microwave* yang digunakan adalah Electrolux model EMM-2308X, memiliki tegangan 220 V/1250 W, daya maksimum 800 W, frekuensi magnetron 2450 MHz (2,45 GHz), kapasitas tank 2,8 L. Dimensi *microwave* adalah panjang 46,1 cm, lebar 28,0 cm, dan tinggi 37,3 cm. Sedangkan untuk perangkat refluks tersusun atas labu alas bulat leher tiga Pyrex 1000 mL, kondensor refluks 40 cm. Selain itu, digunakan serangkaian *controller* untuk mengontrol suhu reaksi interesterifikasi dan *termocouple* untuk mengetahui temperatur reaksi. Rancangan peralatan *microwave-assisted interesterification* dapat dilihat pada **Gambar 3.2**.

2. Peralatan pendukung

Peralatan pendukung yang digunakan untuk memanaskan bahan sebelum ke proses utama adalah *heating mantle*. Sedangkan peralatan dalam pemurnian adalah corong pemisah Pyrex 250 mL, *beaker glass*, termometer, corong, gelas ukur, *statif*, dan *clamp holder*.

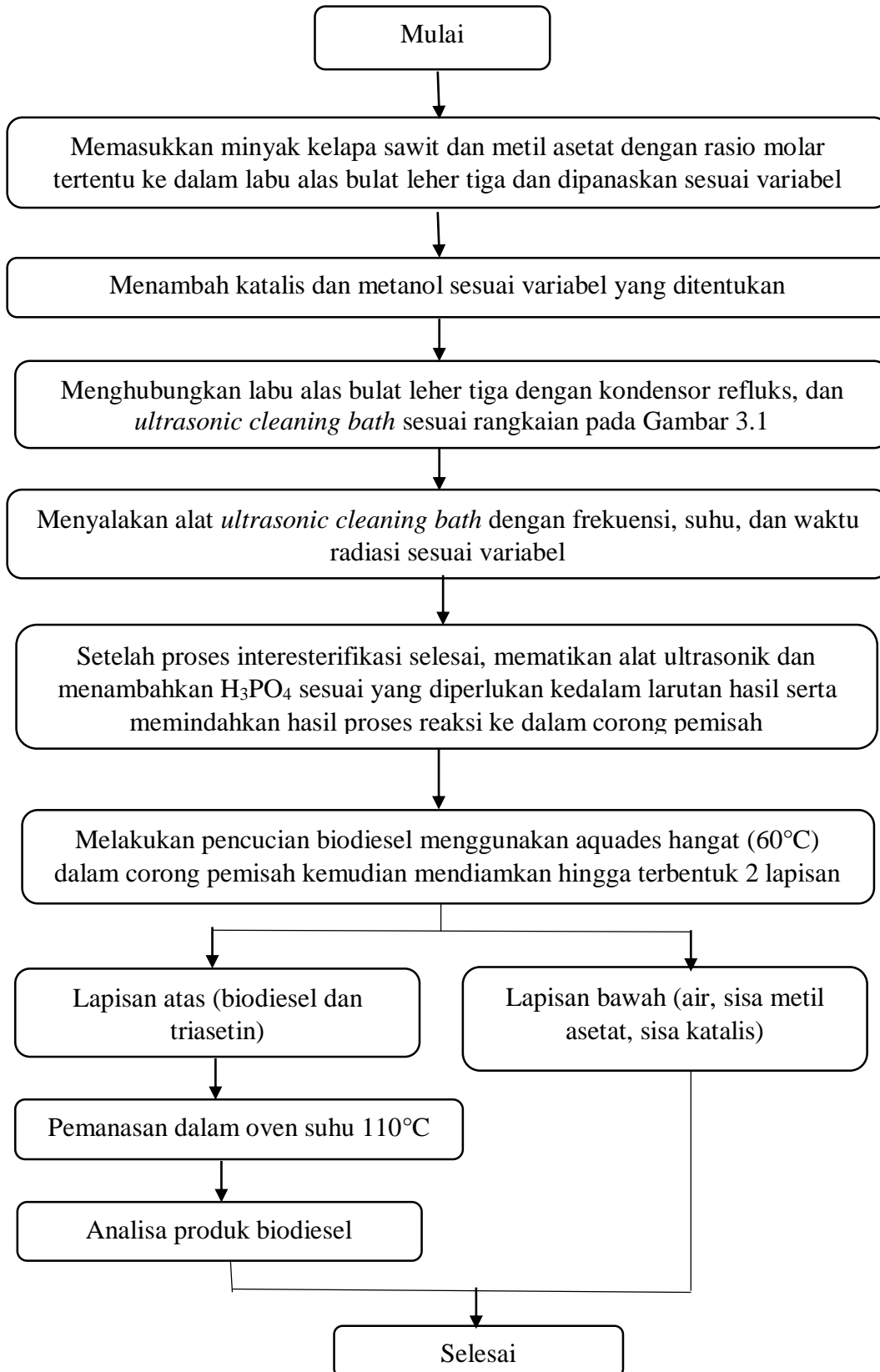


**Gambar 3.2** Rangkaian alat untuk metode *Microwave-Assisted Interesterification*

### 3.3 Prosedur Penelitian

#### 3.3.1 Metode *Ultrasound-Assisted Interesterification*

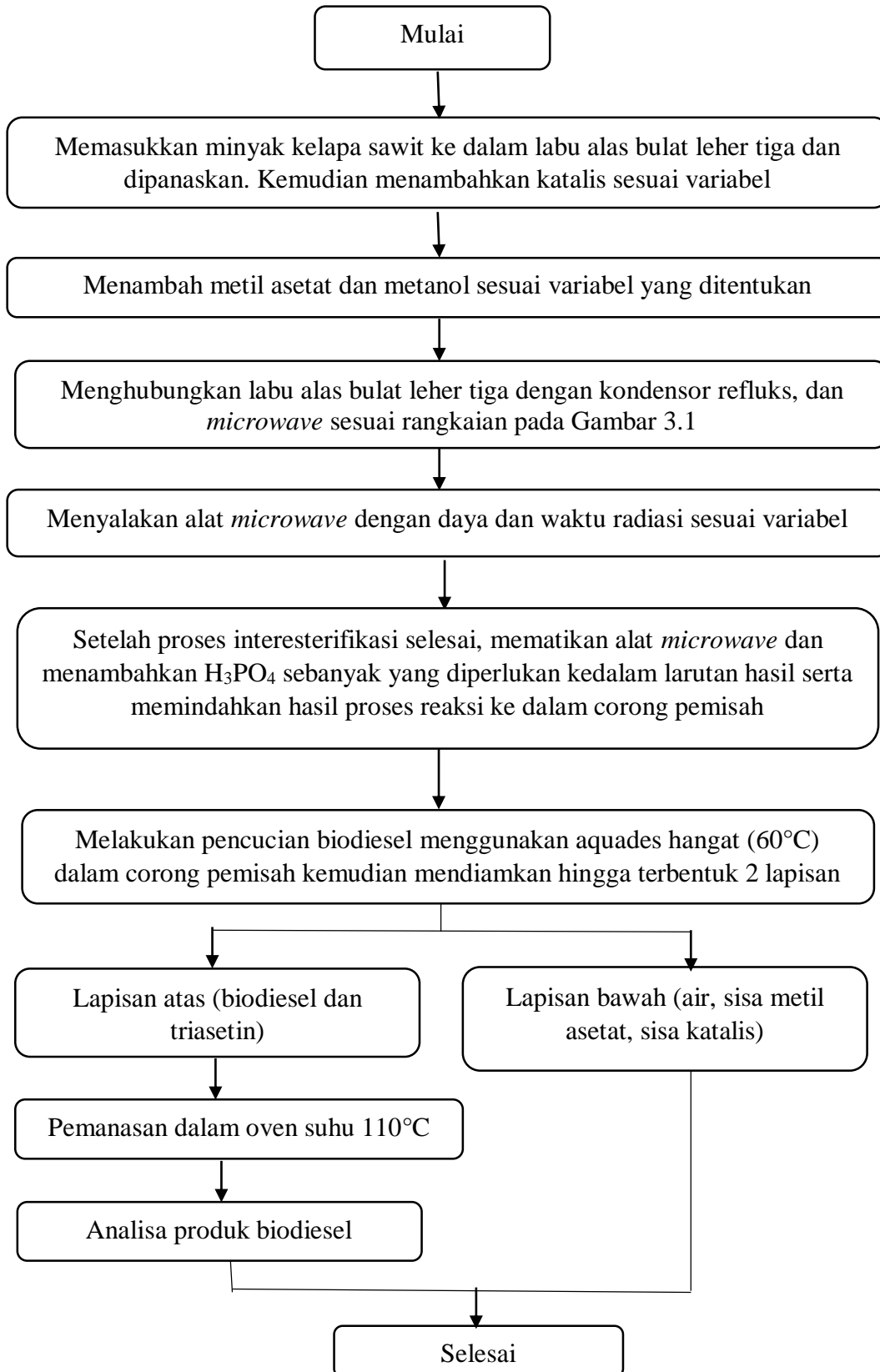
1. Mempersiapkan rangkaian alat seperti **Gambar 3.1** dan bahan (minyak kelapa sawit, metil asetat, kalium metoksida, metanol dan asam fosfat)
2. Memasukkan minyak kelapa sawit dan metil asetat dengan rasio molar sesuai variabel ke dalam labu alas bulat leher tiga. Kemudian panaskan sampai suhu yang sesuai dengan variabel yang ditetapkan dengan menggunakan *heating mantle*.
3. Menambahkan katalis dan metanol sesuai dengan variabel yang ditetapkan ke dalam labu alas bulat leher tiga.
4. Menghubungkan labu alas bulat leher tiga dengan kondensor refluks, dan *ultrasonic cleaning bath*, sesuai dengan **Gambar 3.1**.
5. Mengalirkan air pada sistem pendingin (kondensor refluks).
6. Menjalankan proses interesterifikasi dengan radiasi gelombang ultrasonik dari *ultrasonic cleaning bath* dengan frekuensi, suhu, dan waktu radiasi sesuai variabel yang ditentukan.
7. Setelah proses interesterifikasi selesai, mematikan *ultrasonic cleaning bath* dan menambahkan  $H_3PO_4$  sesuai yang diperlukan kedalam larutan hasil interesterifikasi.
8. Memindahkan hasil proses reaksi ke dalam corong pemisah.
9. Melakukan pencucian produk interesterifikasi dengan aquades hangat ( $60^\circ C$ ) sebanyak 25 ml disertai pengocokan. Kemudian diamkan sampai terbentuk dua lapisan dan memisahkan lapisan atas berupa biodiesel dan triasetin dengan lapisan bawah berupa air cucian yang membawa sisa metil asetat dan *impurities*.
10. Memanaskan lapisan atas (biodiesel dan triasetin) dalam oven bersuhu  $110^\circ C$  untuk mengurangi kadar air dalam biodiesel.
11. Mengulangi langkah 2 sampai 10 dengan variabel lain.
12. Melakukan analisa terhadap produk yang dihasilkan.



**Gambar 3.3** Diagram alir untuk pembuatan biodiesel menggunakan metode *Ultrasound-Assisted Interesterification*

### 3.3.2 Metode *Microwave-Assisted Interesterification*

1. Mempersiapkan rangkaian alat seperti **Gambar 3.2** dan bahan (minyak kelapa sawit, metil asetat, kalium metoksida, metanol dan asam fosfat)
2. Memasukkan minyak kelapa sawit ke dalam labu alas bulat leher tiga.. Kemudian panaskan sampai suhu yang sesuai dengan variabel yang ditetapkan dengan menggunakan *heating mantle*. Selanjutnya menambahkan katalis sesuai variabel.
3. Menambahkan metil asetat dan metanol sesuai dengan variabel yang ditetapkan ke dalam labu alas bulat leher tiga.
4. Menghubungkan labu alas bulat leher tiga dengan kondensor refluks, dan *microwave*, sesuai dengan **Gambar 3.2**.
5. Mengalirkan air pada sistem pendingin (kondensor refluks).
6. Menjalankan proses interesterifikasi dengan radiasi gelombang mikro dari *microwave* dengan daya dan waktu radiasi sesuai variabel yang ditentukan.
7. Setelah proses interesterifikasi selesai, mematikan *microwave* dan menambahkan  $H_3PO_4$  sebanyak yang diperlukan kedalam larutan hasil interesterifikasi.
8. Memindahkan hasil proses reaksi ke dalam corong pemisah.
9. Melakukan pencucian produk interesterifikasi dengan aquades hangat ( $60^\circ C$ ) sebanyak 25 ml disertai pengocokan. Kemudian diamkan sampai terbentuk dua lapisan dan memisahkan lapisan atas berupa biodiesel dan triasetin dengan lapisan bawah berupa air cucian yang membawa sisa metil asetat dan *impurities*.
10. Memanaskan lapisan atas (biodiesel dan triasetin) dalam oven bersuhu  $110^\circ C$  untuk mengurangi kadar air dalam biodiesel.
11. Mengulangi langkah 2 sampai 10 dengan variabel lain.
12. Melakukan analisa terhadap produk yang dihasilkan.



**Gambar 3.4** Diagram alir untuk pembuatan biodiesel menggunakan metode *Microwave-Assisted Interesterification*



### 3.4 Kondisi Operasi

Kondisi operasi yang tetap dijaga dalam penelitian ini adalah :

1. Tekanan atmosferik.
2. Volume aquades 25 mL (pencuci).
3. Frekuensi *ultrasound* 40 kHz.
4. Daya *microwave* 300 W.

### 3.5 Variabel Penelitian

1. Metode interesterifikasi : *Ultrasound-Assisted Interesterification* dan *Microwave-Assisted Interesterification*
2. Rasio molar metil asetat terhadap minyak : 3:1, 6:1, 9:1, 12:1, 15:1, 20:1, 25:1
3. Temperatur ( $^{\circ}\text{C}$ ) : 35, 45, 50, 55, 65
4. Konsentrasi katalis (w/w minyak) : 0,50%, 1,0%, 1,5%, 2,0%,
5. Waktu reaksi (menit) : 1, 3, 5, 7, 10, 15, 20, 25, 30.

### 3.6 Tahap Analisa Produk

1. Analisa *yield*

$$\text{Yield (\%)} = \frac{\text{Massa produk} \times \% \text{kadar kemurnian}}{\text{Massa minyak kelapa sawit}} \times 100\%.$$

Analisa *yield* digunakan untuk melihat konversi bahan baku ke produk. Fungsinya adalah mengetahui variabel manakah yang menghasilkan % yield paling optimal.

2. Analisa densitas

$$\text{Densitas} = \frac{\text{massa piknometer dan sampel} - \text{massa piknometer kosong}}{\text{volume piknometer}}$$

Analisa dilakukan menggunakan piknometer yang bertujuan untuk mengetahui nilai densitas dari produk hasil proses.

3. Analisa viskositas kinematik

$$\eta_{\text{ sampel}} = \frac{t_{\text{ sample}} \times \rho_{\text{ sample}}}{t_{\text{ air}} \times \rho_{\text{ air}}} \times \eta_{\text{air}}$$

$$V_k = \frac{\eta_{\text{ sampel}}}{\rho_{\text{ sampel}}}$$

Keterangan :

$\eta_{\text{sam}}$  = viskositas dinamik (g/cm.s)

t = waktu alir (sekon)

$\rho$  = densitas (g/mL)

vk = viskositas kinematik ( $\text{m}^2/\text{s}$ )

Analisa dilakukan dengan menggunakan viskometer *Ostwald* yang bertujuan untuk mengetahui nilai viskositas dari produk hasil proses.

#### 4. Analisa komposisi

Analisa dilakukan bertujuan untuk mengetahui macam zat dan konsentrasi yang terkandung dalam produk. Metode analisa yang dipakai adalah uji GCMS (*Gas Chromatography- Mass Spectroscopy*).

#### 5. Analisa kandungan *triacetin*

Analisa dilakukan dengan menggunakan analisa GC (*Gas Chromatography*) yang bertujuan untuk mengetahui kandungan *triacetin* pada produk.

### 3.7 Pemodelan Matematika

Pemodelan matematika untuk proses interesterifikasi dalam pembuatan biodiesel dengan metode *ultrasound-assisted interesterification* dan *microwave-assisted interesterification* yaitu:

1. Optimasi untuk menentukan kondisi optimum setiap faktor yang digunakan dengan menggunakan *Respon Surface Methodology* (RSM). *Software* tersebut adalah *Design-Expert* (State-Ease Inc., Minneapolis, USA) digunakan untuk mendapatkan koefisien dari model polinomial kuadrat. Faktor-faktor yang digunakan untuk optimasi antara lain: rasio molar metil asetat terhadap minyak, konsentrasi katalis, suhu, dan waktu interesterifikasi untuk metode *ultrasound-assisted interesterification* maupun metode *microwave-assisted interesterification*
2. Pemodelan matematika untuk proses interesterifikasi dengan metode *ultrasound-assisted interesterification* dan *microwave-assisted interesterification* yaitu pemodelan kinetika menggunakan model orde satu dan orde dua. Pemodelan dilakukan dengan menggunakan regresi linear dari plot konversi vs waktu untuk menentukan parameter (laju reaksi trigliserida ( $r_{TG}$ ), konsentrasi trigliserida ( $C_{TG}$ ), konstanta kinetika ( $k$ ), dan energi aktivasi ( $E_a$ )) dengan memasukkan nilai dari *slope* dan *intercept* yang didapatkan dari persamaan garis lurus hasil dari plot konversi vs waktu.

## BAB 4

### HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada dasarnya reaksi interesterifikasi merupakan salah satu alternatif proses pembuatan biodiesel selain proses transesterifikasi. Reaksi interesterifikasi ini menggunakan metil asetat sebagai pengganti alkohol pada reaksi transesterifikasi yang akan mengkonversi trigliserida menjadi metil ester dan *triacetin*. Sehingga tidak ada produk samping yang harus dibuang atau dipisahkan dari biodiesel. Reaksi yang terjadi pada proses interesterifikasi ini terdiri dari tiga reaksi *reversible* berurutan (Casas et al., 2011b) yang ditunjukkan pada Gambar 2.3. Trigliserida diubah menjadi *monoacetindiglycerides*, *diacetinmonoglycerides*, dan *triacetin*, dengan melepas molekul asam lemak metil ester pada tiap tahapnya (Hermansyah et al., 2009; Maddikeri et al., 2013). Berbeda dengan transesterifikasi, dimana reaksi interesterifikasi menggunakan metil asetat untuk menggantikan metanol dalam pembuatan biodiesel, sehingga satu molekul ester menukar kelompok alkohol dengan molekul ester lain seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.3. Hal ini menunjukkan bahwa campuran reaksi berubah dari polar ke non-polar. Berdasarkan Gambar 2.3 yang merupakan reaksi dasar dari interesterifikasi. Semua produk reaksi dihitung berdasarkan *limiting reactant* (reaksi pembatas). Pada percobaan kali ini yang bertindak sebagai *limiting reactant* adalah minyak kelapa sawit. Sehingga diharapkan minyak dapat terkonversi dengan maksimal dikarenakan metil asetat yang digunakan dalam jumlah berlebih.

Pada pembuatan biodiesel dari minyak kelapa sawit ini dilakukan dengan metode *ultrasound assisted interesterification* (UAI) dan *microwave assisted interesterification* (MAI). Dalam metode ini, digunakan kondensor refluks untuk mengkondensasikan uap metil asetat menjadi metil asetat dalam bentuk cair sehingga metil asetat tersebut akan kembali ke labu *distiller*. Hal ini mempertahankan metil asetat tetap dalam jumlah yang berlebih sehingga kontak antara minyak dan metil asetat terjadi terus menerus dan reaksi dapat berjalan sempurna. Proses interesterifikasi ini dilakukan dengan memanaskan minyak kelapa sawit sampai suhu 50<sup>0</sup>C kemudian ditambahkan katalis kalium metoksida sambil diaduk atau dikocok agar semakin tercampur. Hal ini dikarenakan pada

penelitian Casas, Ramos, & Peres, (2011b), pencampuran awal metil asetat dengan katalis kalium metoksida akan mengurangi kandungan metil asetat. Sedangkan apabila dilakukan pencampuran awal minyak dengan katalis kalium metoksida akan didapatkan *yield* yang lebih banyak. Setelah pencampuran minyak dan katalis, maka ditambahkan metil asetat sesuai rasio mol dan metanol dalam jumlah yang sangat sedikit. Karena penambahan sedikit metanol juga meningkatkan konversi trigliserida menjadi biodiesel sehingga akan meningkatkan *yield* biodiesel, namun apabila jumlah metanol tidak sesuai atau berlebih maka akan diperoleh gliserol (Casas et al., 2013a). Selanjutnya memasukkan labu *distiller* ke dalam *ultrasounic cleaner* untuk metode *ultrasound assisted interesterification* atau ke dalam *microwave* untuk metode *microwave assisted interesterification*. Setelah proses interesterifikasi selesai, maka ditambahkan sedikit asam fosfat untuk menghentikan aktifitas katalis sambil dikocok. Setelah itu, masukkan produk interesterifikasi ke dalam corong pemisah untuk dilakukan proses pencucian. Proses pencucian ini digunakan untuk membuang katalis dan sisa metil asetat yang tidak bereaksi. Proses pencucian ini menggunakan aquades hangat (50-60<sup>0</sup>C) sebanyak 25 mL dan dilakukan sebanyak 3 kali pencucian. Selanjutnya produk atas dari corong pemisah dipindahkan ke botol vial dan dimasukkan dalam oven selama 24 jam untuk menghilangkan kandungan air yang tersisa akibat proses pencucian.

Dalam penelitian ini juga dipelajari pengaruh dari beberapa parameter pada pembuatan biodiesel dari minyak kelapa sawit dengan proses interesterifikasi dengan menggunakan metode *ultrasound assisted interesterification* dan *microwave assisted interesterification*. Dimana parameter yang berpengaruh terhadap *yield* dan kualitas biodiesel meliputi rasio molar metil asetat terhadap minyak, konsentrasi katalis, temperatur, dan waktu interesterifikasi.

#### **4.1. Microwave-Assisted Esterification**

Sebelum memulai proses interesterifikasi, kami melakukan penelitian terkait pembuatan metil asetat dari asam asetat dan metanol menggunakan metode *microwave*. Pembuatan metil asetat ini merupakan langkah awal karena dalam pembuatan biodiesel dengan reaksi interesterifikasi, metil asetat yang digunakan sebagai reaktannya. Proses pembuatan metil asetat ini dilakukan menggunakan

metode *microwave-assisted esterification*. Pada proses esterifikasi metil asetat, asam asetat dimasukkan ke dalam labu bundar 1000 ml, kemudian ditambahkan katalis asam sulfat sesuai konsentrasi (0, 3.5, 7 (% wt asam asetat)), selanjutnya ditambahkan metanol sesuai rasio (metanol terhadap asam asetat) yang ditentukan (0.75, 1, 1.25 (v/v)). Setelah itu, memasukkan labu bundar yang sudah mengandung reaktan dan katalis ke dalam *microwave*. *Microwave* dihidupkan sebagai sumber panas sesuai dengan kondisi operasi yang ditentukan (300, 450, dan 600 W) selama waktu reaksi yang ditentukan (10, 20, dan 30 menit). Setelah reaksi selesai, isi reaktor yang mengandung metil asetat yang masih tercampur dengan zat lain (sisa asam asetat, metanol, air dan katalis tetap) didinginkan dan dianalisa. Selanjutnya dilakukan optimasi pembuatan metil asetat dengan metode *microwave-assisted esterification* dengan *Response Surface Methodology* (RSM).

Desain eksperimen dengan metode RSM dipilih untuk melakukan optimasi faktor-faktor yang mempengaruhi esterifikasi asam asetat dan metanol untuk mendapatkan konversi yang maksimal. Pada penelitian ini, proses esterifikasi asam asetat dengan metanol diselidiki untuk memproduksi metil asetat di bawah kondisi operasi yang berbeda. Parameter-parameter operasi antara lain, daya *microwave* (A): 300-600 Watt, dan rasio metanol terhadap asam asetat (B): 0.75-1.25 (v/v), konsentrasi katalis: 0-7 (% wt), dan waktu reaksi (D): 10-30 menit. Empat faktor dengan tiga level *Box-Behnken Design* (BBD) digunakan untuk mengoptimalkan dan menyelidiki pengaruh variabel proses terhadap respon. Untuk mendapatkan kondisi reaksi yang optimal, 29 percobaan dirancang menggunakan *Design-Expert® Software Trial Version* (Stat-Ease Inc., Minneapolis, MN, USA) yang ditunjukkan pada Tabel 4.1. Tabel 4.1 juga menunjukkan hasil eksperimen (Y) dan prediksi berdasarkan model RSM. Selain itu, hasil penelitian ini juga menjelaskan bahwa ada kontak antara faktor-faktor yang mempengaruhi konversi metil asetat (Heri Septya Kusuma, Ansori, Wibowo, Bhuana, & Mahfud, 2018). Respon yang diukur dimodelkan menggunakan model empiris. Konversi yang didapatkan dari hasil eksperimen kemudian diinput kembali ke dalam program *Design-Expert* untuk dimodelkan terhadap persamaan regresi kuadrat. Model persamaan polinomial kuadrat dihasilkan agar sesuai dengan respons eksperimental disajikan oleh persamaan (19):

$$\begin{aligned}
\text{Conversion (\%)} = & 71,29726 - 0,025076 * \text{Microwave power} \\
& + 25,87789 * \text{Methanol-to-acetic acid ratio} \\
& + 5,83357 * \text{Concentration of sulphuric acid} + 0,017584 * \text{Reaction time} \\
& + 0,013052 * \text{Microwave power} * \text{Methanol-to-acetic acid ratio} \\
& - 0,00099 * \text{Microwave power} * \text{Concentration of sulphuric acid} \\
& + 0,000317 * \text{Microwave power} * \text{Reaction time} \\
& - 0,165198 * \text{Methanol-to-acetic acid ratio} * \text{Concentration of sulphuric acid} \\
& + 0,139682 * \text{Methanol-to-acetic acid ratio} * \text{Reaction time} \\
& - 0,003414 * \text{Concentration of sulphuric acid} * \text{Reaction time} \\
& + 0,000013 * \text{Microwave power}^2 - 12,75003 * \text{Methanol-to-acetic acid ratio}^2 \\
& - 0,516513 * \text{Concentration of sulphuric acid}^2 \\
& - 0,008141 * \text{Reaction time}^2
\end{aligned} \tag{19}$$

Persamaan dalam hal faktor aktual dapat digunakan untuk membuat prediksi tentang respons untuk tingkat yang diberikan masing-masing faktor. Di sini, level harus ditentukan dalam unit asli untuk setiap faktor.

**Table 4.1.** Hasil nilai eksperimen dan prediksi untuk produksi metil asetat menggunakan *microwave* with *Box-Behnken design* (BBD)

Microwave power (W)	Methanol-to-acetic acid ratio (mL/mL)	Concentration of catalyst (%wt)	Reaction time (min)	conversion (%)		
				Actual	Predicted	Residual
300	1,00	7	20	95,17	95,61	-0,43
300	1,00	3,5	10	95,21	96,06	-0,86
300	1,00	0	20	84,85	83,79	1,06
300	1,00	3,5	30	93,92	94,36	-0,44
300	1,25	3,5	20	96,81	96,86	-0,05
300	0,75	3,5	20	94,32	93,60	0,72
450	1,00	0	30	82,22	83,35	-1,12
450	0,75	7	20	91,89	92,42	-0,54
450	1,00	3,5	20	95,68	96,13	-0,45
450	1,00	7	10	95,44	94,87	0,57

450	0,75	3,5	30	91,93	91,68	0,25
450	1,00	0	10	82,87	83,86	-0,99
450	1,00	7	30	94,32	93,88	0,44
450	1,00	3,5	20	96,55	96,13	0,42
450	1,25	3,5	10	97,44	96,66	0,77
450	1,00	3,5	20	95,84	96,13	-0,29
450	1,25	0	20	85,95	85,88	0,07
450	0,75	3,5	10	93,66	93,13	0,53
450	0,75	0	20	80,90	81,36	-0,46
450	1,00	3,5	20	96,06	96,13	-0,08
450	1,25	7	20	96,36	96,37	0,00
450	1,00	3,5	20	96,54	96,13	0,40
450	1,25	3,5	30	97,10	96,61	0,49
600	1,00	0	20	87,09	85,63	1,45
600	0,75	3,5	20	92,92	93,43	-0,50
600	1,25	3,5	20	97,37	98,64	-1,27
600	1,00	7	20	95,33	95,37	-0,04
600	1,00	3,5	30	96,51	96,12	0,39
600	1,00	3,5	10	95,89	95,91	-0,03

Hasil ANOVA dari permodelan hasil konversi terhadap persamaan regresi kuadrat untuk eksperimen esterifikasi metil asetat berbantuan *microwave* ditampilkan dalam Tabel 4.2. Hasil ANOVA menunjukkan bahwa model memiliki nilai *p-value* dan beberapa efek yang signifikan ( $p < 0,05$ ). Hal ini menunjukkan bahwa model kuadratik dapat merepresentasikan data eksperimen dengan baik.

**Table 4.2.** ANOVA untuk RSM model kuadratik pada konversi metil asetat

<i>Source of variations</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-value</i>	<i>p-value</i>	
<b>Model</b>	684,1800	14	48,8700	57,1800	< 0,0001	*
A-Microwave power	1,9300	1	1,9300	2,2600	0,1547	
B-Methanol-to-acetic acid ratio	53,7700	1	53,7700	62,9100	< 0,0001	*

C-Concentration of sulphuric acid	348,2600	1	348,2600	407,4800	< 0,0001	*
D-Reaction time	1,6900	1	1,6900	1,9800	0,1813	
AB	0,9583	1	0,9583	1,1200	0,3076	
AC	1,0800	1	1,0800	1,2600	0,2800	
AD	0,9058	1	0,9058	1,0600	0,3207	
BC	0,0836	1	0,0836	0,0978	0,7591	
BD	0,4878	1	0,4878	0,5707	0,4625	
CD	0,0571	1	0,0571	0,0668	0,7998	
A <sup>2</sup>	0,5663	1	0,5663	0,6626	0,4293	
B <sup>2</sup>	4,1200	1	4,1200	4,8200	0,0455	*
C <sup>2</sup>	259,6800	1	259,6800	303,8500	< 0,0001	*
D <sup>2</sup>	4,3000	1	4,3000	5,0300	0,0416	*
<b>Residual</b>	11,9700	14	0,8547			
Lack of Fit	11,3300	10	1,1300			
Pure Error	0,6318	4	0,1580			
<b>Cor Total</b>	696,1500	28				

\*df = *degree of freedom*

\*P-value < 0.05 menunjukkan signifikan

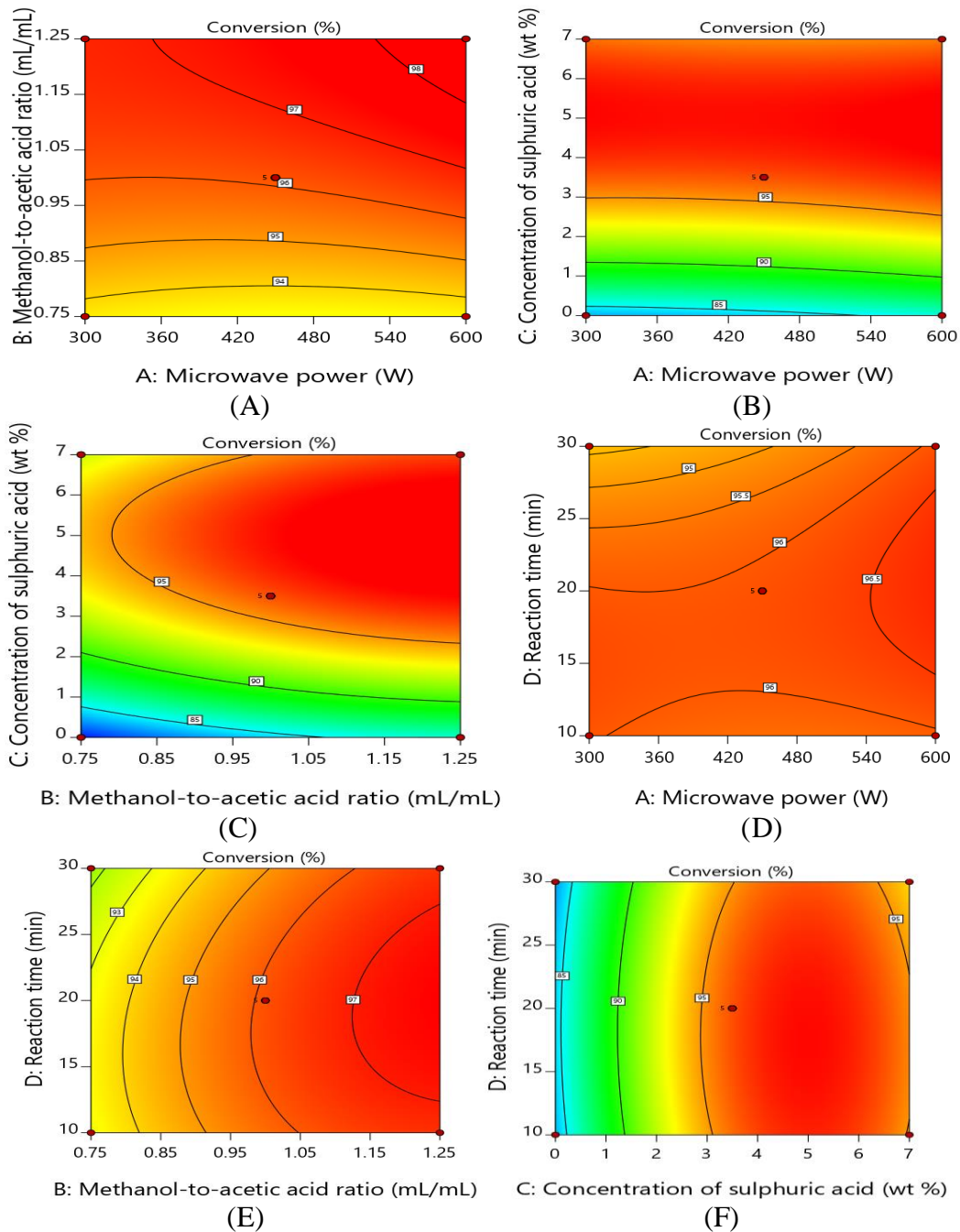
Berdasarkan Tabel 4.2., dapat dilihat bahwa model F-nilai 57,18 menyiratkan model ini signifikan. Hanya ada kemungkinan 0,01% bahwa nilai-F sebesar ini dapat terjadi karena kebisingan. Nilai P yang kurang dari 0,0500 menunjukkan istilah model yang signifikan. Dalam hal ini, koefisien linier rasio metanol terhadap asam asetat (B), dan konsentrasi katalis (C) adalah istilah model yang signifikan. Selain itu, koefisien kuadrat rasio metanol terhadap asam asetat (B<sup>2</sup>), konsentrasi katalis (C<sup>2</sup>), dan waktu reaksi (D<sup>2</sup>) juga ditemukan secara signifikan ( $p < 0,05$ ), yang menunjukkan bahwa B, C, B<sup>2</sup>, C<sup>2</sup>, D<sup>2</sup> merupakan faktor utama yang mempengaruhi konversi metil asetat. Adapun koefisien lainnya (daya *microwave* (A), waktu reaksi (D), AB, AC, AD, BC, BD, CD, A<sup>2</sup>) menunjukkan istilah model yang tidak signifikan karena nilai-p lebih besar dari 0,0500. Hal ini menunjukkan bahwa model cukup akurat untuk memprediksi setiap kombinasi faktor independen dalam rentang penelitian tersebut.

Model yang diperoleh dalam Persamaan (19), memiliki nilai R<sup>2</sup> sebesar 0,9828, yang menunjukkan bahwa model yang diusulkan menjelaskan 98% dari nilai-nilai eksperimental dan hanya 2% dari total variasi dalam Persamaan (19) yang dihasilkan tidak dapat dijelaskan. Nilai R<sup>2</sup> yang tinggi menunjukkan korelasi



yang sangat baik antara nilai respon eksperimental dan prediksi sehingga keandalan model tinggi dalam memprediksi konversi metil asetat. Prediksi  $R^2$  0,9048 dalam perjanjian yang masuk akal dengan *Adjusted-R<sup>2</sup>* 0,9656; yaitu perbedaannya kurang dari 0,2 yang berarti model sesuai. Selain itu, koefisien variasi yang relatif rendah (0,9944) menunjukkan tingkat presisi yang tinggi dan memiliki keandalan yang lebih baik dalam melakukan eksperimen. "Adequate Precision" mengukur rasio sinyal terhadap noise. Rasio lebih besar dari 4 diinginkan. Rasio sebesar 25,988 menunjukkan sinyal yang memadai sehingga model ini dapat digunakan untuk menavigasi ruang desain selanjutnya. Nilai standar deviasi model sebesar 0,9245. Nilai yang kecil dari standar deviasi ini menunjukkan korelasi yang baik antara data eksperimen dan model prediksi (Ahmad, Alkharfy, Wani, & Raish, 2015; Elmoubarki et al., 2017). Dengan demikian, model yang ditetapkan memberikan hasil yang akurat dan memuaskan untuk proses esterifikasi metil asetat.

Dalam penelitian ini, juga digunakan plot kontur 2D untuk menyelidiki pengaruh utama dan interaksi dari beberapa faktor terhadap respon yang berupa konversi metil asetat yang dibuat dari proses esterifikasi menggunakan bantuan *microwave*. Plot kontur merupakan representasi grafis dari persamaan regresi yang menunjukkan dua faktor, sementara faktor lainnya dipertahankan pada tingkat yang tetap. Plot ini menghadirkan efek dari daya microwave (A), rasio metanol terhadap asam asetat (B), konsentrasi katalis (C), waktu reaksi (D) untuk esterifikasi metil asetat yang disajikan pada Gambar 4.1. Hasil eksperimen menunjukkan bahwa konversi metil asetat bertambah seiring daya, rasio metanol terhadap asam asetat, konsentrasi katalis dan waktu reaksi. Melalui optimasi RSM dengan BBD, diketahui bahwa kondisi optimal untuk reaksi esterifikasi menggunakan *microwave* adalah sebagai berikut: daya gelombang mikro pada 577,47 W, rasio metanol dengan asam asetat 1,19 (v/v), konsentrasi katalis 4,08% (b/b) dan waktu reaksi 24,45 menit dengan hasil prediksi konversi metil asetat sebesar 98,76%.



**Gambar 4.1.** Plot 2D menunjukkan pengaruh daya microwave, rasio metanol terhadap asam asetat, konsentrasi katalis, dan waktu reaksi terhadap konversi metil asetat menggunakan *microwave-assisted esterification* dengan BBD

#### 4.2. Parameter yang Berpengaruh pada Proses Interesterifikasi Minyak Kelapa Sawit dan Metil Asetat menjadi Biodiesel

*Yield* merupakan perbandingan antara massa produk biodiesel dengan massa bahan baku awal (minyak kelapa sawit) kemudian dikalikan kadar kemurnian. Data

(massa biodiesel) yang didapat dari percobaan bukan merupakan biodiesel murni dikarenakan adanya minyak yang masih belum terkonversi pada proses interesterifikasi terikut pada produk. Penghitungan *yield* dilakukan dengan cara sebagai berikut:

$$\% Yield = \frac{\text{massa produk} \times \% \text{kadar kemurnian}}{\text{massa minyak kelapa sawit}} \times 100\% \quad (20)$$

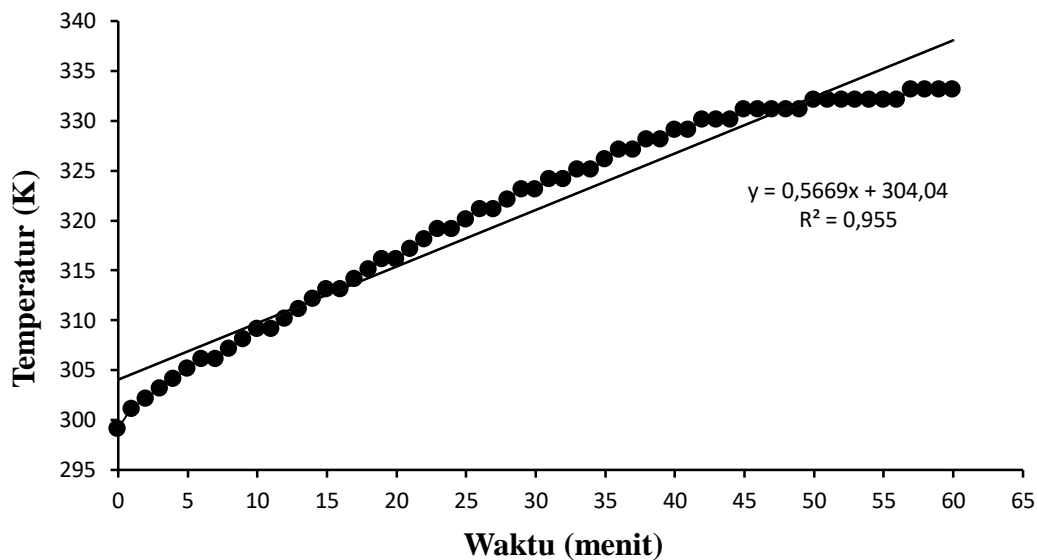
(Tesfa, Mishra, Gu, & Powles, 2010)

#### **4.2.1. *Ultrasound-Assisted Interesterification (UAI)***

Salah satu metode pembuatan biodiesel modern yang kini dikembangkan adalah *Ultrasound-Assisted Method (UAI)*. Pada pembuatan biodiesel dengan menggunakan metode *ultrasound assisted interesterification* digunakan beberapa parameter untuk mengetahui parameter apa saja yang mempengaruhi *yield* dan kualitas biodiesel. Parameter yang digunakan pada metode *ultrasound assisted interesterification* meliputi rasio molar metil asetat terhadap minyak kelapa sawit antara 3:1, 6:1, 9:1, 12:1, 15:1, 20:1, dan 25:1, konsentrasi katalis antara 0,5; 1; 1,5; dan 2% (w/w), temperatur antara 35, 45, 55, dan 65<sup>0</sup>C, serta waktu interesterifikasi antara 1, 3, 5, 7, 10, 15, 20, 25, dan 30 menit.

##### **4.2.1.1. Profil suhu dalam proses interesterifikasi menggunakan gelombang ultrasonik (*ultrasound*)**

Dalam menginvestigasikan pengaruh besaran energi gelombang ultrasonik yang dipancarkan pada metode *ultrasound-assisted interesterification* menggunakan minyak kelapa sawit dan metil asetat, diselediki dengan meninjau kenaikan suhu persatuan waktu. Perlu diperhatikan bahwa tinjauan pada profil suhu ini hanya meninjau pada penggunaan parameter terbaik dari variabel-variabel yang digunakan, yaitu rasio molar metil asetat terhadap minyak 15:1 dan konsentrasi katalis 1% (w/w) selama 60 menit. Profil suhu dari berbagai daya diperlihatkan dari Gambar 4.2.

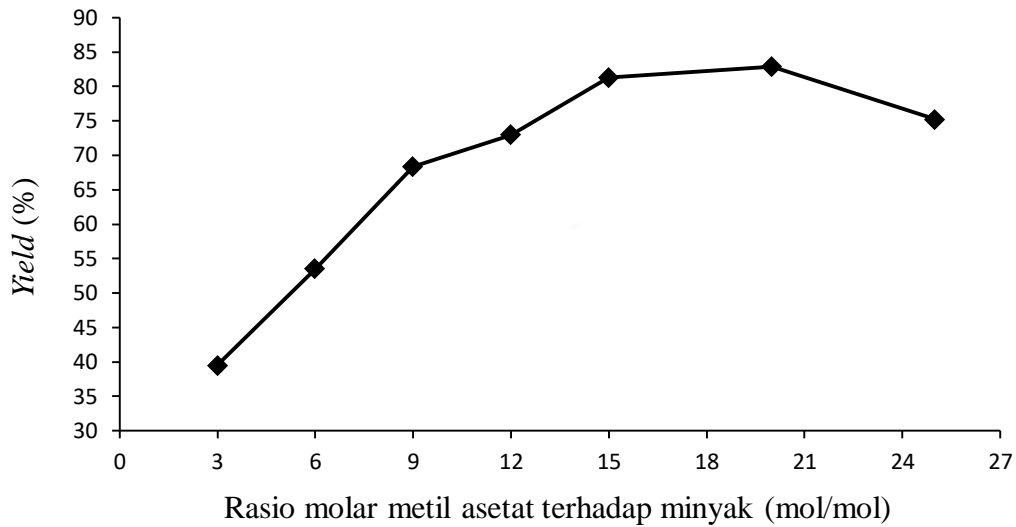


**Gambar 4.2.** Pengaruh waktu reaksi terhadap kenaikan suhu reaktan

Pada Gambar 4.2, menunjukkan bahwa suhu meningkat secara linear tiap waktu selama proses interesterifikasi. Semakin lama waktu reaksi akan memberikan kenaikan suhu yang semakin kecil tiap menitnya. Selain itu, laju pemanasan juga dikaji dengan melakukan regresi dari setiap garis sehingga didapatkan persamaan garis  $y = 0,5669x + 304,04$ . Dimana laju pemanasan adalah turunan pertama dari hubungan suhu terhadap waktu sehingga laju pemanasan,  $\beta = \frac{dT}{dt}$  yang diperoleh sebesar 0,5669 K/min.

#### 4.2.1.2. Pengaruh Rasio Mol Metil Asetat dan Minyak terhadap Yield

Jumlah metil asetat yang digunakan dalam reaksi interesterifikasi akan mempengaruhi *yield* yang dihasilkan. Kelebihan metil asetat biasanya digunakan untuk mendorong reaksi ke arah depan. Semakin sedikit metil asetat yang digunakan akan mengurangi biaya produksi biodiesel. Untuk mengetahui seberapa banyak metil asetat yang harus digunakan terhadap banyaknya minyak, maka dilakukan percobaan dengan variabel tetap yang digunakan antara lain temperatur 55<sup>0</sup>C dengan konsentrasi katalis 1% selama waktu interesterifikasi 5 menit untuk rasio mol metil asetat terhadap minyak 3:1, 6:1, 9:1, 12:1, 15:1, 20:1, dan 25:1.



**Gambar 4.3.** Pengaruh rasio mol metil asetat dan minyak terhadap *yield* pada *ultrasound assisted interesterification*.

Dari Gambar 4.3, dapat dijelaskan bahwa semakin tinggi rasio mol metil asetat terhadap minyak maka *yield* yang didapatkan cenderung meningkat. Hal ini disebabkan karena semakin tinggi rasio metil asetat terhadap minyak akan mendorong reaksi interesterifikasi ke arah produk dan juga semakin sering kontak yang terjadi antara metil asetat dan minyak sehingga akan menghasilkan peningkatan konversi trigliserida menjadi biodiesel. Namun kecepatan peningkatannya semakin menurun hingga pada titik rasio metil asetat terhadap minyak 20:1, dimana rasio lebih tinggi dari 20:1 akan menyebabkan *yield*nya menurun. Hal ini dapat dikaitkan dengan fakta bahwa penggunaan rasio molar yang lebih tinggi menghasilkan produk encer yang memicu reaksi balik sehingga dapat mengurangi konversi biodiesel (K. T. Tan, Lee, & Mohamed, 2011). Visioli et al., (2018) juga melaporkan bahwa kelebihan metil asetat dapat berkontribusi pada konsentrasi reagen yang rendah dalam medium dan menghambat kemajuan reaksi. Selain itu, metil asetat yang tidak bereaksi dapat membatasi keseimbangan reaksi yang menghasilkan rendemen ester yang rendah (Patil, Reddy, Muppaneni, & Deng, 2017). Hal ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Subhedar dan Gogate, (2016), yang menjelaskan bahwa semakin tinggi rasio molar minyak terhadap metil asetat menyebabkan konversi biodiesel yang lebih tinggi yaitu pada rasio 1:9, namun peningkatan lebih lanjut mengakibatkan penurunan hasil

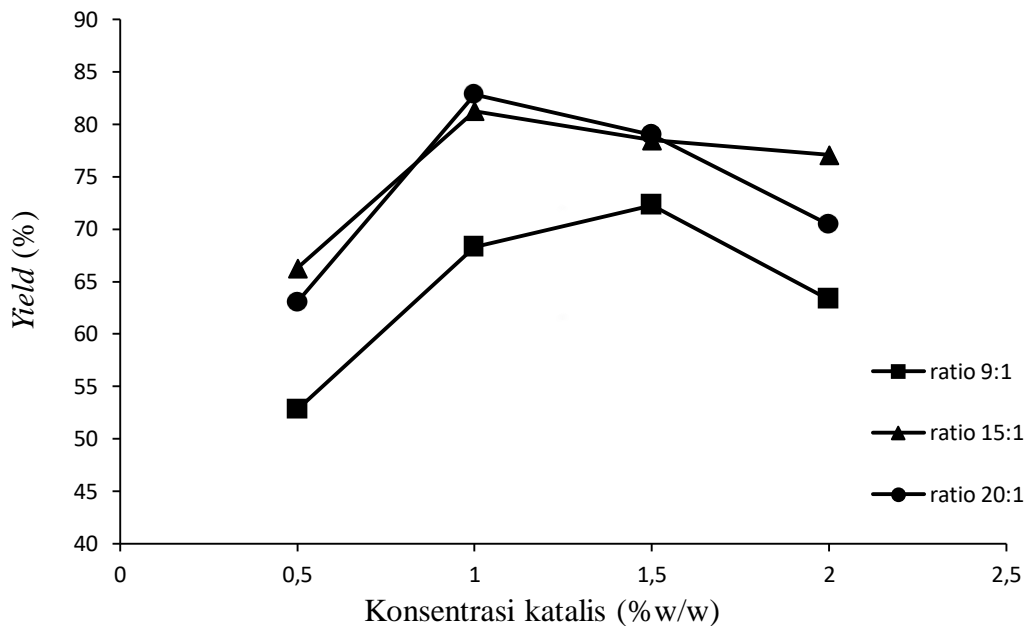
biodiesel. Begitu pula penelitian yang dilakukan oleh Ribeiro et al., (2018). Mereka menjelaskan bahwa semakin tinggi rasio molar antara metil asetat dengan minyak akan menyebabkan kadar FAME dan *triacetin* semakin meningkat. Selanjutnya, dipilih rasio molar minyak terhadap metil asetat 1:20 sebagai kondisi terbaik untuk melanjutkan penyelidikan parameter reaksi, karena peningkatan rasio molar hingga 1:40 tidak mewakili peningkatan besar dalam kadar FAME dan *triacetin*, dan konsumsi pereaksi tinggi. Selain itu, mereka mengamati bahwa rasio molar memiliki sedikit pengaruh dalam laju reaksi, yang diharapkan karena semakin tinggi rasio molar, semakin besar pengenceran reagen dan semakin kecil laju reaksi. Dapat dilihat bahwa penggunaan pendekatan bantuan ultrasound menghasilkan kelebihan metil asetat yang lebih rendah sebagai yang optimal dan juga hasil yang lebih tinggi karena 96,1% diperoleh dalam 5 menit waktu reaksi. Hasil yang diperoleh dapat dikaitkan dengan peristiwa kavitasi yang dihasilkan karena propagasi gelombang ultrasonik dalam medium cair yang dapat mengintensifkan aplikasi pemrosesan fisik dan kimia (Gogate, 2008). Untuk pekerjaan saat ini yang berhubungan dengan produksi biodiesel, efek fisik seperti turbulensi yang kuat dan arus sirkulasi cair (aliran akustik) yang menghasilkan pembentukan emulsi yang halus memberikan area permukaan yang ditingkatkan untuk reaksi dan peningkatan laju perpindahan massa, memainkan peran kontrol dalam memutuskan intensifikasi (Subhedar & Gogate, 2016).

Pada Gambar 4.3 juga menjelaskan bahwa dari rasio molar metil asetat terhadap minyak dari 3:1 sampai 15:1 diperoleh peningkatan *yield* biodiesel sebesar 81,19%, yaitu dari 39,54% sampai 81,26%. Selanjutnya dari rasio 15:1 sampai 20:1 hanya terjadi kenaikan yang sangat sedikit, yakni sebesar 1,95% dari *yield* 81,26% sampai 82,85%. Sedangkan untuk rasio molar yang lebih dari 20:1 menyebabkan penurunan nilai *yield* sebesar 9,18%, yaitu dari 82,85% ke 75,24%. Oleh karena itu, dipilih rasio terbaik adalah 15:1 dimana *yield* yang dihasilkan sebesar 81,26%, rasio yang lebih tinggi hanya akan menambah pengeluaran untuk produksi.

#### **4.2.1.3. Pengaruh Konsentrasi Katalis terhadap Yield**

Dalam suatu penelitian yang bertujuan untuk mencari kondisi yang terbaik dari suatu reaksi, maka pengaruh banyaknya konsentrasi katalis (banyaknya

konsentrasi katalis didasarkan pada banyaknya minyak kelapa sawit yang digunakan) terhadap *yield* sangat penting diketahui karena juga berhubungan dengan nilai ekonomis suatu proses. Katalis berperan penting untuk mempercepat reaksi dalam proses pembentukan metil ester karena katalis disini berfungsi untuk menurunkan energi aktivasi. Untuk mengetahui pengaruh konsentrasi katalis terhadap *yield* biodiesel digunakan variabel temperatur 55<sup>0</sup>C, rasio mol metil asetat terhadap minyak 9:1, 15:1, dan 20:1 dengan waktu interesterifikasi 5 menit untuk konsentrasi katalis 0.5%; 1%; 1.5%; dan 2% (w/w).



**Gambar 4.4.** Pengaruh konsentrasi katalis terhadap *yield* pada *ultrasound assisted interesterification*.

Berdasarkan Gambar 4.4, dapat diketahui bahwa kenaikan dan penurunan *yield* dengan rasio molar metil asetat terhadap minyak mempunyai pola yang hampir sama terutama pada rasio 15:1 maupun 20:1. Sedangkan untuk rasio 9:1 memiliki pola yang berbeda. Akan tetapi *yield* biodiesel yang dihasilkan pada rasio 20:1 atau 15:1 jauh lebih tinggi dari pada yang dihasilkan rasio 9:1. Pada rasio 15:1 dan 20:1 juga diperoleh *yield* tertinggi pada konsentrasi katalis 1%(w/w) yaitu sebesar 81,26% untuk rasio 15:1 dan 82,85% untuk rasio 20:1. Namun berbeda pada rasio 9:1 diperoleh *yield* tertinggi pada konsentrasi katalis 1,5% yaitu sebesar 72,29%. Pada peningkatan konsentrasi katalis dari 0,5% sampai 1% diperoleh kenaikan nilai *yield* pada semua rasio molar yang diberikan, yaitu dari 52,81%

menjadi 68,33% (untuk rasio 9:1), dari 66,26% sampai 81,26% (untuk rasio 15:1), dan dari 63,04% ke 82,85% (untuk rasio 20:1). Namun, peningkatan lebih lanjut dalam konsentrasi katalis dari 1 sampai 2% menyebabkan nilai *yield* yang cenderung menurun, yaitu dari 81,26% ke 77,08% (untuk rasio 15:1) dan dari 82,85% ke 70,44% (untuk rasio 20:1). Sedangkan untuk rasio 9:1 terjadi peningkatan *yield* yang diperoleh dari penambahan konsentrasi katalis dari 1% ke 1,5%, yaitu dari 68,33% ke 72,29%. Selanjutnya terjadi penurunan *yield* untuk katalis 2%, menjadi 63,30%. Hal ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Maddikeri et al., (2013), mereka menjelaskan bahwa konsentrasi katalis (kalium metoksida) yang berada pada 1% akan meningkatkan konversi reaksi sebesar 90%, sebaliknya konsentrasi yang lebih kecil (0,5%) akan menyebabkan tidak sempurnanya konversi trigliserida menjadi metil ester sehingga *yield* yang akan dihasilkan pun sedikit. Sedangkan, peningkatan lebih lanjut dalam konsentrasi katalis dari 1 menjadi 1,25% tidak menunjukkan peningkatan yang signifikan dalam hasil biodiesel. Begitupun penelitian yang dilakukan oleh Medeiros et al., (2018) yang melaporkan reaksi interesterifikasi, dimana konsentrasi katalis 1% menghasilkan konversi trigliserida tertinggi sebesar 94,64%. Sebaliknya, peningkatan konsentrasi katalis melebihi 1,17% tidak menyebabkan peningkatan konversi biodiesel yang signifikan. Selain itu, Kashyap et al., (2019a) juga melaporkan proses interesterifikasi dari minyak karanja dengan bantuan ultrasonik dengan konsentrasi katalis 0,5 sampai 3% wt. Dimana mereka melaporkan bahwa nilai *yield* yang optimal diperoleh pada konsentrasi katalis 1%.

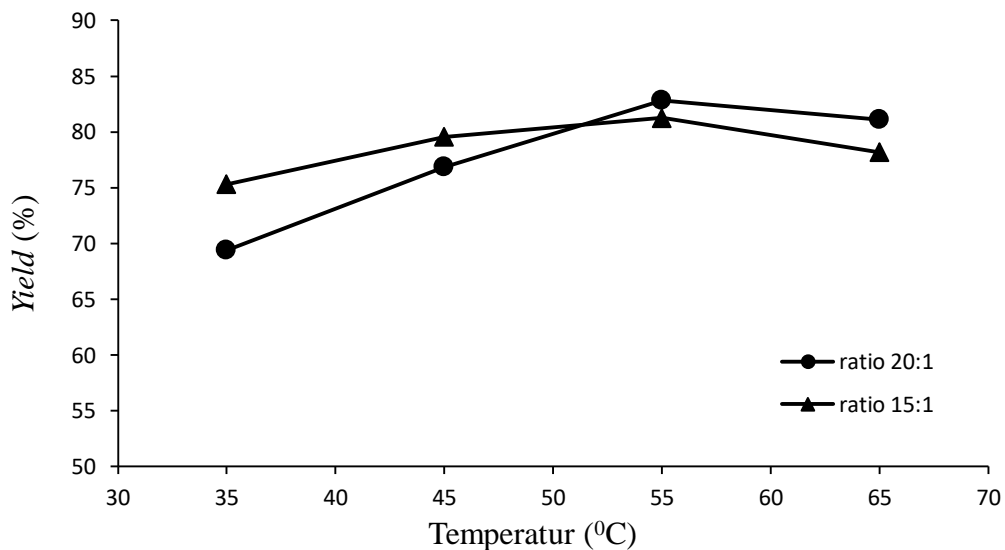
Oleh karena itu, dapat disimpulkan bahwa dengan adanya penambahan katalis dalam reaksi interesterifikasi dapat meningkatkan *yield* biodiesel yang dihasilkan. Hal ini sesuai dengan hukum Arrhenius, yang menyatakan bahwa dengan adanya penambahan katalis dapat mengaktifkan zat-zat pereaksi sehingga energi aktivasi semakin kecil dan juga dapat meningkatkan laju reaksi (Levenspiel, 1999). Selain itu, juga didapatkan konsentrasi katalis yang paling optimal adalah 1% (w/w), yang didasarkan pada kenyataan bahwa peningkatan konsentrasi katalis lebih lanjut tidak dapat meningkatkan konversi melainkan menurunkan *yield* biodiesel yang diperoleh. Selain itu, semakin sedikit katalis yang digunakan maka akan lebih ekonomis dalam biaya produksinya. Menurut El-gendy et al., (2015) konsentrasi



katalis yang tinggi dapat menyebabkan resistensi terhadap transfer massa, memperlambat laju reaksi, sehingga akhirnya menurunkan konversi biodiesel. Sedangkan menurut Chen et al., (2012) bahwa penggunaan katalis basa yang berlebih juga akan terikut pada lapisan organik, sehingga asam lemak bebas yang terkandung dalam bahan baku akan bereaksi dengan katalis basa berlebih yang dapat meningkatkan viskositas dari biodiesel sehingga terbentuk lebih banyak gel, dimana metil ester terlarut dalam *impurities* pada proses pencucian sehingga menyebabkan *yield* metil ester menjadi berkurang.

#### 4.2.1.4. Pengaruh Temperatur terhadap *Yield*

Selain dipengaruhi jumlah rasio mol dan konsentrasi katalis, *yield* yang dihasilkan juga dipengaruhi oleh temperatur. Temperatur merupakan parameter penting dalam suatu reaksi kimia. Temperatur yang optimal sangat diperlukan karena suatu reaksi mempunyai suhu reaksi tertentu. Dimana temperatur yang terlalu rendah dapat menyebabkan reaksi itu tidak terjadi, sedangkan apabila temperaturnya terlalu tinggi akan berakibat menguapkan reaktan yang digunakan sehingga akan menyebabkan *yield* yang diperoleh kurang maksimal. Untuk mengetahui pengaruh temperatur terhadap *yield* biodiesel, maka digunakan variabel rasio mol metil asetat terhadap minyak 15:1 dan 20:1 dengan konsentrasi katalis 1% selama waktu interesterifikasi 5 menit untuk temperatur 35, 45, 55, dan 65°C.



**Gambar 4.5.** Pengaruh temperatur terhadap *yield* pada *ultrasound assisted interesterification*.

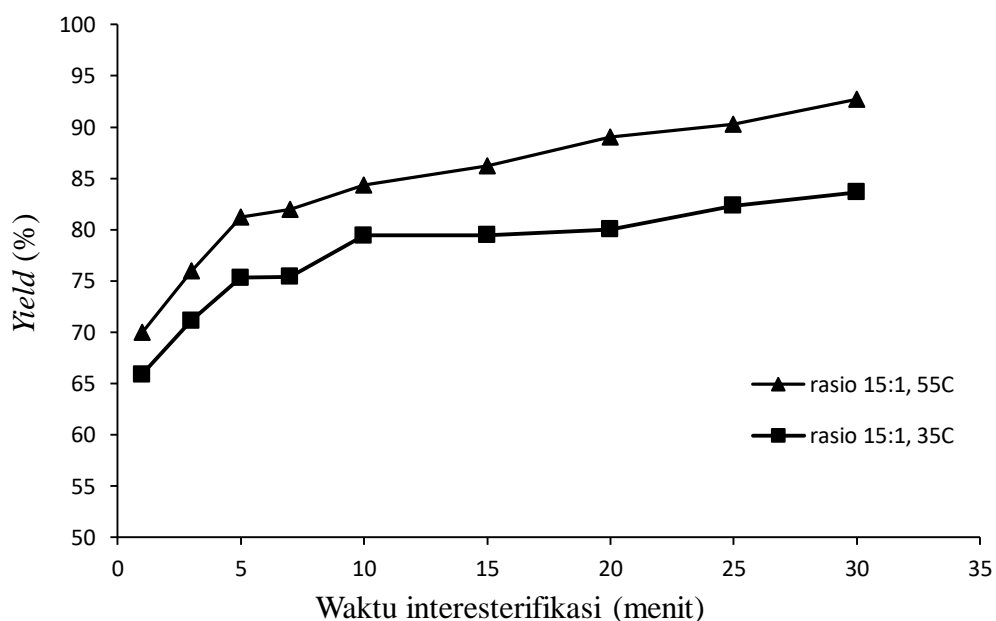
Variabel lain yang mempengaruhi *yield* biodiesel adalah temperatur. Berdasarkan Gambar 4.5, semakin tinggi temperatur reaksi maka *yield* yang dihasilkan semakin meningkat. Dimana pada peningkatan suhu dari 35 sampai 55<sup>0</sup>C, terjadi kenaikan *yield* biodiesel yang dihasilkan yaitu dari 75,32% ke 81,26% (rasio 15:1) dan dari 69,42% ke 82,85% (rasio 20:1). Hal ini disebabkan semakin tinggi suhu reaksi akan menghasilkan kontak reaktan yang lebih baik sehingga kecepatan reaksi pun semakin meningkat dan konversi minyak menjadi biodiesel juga akan meningkat. Selain itu, suhu operasi yang lebih tinggi menyebabkan tingkat efek kavitasi yang lebih rendah (Maddikeri et al., 2013). Sedangkan menurut Kashyap et al., (2019a), temperatur yang lebih tinggi secara signifikan mengurangi viskositas dan tegangan permukaan cairan yang bertanggung jawab untuk mengurangi gaya kohesif dalam cairan sehingga membuat kavitasi lebih mudah. Suhu tinggi juga dapat meningkatkan keberadaan uap cair selama siklus kompresi yang mempengaruhi aktivitas kavitasi. Hal ini sesuai dengan penelitian yang dilaporkan oleh Maddikeri et al., (2013) dan Kashyap et al., (2019a) yang menjelaskan bahwa suhu operasi terbaik 50<sup>0</sup>C untuk reaksi interesterifikasi dari minyak dan metil asetat dengan menggunakan bantuan gelombang ultrasonik.

Namun pada kenaikan suhu dari 55 sampai 65<sup>0</sup>C malah menyebabkan penurunan *yield* biodiesel yang diperoleh, yaitu dari 81,26% ke 78,19% (rasio 15:1) dan untuk rasio 20:1, dari 82,85% ke 81,11. Hal ini disebabkan karena adanya metil asetat yang hilang disebabkan penguapan (titik didih metil asetat 57,1<sup>0</sup>C) yang memenuhi kondensor refluks sehingga menyebabkan kontak yang terjadi antara metil asetat dengan minyak berkurang, sehingga menurunkan kecepatan reaksi dan akan menyebabkan menurunnya konversi reaktan menjadi produk biodiesel. Reaktan yang telah terkonversi menjadi biodiesel dan *triacetin* akan mengalami reaksi lanjut seiring peningkatan tekanan dan peningkatan suhu (El Sherbiny et al., 2010). Menurut penelitian yang dilakukan oleh Campanelli et al., (2010), mereka menjelaskan bahwa peningkatan suhu reaksi interesterifikasi dari 300<sup>0</sup> sampai 345<sup>0</sup>C menyebabkan hasil FAME menurun yang mungkin disebabkan adanya dekomposisi termal FAME (terutama yang tak jenuh ganda). Begitu pula, Saka & Isayama, (2009) telah melaporkan lebih sedikit hasil FAME pada 380<sup>0</sup>C dibandingkan dengan 350<sup>0</sup>C karena pemecahan asam lemak tak jenuh pada suhu

yang lebih tinggi. Sedangkan menurut Casas et al., (2011b) yang telah produksi biodiesel dari minyak bunga matahari dengan katalis kalium metoksida memilih suhu 50°C sebagai kondisi operasinya. Pada katalis basa homogen, suhu yang terlalu tinggi justru akan menurunkan *yield* biodiesel karena dapat mengurangi reaktivitas dari katalis tersebut. Oleh karena itu, dapat disimpulkan bahwa suhu yang paling optimal adalah 55°C karena menghasilkan *yield* biodiesel yang optimal yaitu diperoleh *yield* sebesar 81,26% untuk rasio molar 15:1. Penting juga untuk dicatat di sini bahwa suhu yang lebih tinggi juga mengurangi waktu yang diperlukan untuk mencapai konversi maksimum.

#### 4.2.1.5. Pengaruh Waktu Interesterifikasi terhadap *Yield*

Dalam suatu penelitian yang bertujuan untuk mencari kondisi yang terbaik dari suatu reaksi, maka pengaruh waktu interesterifikasi terhadap *yield* sangat penting diketahui karena juga berhubungan dengan efektivitas suatu proses dalam memproduksi biodiesel. Untuk mengetahui pengaruh waktu interesterifikasi terhadap *yield* biodiesel, maka digunakan variabel rasio mol metil asetat terhadap minyak 15:1 dengan konsentrasi katalis 1% dan temperatur 35°C dan 55°C untuk waktu interesterifikasi 1, 3, 5, 7, 10, 15, 20, 25, dan 30 menit.



**Gambar 4.6.** Pengaruh waktu interesterifikasi terhadap *yield* pada *ultrasound assisted interesterification*.

Variabel terakhir yang mempengaruhi *yield* biodiesel adalah waktu reaksi (*interesterification time*), yang ditunjukkan pada Gambar 4.6. Berdasarkan Gambar 4.6 juga dapat dilihat bahwa kedua suhu diatas memberikan kecenderungan yang hampir sama, dimana semakin lama reaksi akan meningkatkan *yield*. Namun pada waktu 1 sampai 5 menit didapatkan kenaikan nilai *yield* yang paling signifikan atau besar yaitu sebesar 15,53% (suhu 55<sup>0</sup>C) dari 69,99% ke 81,26% dan untuk suhu 35<sup>0</sup>C terjadi kenaikan nilai *yield* sebesar 13,82%, yakni dari 65,90% ke 75,32%. Hal ini dikarenakan semakin lama waktu dari percobaan, maka semakin banyak trigliserida yang akan bereaksi dengan metil asetat sehingga *yield* biodiesel yang dihasilkan lebih banyak. Berdasarkan Medeiros et al., (2018), reaksi interesterifikasi berlangsung cepat dengan 50% konversi untuk 1 menit reaksi. Sedangkan untuk waktu 5 sampai 10 menit kenaikan *yield* lebih kecil yaitu dari 81,26% ke 84,34% (suhu 55<sup>0</sup>C) dan dari 75,32% ke 79,43% (suhu 35<sup>0</sup>C). Selanjutnya untuk kenaikan waktu dari 10 sampai 30 menit, dapat dilihat pada Gambar 4.6, dimana suhu 55<sup>0</sup>C lebih memiliki kecenderungan peningkatan *yield* dibandingkan pada suhu 35<sup>0</sup>C. Kenaikan nilai *yield* dari 84,34% ke 93,15% untuk suhu 55<sup>0</sup>C dan untuk suhu 35<sup>0</sup>C dari 79,43% ke 83,65%.

Berdasarkan Gambar 4.6, *yield* biodiesel yang diperoleh antara waktu interesterifikasi 10 sampai 30 menit cenderung konstan terutama pada suhu 35<sup>0</sup>C. Hal ini menunjukkan bahwa produksi biodiesel hampir mencapai kesetimbangan pada waktu interesterifikasi dari 10 hingga 30 menit, sehingga penambahan waktu tidak menguntungkan dalam meningkatkan nilai *yield*. Hal ini didukung oleh teori yang menyatakan bahwa reaksi interesterifikasi adalah reaksi *reversible* (bolak-balik). Sehingga apabila sudah mencapai kesetimbangan, reaksi akan bergeser ke kiri (ke arah reaktan) yang akan memperkecil produk yang dihasilkan, karena konsentrasi reaktan semakin berkurang yang menyebabkan kecepatan reaksi semakin kecil. Sementara itu, jika proses interesterifikasi dilakukan dengan waktu yang lebih singkat, dikhawatirkan reaksi kurang sempurna dan mungkin produksi monogliserida dan digliserida akan meningkat sehingga *yield* yang diperoleh akan berkurang (Atadashi et al., 2013; Casas et al., 2011b, 2011a).

Pengaruh penggunaan *ultrasound* sebagai pemanas dalam pembuatan biodiesel telah banyak diselidiki. *Ultrasound* dapat mempercepat sintesa organik

dengan waktu yang relatif lebih singkat dibandingkan dengan pemanasan konvensional akibat peningkatan kecepatan reaksi (Kashyap et al., 2019a; Maddikeri et al., 2013). Sedangkan hukum Arrhenius menjelaskan bahwa semakin lamanya waktu reaksi maka kontak antara molekul reaktan juga semakin besar dan pembentukan *yield* biodiesel akan meningkat. Namun apabila telah terjadi kesetimbangan maka bertambahnya waktu tidak akan memberikan pengaruh yang signifikan terhadap *yield* biodiesel. Sehingga dapat dijelaskan bahwa dalam proses interesterifikasi menggunakan *ultrasound* lebih pada pemanfaatan waktu yang digunakan, yaitu selektifitas waktu untuk menghasilkan reaksi yang sempurna.

#### **4.2.2. Microwave-Assisted Interesterification (MAI)**

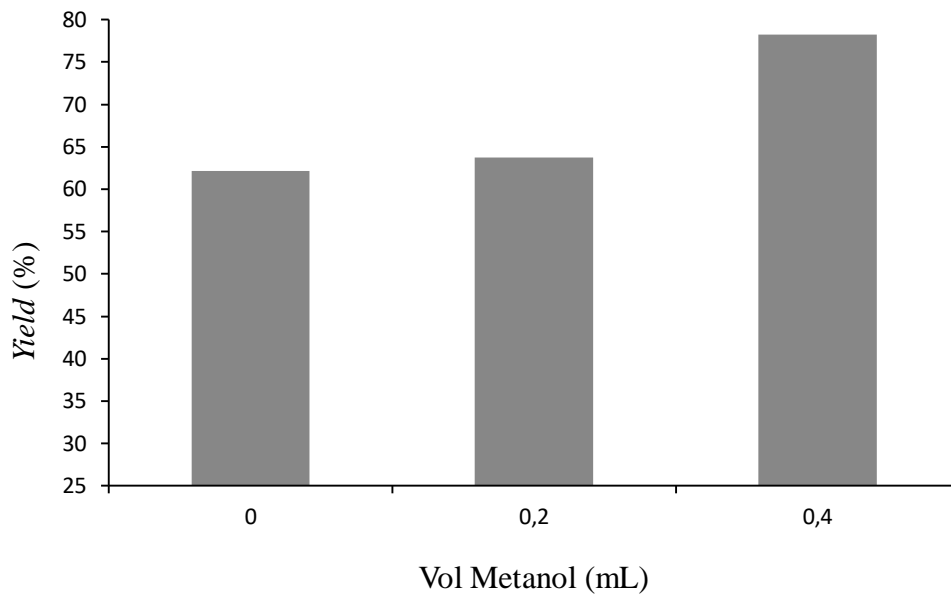
Teknologi alternatif yang banyak digunakan saat ini dalam proses pembuatan biodiesel adalah dengan menggunakan *microwave* (Ansori et al., 2019; El Sherbiny et al., 2010; Motasemi & Ani, 2012; Qadariyah et al., 2019; Quitain et al., 2008). Namun untuk saat ini belum ada jurnal yang menggunakan *microwave* sebagai pemanas dalam reaksi interesterifikasi antara minyak dengan metil asetat. Oleh karena minyak dan metil asetat adalah bahan nonpolar, maka ditambahkan sedikit metanol yang mempunyai sifat polar. Karena *microwave* bekerja terhadap bahan yang bersifat polar atau memiliki dielektrik propertis bahan yang tinggi.

Pada pembuatan biodiesel dengan menggunakan metode *microwave assisted interesterification* digunakan beberapa parameter untuk mengetahui parameter apa saja yang mempengaruhi *yield* dan kualitas biodiesel. Parameter yang digunakan pada metode *ultrasound assisted interesterification* meliputi penambahan sedikit metanol antara 0; 0,2; dan 0,4 mL, rasio molar metil asetat terhadap minyak kelapa sawit antara 9:1, 12:1, 15:1, dan 20:1, konsentrasi katalis antara 0,5; 1; 1,5; dan 2% (w/w), dan waktu interesterifikasi antara 3, 5, 7, 10, dan 15 menit.

##### **4.2.2.1. Pengaruh Volume Metanol terhadap Yield**

Untuk mengetahui seberapa banyak metanol yang harus digunakan, maka dilakukan percobaan dengan variabel tetap yang digunakan antara lain daya *microwave* 300, temperatur 50°C, rasio mol metil asetat terhadap minyak 15:1,

dengan konsentrasi katalis 1% selama waktu interesterifikasi 10 menit untuk volume metanol 0; 0,2; 0,4 mL.



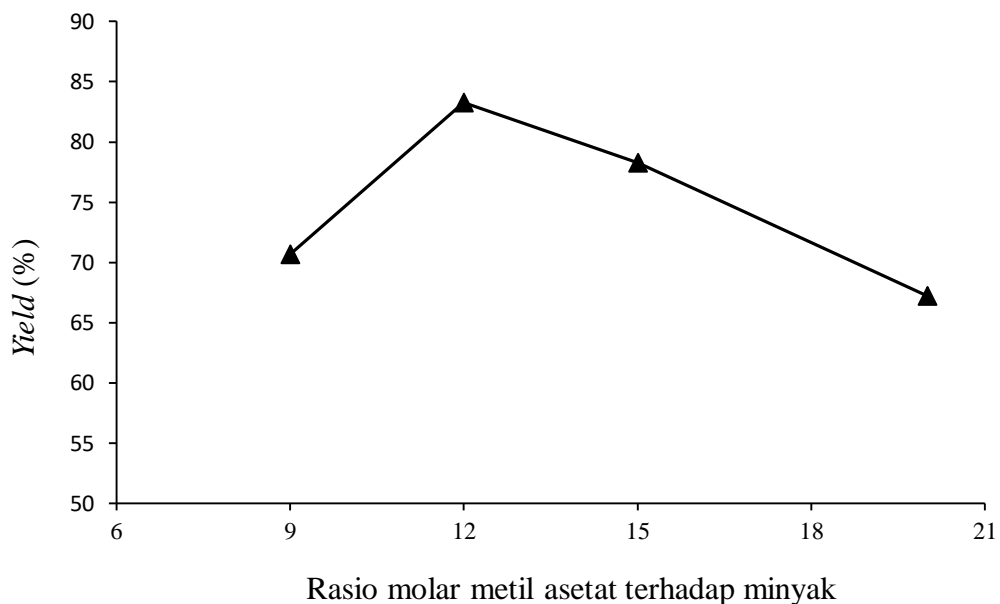
**Gambar 4.7.** Pengaruh volume metanol terhadap *yield* pada *microwave assisted interesterification*.

Berdasarkan Gambar 4.7, penambahan sedikit metanol memberikan efek yang berarti pada *yield* biodiesel yang dihasilkan. Dimana penggunaan metanol ini dikarenakan sifat reaktan yang non-polar, sehingga ditambahkan sedikit metanol agar ada yang bersifat polar dan *microwave* bisa memanaskan dari campuran reaktan sehingga reaksi terjadi sesuai yang diharapkan. Penambahan metanol yang hanya sedikit agar tidak mempengaruhi hasil reaksi dan tidak menghasilkan produk samping gliserol. Karena penggunaan metanol yang berlebih dapat mengurangi kandungan *triacetin*. Dimana rasio molar metanol terhadap minyak (MOMR) 1,5, kandungan *triacetin* berkurang 15%, sementara dengan MOMR 6, *triacetin* menghilang sepenuhnya. Hal tersebut dikarenakan metanol hanya akan bereaksi dengan ester gliserol seperti *triacetin*, *diacetinmonogliserida* dan *monoasetindigliserida* sehingga produk samping gliserol terbentuk (Casas et al., 2013a). Pada Gambar 4.7, penambahan metanol 0 dan 0,2 mL diperoleh masing-masing *yield* sebesar 62,16% dan 63,72%. Sedangkan untuk penambahan 0,4 mL diperoleh *yield* tertinggi sebesar 78,25%. *Yield* yang diperoleh pada penambahan 0,4 mL mempunyai kenaikan sebesar 25,89% dari *yield* yang diperoleh tanpa

penambahan metanol. Sehingga volume metanol yang ditambahkan untuk percobaan berikutnya sebanyak 0,4 mL.

#### 4.2.2.2. Pengaruh Rasio Mol Metil Asetat dan Minyak terhadap *Yield*

Dalam reaksi interesterifikasi, sesuai dengan stoikiometri reaksi, satu mol trigliserida bereaksi dengan tiga mol metil asetat untuk menghasilkan tiga mol metil ester (biodiesel), yang menunjukkan persyaratan stoikiometri dari rasio molar metil asetat terhadap minyak sebesar 3:1. Reaksi interesterifikasi adalah reaksi reversibel, maka digunakan metil asetat berlebih untuk mendorong reaksi ke arah depan atau produk. Dengan mempertimbangkan aspek tersebut, maka dilakukan percobaan dengan rasio molar metil asetat terhadap minyak mulai dari 9:1 hingga 20:1 dengan variabel tetap yang digunakan antara lain daya *microwave* 300, temperatur 50°C dengan konsentrasi katalis 1% dan metanol 0,4 mL selama waktu interesterifikasi 10 menit.



**Gambar 4.8.** Pengaruh rasio molar metil asetat dan minyak terhadap *yield* pada *microwave assisted interesterification*.

Dari Gambar 4.8, dapat dijelaskan bahwa peningkatan rasio molar metil asetat terhadap minyak dari 9:1 hingga 12:1 diperoleh peningkatan *yield* biodiesel sebesar 17,89%, yakni dari 70,65% sampai 83,29%. Hal ini dapat dikaitkan dengan fakta

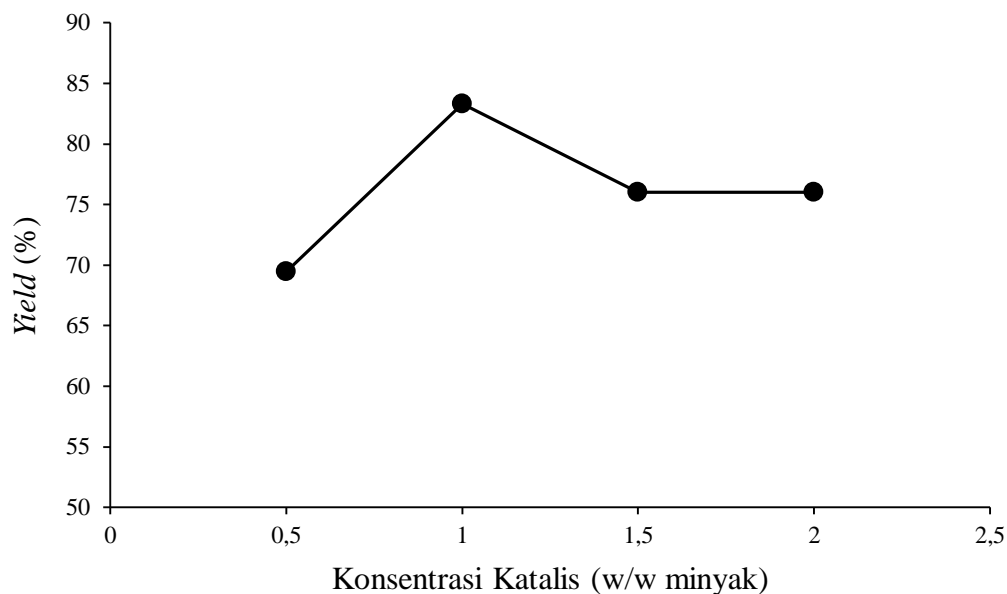
bahwa peningkatan dalam salah satu reaktan meningkatkan laju reaksi ke depan (produk) dan mencegah reaksi ke belakang karena interesterifikasi adalah reaksi reversibel (Subhedar & Gogate, 2016). Dimana peningkatan *yield* tertinggi pada rasio 12:1, namun pada rasio lebih dari 12:1 mengalami penurunan. Pada rasio molar dari 12:1 sampai 15:1 menyebabkan penurunan nilai *yield* sebesar 6,1%, yaitu dari 83,29% ke 78,25%. Begitu juga untuk rasio molar 15:1 sampai 20:1 mengalami penurunan *yield* sebesar 14,1%, yaitu dari 78,25% ke 67,22%. Hal ini sesuai fakta bahwa pereaksi berlebih dapat menyebabkan pengenceran media reaksi yang berlebihan sehingga akan menyebabkan reaksi balik yang tinggi yang menyebabkan konversi berkurang (Du et al., 2004; Maddikeri et al., 2013; Subhedar & Gogate, 2016). Penelitian ini juga sesuai dengan hasil Du et al., (2004) yang melaporkan rasio molar reaktan optimal sebagai 1:12 untuk interesterifikasi minyak kedelai mentah. Juga dilaporkan bahwa rasio molar yang lebih tinggi di luar yang optimal menyebabkan pengenceran minyak yang berlebihan sehingga mengurangi hasil metil ester. Selain itu, Maddikeri et al., (2013) juga melaporkan mengenai reaksi interesterifikasi dari minyak jelantah dengan katalis kalium metoksida dengan bantuan ultrasound, dimana 1:12 merupakan rasio molar reaktan yang optimal dengan hasil biodiesel 90%. Demikian pula, Xu et al., (2005) melaporkan hasil metil ester 67% untuk reaksi pemecahan menarik dari minyak kedelai yang dilakukan pada tekanan atmosfer, suhu 40C, OMAMR 1:12 untuk waktu reaksi 36 jam menggunakan enzim Novozym. Sedangkan Casas et al., (2011a, 2011b) mempelajari reaksi interesterifikasi kimia dari minyak bunga matahari dan mengamati bahwa kandungan trigliserida dikonsumsi penuh dengan rasio molar minyak terhadap metil asetat 1:18, sedangkan rasio molar 1:50 adalah rasio molar minyak menjadi metil asetat terbaik dalam penelitian mereka. Oleh karena itu, dapat disimpulkan bahwa rasio molar reaktan terbaik adalah 12:1, dimana *yield* yang dihasilkan tertinggi sebesar 83,29%.

#### **4.2.2.3. Pengaruh Konsentrasi Katalis terhadap *Yield***

Dalam suatu penelitian, adanya katalis dapat mempercepat suatu reaksi dalam proses pembentukan metil ester karena suatu katalis dapat menurunkan energi aktivasi. Untuk mengetahui pengaruh konsentrasi katalis terhadap *yield* biodiesel



digunakan variabel daya *microwave* 300, temperatur 50<sup>0</sup>C, rasio mol metil asetat terhadap minyak 12:1, metanol 0,4 mL dengan waktu interesterifikasi 10 menit untuk konsentrasi katalis 0.5%; 1%; 1.5%; dan 2% (w/w).



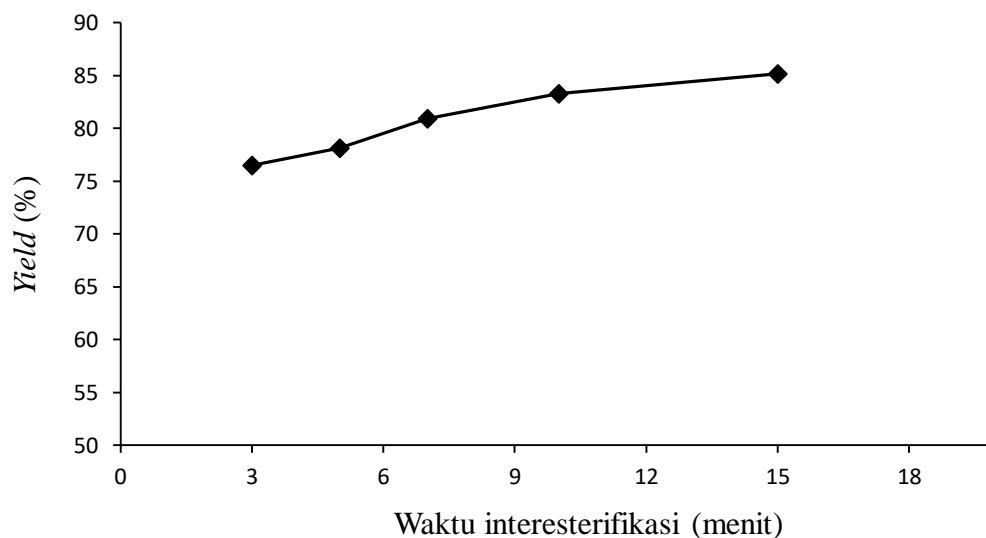
**Gambar 4.9.** Pengaruh konsentrasi katalis terhadap *yield* pada *microwave assisted interesterification*.

Berdasarkan Gambar 4.9, dapat diketahui bahwa pada rasio 12:1 diperoleh *yield* tertinggi pada konsentrasi katalis 1% yaitu sebesar 83,29%. Pada peningkatan konsentrasi katalis 0,5% sampai 1% diperoleh kenaikan nilai *yield* biodiesel sebesar 19,94%, yakni dari 69,44% ke 83,29%. Sedangkan untuk kenaikan katalis dari 1% sampai 2% (w/w) diperoleh nilai *yield* yang cenderung menurun, yaitu dari 83,29% ke 76,01%. Hal ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Medeiros et al., (2018), mereka menjelaskan bahwa konsentrasi katalis (kalium metoksida) yang berada pada kisaran 0,1 menjadi 1,17% akan meningkatkan konversi reaksi dengan baik. Sebaliknya, peningkatan konsentrasi katalis yang lebih tinggi dari 1,17% tidak menyebabkan peningkatan yang signifikan dalam konversi biodiesel. Konversi trigliserida yang tinggi diperoleh pada konsentrasi katalis 1,17%, yakni sebesar 97,29%. Hal ini dimungkinkan karena pada penggunaan katalis homogen basa berlebih, katalis dapat menyerap produk yang mengakibatkan *yield* produk mengalami penurunan (Hidayanti et al., 2015). Sedangkan menurut Suppalakpanya et al., (2010) dalam produksi biodiesel melalui transesterifikasi, kelebihan katalis

(kalium hidroksida) dapat menimbulkan pembentukan emulsi yang dapat menyebabkan pembentukan gel dan penurunan persentase kandungan ester dalam campuran akhir. Pembentukan gel tersebut dapat menghambat pemisahan gliserol dari campuran sehingga meningkatkan viskositas dari produk. Sedangkan Casas et al., (2011a) juga melaporkan penelitian tentang reaksi interesterifikasi dari minyak bunga matahari dalam memproduksi biodiesel dengan rasio katalis yang berbeda (0,1: 1, 0,15: 1 dan 0,2: 1). Dimana pada rasio molar minyak 0,2: 1 (yaitu 1,04% berat katalis) diperoleh konversi maksimum 76,7%. Dalam penelitian ini, dapat disimpulkan bahwa konsentrasi katalis yang paling optimal adalah 1%, sementara dalam literatur untuk reaksi interesterifikasi meskipun dengan metode atau bahan baku lainnya, konsentrasi katalis yang lebih tinggi dilaporkan sebagai yang optimal. Dimana Ribeiro et al., (2017) melaporkan konsentrasi katalis optimal sebesar 5% wt dalam hal interesterifikasi minyak macaw dengan metode pengadukan konvensional menggunakan  $\gamma$ -alumina. Sedangkan Gaikwad & Gogate, (2015) telah melaporkan konsentrasi katalis optimal sebesar 3 wt.% dalam reaksi esterifikasi PFAD berbantuan ultrasonik menggunakan katalis karbon tersulfonasi. Perbandingan dengan literatur telah memungkinkan untuk memahami bahwa konsentrasi katalis optimal biasanya khusus untuk sistem dan perlu ditetapkan sesuai metode yang dilaporkan dalam pekerjaan. Sangat penting untuk memahami bahwa optimum yang lebih rendah seperti yang ditetapkan dalam pekerjaan saat ini berarti aktivitas katalis yang lebih tinggi dan kesesuaian bahan baku yang lebih baik.

#### **4.2.2.4. Pengaruh Waktu Interesterifikasi terhadap *Yield***

Pengaruh penggunaan *microwave* sebagai pemanas telah dikemukakan oleh Gude et al., (2013) dan Motasemi & Ani, (2012) yang menyatakan bahwa *microwave* dapat mempercepat sintesa organik dengan waktu yang relatif lebih singkat dibandingkan dengan pemanasan konvensional akibat peningkatan kecepatan reaksi. Oleh karena itu, untuk mengetahui pengaruh waktu interesterifikasi terhadap *yield* biodiesel, maka digunakan variabel rasio mol metil asetat terhadap minyak 12:1 dengan konsentrasi katalis 1% dan temperatur 50°C untuk waktu interesterifikasi 3, 5, 7, 10, dan 15 menit.



**Gambar 4.10.** Pengaruh waktu interesterifikasi terhadap *yield* pada *microwave assisted interesterification*.

Berdasarkan Gambar 4.10 dapat dilihat bahwa semakin lama waktu reaksi diperoleh *yield* biodiesel yang terus mengalami peningkatan. Pada waktu 3 sampai 7 menit didapatkan kenaikan nilai *yield* yang lebih besar yaitu sebesar 5,74% dari 76,54% ke 80,93%. Sedangkan pada waktu 7 sampai 15 menit diperoleh kenaikan *yield* sebesar 5,23% dari 80,93% sampai 85,16%. Hal ini dikarenakan semakin lama waktu yang digunakan dalam proses interesterifikasi memungkinkan kontak antar reaktan semakin besar, sehingga semakin banyak trigliserida yang akan terkonversi dan dapat meningkatkan *yield* biodiesel yang dihasilkan. Berdasarkan Medeiros et al., (2018), reaksi interesterifikasi berlangsung cepat dengan 50% konversi untuk 1 menit reaksi. Namun apabila reaksi telah mencapai suatu kesetimbangan reaksi, maka penambahan waktu pemanasan tidak menguntungkan dalam meningkatkan *yield* biodiesel. Menurut Freedman et al., (1986), ketika reaksi dilanjutkan dengan waktu yang lebih lama, maka hasil konversi biodiesel yang diperoleh semakin menurun seiring dengan penambahan waktu radiasi karena reaksi interesterifikasi merupakan reaksi dapat balik (*reversible*). Dimana setelah mencapai titik optimum, maka reaksi akan bergeser kearah reaktan kembali. Apabila ditinjau dari waktu reaksi, pembuatan biodiesel menggunakan metode *microwave assisted interesterification* jauh lebih cepat dengan waktu reaksi dalam satuan menit

dibandingkan proses konvensional yang masih dalam satuan jam (J. S. Ribeiro et al., 2018).

### 4.3. Analisa Sifat Fisikokimia Produk

Densitas adalah parameter yang harus dipenuhi biodiesel agar dapat digunakan secara optimal pada mesin diesel. Densitas adalah perbandingan jumlah massa suatu zat terhadap volumenya pada suhu tertentu. Semakin rendah suhu, maka berat jenis biodiesel akan semakin tinggi dan begitu juga sebaliknya. Untuk mengetahui densitas produk biodiesel maka diukur dengan menggunakan piknometer 5 ml. Sedangkan analisa viskositas dilakukan dengan menggunakan viskosimeter *Ostwald* yang direndam dalam water bath pada suhu 40°C, kemudian masukkan sampel biodiesel yang akan diukur.

**Tabel 4.3.** Analisa sifat fisikokimia produk biodiesel

Sifat Fisikokimia	Densitas 40°C (gr/mL)	Viskositas 40°C (cSt)
<i>Ultrasound</i>	0,8847 – 0,9067	5,35 – 11,57
<i>Microwave</i>	0,8854 – 0,9033	5,31 – 8,85
<b>SNI 2006</b>	0,850 – 0,890	2,3 – 6,0

Dari eksperimen yang telah dilakukan kisaran densitas yang dihasilkan adalah 0,8847 – 0,9067 gr/ml (pada *ultrasound*) dan 0,8854 – 0,9033 gr/ml (pada *microwave*), sedangkan untuk standar biodiesel (SNI 2006) kisaran densitasnya adalah 0,850 – 0,890 gr/ml (pada suhu 40°C). Sedangkan untuk viskositas kinematik yang dihasilkan adalah 5,35 – 11,57 cSt (pada *ultrasound*) dan 5,31 – 8,85 cSt (pada *microwave*), sedangkan untuk standar biodiesel (SNI 2006) kisaran viskositasnya adalah 2,3 – 6,0 cSt (pada suhu 40°C). Hal ini menunjukkan bahwa biodiesel yang dihasilkan melalui metode *ultrasound* dan *microwave assisted interesterification* dengan variabel yang sudah ditetapkan ada yang sudah memenuhi standar biodiesel, namun juga masih ada yang belum.

Tingginya nilai densitas maupun viskositas dimungkinkan adanya zat pengotor seperti asam-asam lemak yang tidak terkonversi menjadi metil ester

(biodiesel), sisa katalis, sisa metil asetat, ataupun *triacetin* yang menyebabkan densitas dan viskositas biodiesel menjadi lebih besar (Casas et al., 2013b, 2010; Zare et al., 2016). Dimana peningkatan kadar *triacetin* pada biodiesel akan menyebabkan densitas juga semakin meningkat (Casas et al., 2010; Saka & Isayama, 2009). Menurut Khaidir et al., (2015) besar atau kecilnya nilai massa jenis biodiesel dipengaruhi derajat ketidakjenuhan dan berat molekul rata-rata asam lemak penyusun, karena asam-asam lemak merupakan komponen terbesar yang terdapat dalam minyak. Berat jenis minyak atau lemak akan naik sebanding dengan kenaikan berat molekul asam-asam lemak penyusun dan berbanding terbalik dengan kenaikan derajat ketidakjenuhannya. Faktor lain yang dapat menyebabkan besarnya nilai massa jenis dimungkinkan karena terdapat indikator zat-zat pengotor, seperti asam-asam lemak yang tidak terkonversi menjadi metil ester biodiesel ataupun sisa metil asetat dalam biodiesel akibat proses pemisahan dan pemurnian yang kurang sempurna. Dimana pada penelitian ini proses pemisahan biodiesel dilakukan secara manual menggunakan corong pisah.

#### **4.4. Optimasi Proses Interesterifikasi pada Pembuatan Biodiesel menggunakan *Response Surface Methodology* (RSM)**

##### **4.4.1 Optimasi menggunakan Metode *Ultrasound-Assisted Interesterification* dan *Face-centered Central Composite Design* (FCCD)**

Pada optimasi untuk pembuatan biodiesel menggunakan metode *ultrasound assisted interesterification* dengan *Response Surface Methodology* digunakan tiga faktor yaitu rasio mol metil asetat terhadap minyak (A), konsentrasi katalis (B), waktu interesterifikasi (C) dengan menggunakan tipe *Face-centered Central Composite Design* (FCCD) dengan 5 kali variabel berulang (variabel titik pusat) dan ditemukan cukup untuk menghitung koefisien model regresi polinomial orde dua untuk tiga variabel. Setiap variabel diselidiki pada lima tingkatan:  $-\alpha$ ,  $-1$ ,  $0$ ,  $+1$  dan  $+\alpha$  yang dapat dilihat pada Tabel 4.1. Dimana nilai rasio mol metil asetat terhadap minyak yang digunakan antara 3:1; 6:1; 9:1 (mol/mol), konsentrasi katalis antara 0,5; 1; 1,5 (w/w), dan waktu interesterifikasi antara 5; 10; 15 menit.

**Tabel 4.4.** Faktor dalam desain eksperimen menggunakan RSM dengan FCCD

Faktor	Satuan	Level				
		Low		Middle	High	
		- $\alpha$	-1	0	+1	+ $\alpha$
A: Rasio metil asetat terhadap minyak	mol/mol	0,95	3	6	9	11,05
B: Konsentrasi katalis	w/w	0,16	0,5	1,0	1,5	1,84
C: Waktu interesterifikasi	menit	1,59	5	10	15	18,41

Setelah memasukkan masing-masing nilai faktor pada perangkat lunak *Design Expert version 6.0.8* (State-Ease Inc., Minneapolis, MN, USA) dengan memilih *Face-centered Central Composite Design (FCCD)* sehingga diperoleh desain eksperimen sebanyak 19 percobaan untuk mendapatkan *yield* biodiesel yang optimum dari minyak kelapa sawit menggunakan metode *ultrasound assisted interesterification (UAI)* yang dapat dilihat pada Tabel 4.5. Selain itu pada Tabel 4.5 juga dapat dilihat *yield predicted* dan *actual* biodiesel yang diperoleh dengan metode *ultrasound assisted interesterification (UAI)*. Respons yang di ukur dimodelkan menggunakan model empiris. Model persamaan polinomial kuadrat dapat digunakan untuk memprediksi *yield* biodiesel yang diperoleh agar sesuai dengan respons eksperimen. Berdasarkan desain eksperimen yang telah dilakukan, *yield* biodiesel yang dihasilkan menggunakan metode *ultrasound assisted interesterification* dapat dilihat pada persamaan model *quadratic* sebagai berikut (21):

$$\begin{aligned}
 \text{Yield (\%)} = & -2,35635 + 10,69713 \cdot \text{Ratio of methyl acetate to oil} \\
 & + 31,93101 \cdot \text{Concentration of catalyst} \\
 & + 1,814258 \cdot \text{Interesesterification time} \\
 & - 0,73129 \cdot \text{Ratio of methyl acetate to oil}^2 \\
 & - 19,7596 \cdot \text{Concentration of catalyst}^2 \\
 & - 0,11955 \cdot \text{Interesesterification time}^2 \\
 & + 3,10583 \cdot \text{Ratio of methyl acetate to oil} \cdot \text{Concentration of catalyst} \\
 & + 0,059284 \cdot \text{Ratio of methyl acetate to oil} \cdot \text{Interesesterification time} \\
 & + 0,574748 \cdot \text{Concentration of catalyst} \cdot \text{Interesesterification time} \quad (21)
 \end{aligned}$$

Persamaan dalam hal faktor aktual dapat digunakan untuk membuat prediksi tentang respons untuk tingkat yang diberikan masing-masing faktor. Di sini, level harus ditentukan dalam unit asli untuk setiap faktor. Persamaan ini tidak boleh digunakan untuk menentukan dampak relatif dari masing-masing faktor karena koefisien diskalakan untuk mengakomodasi unit masing-masing faktor dan intersep tidak berada di tengah ruang desain.

**Tabel 4.5.** Hasil dan desain eksperimen pada pembuatan biodiesel menggunakan *ultrasound assisted interesterification* (UAI) dengan *Face-centered Central Composite Design* (FCCD)

Rasio metil asetat terhadap minyak (mol/mol)	Konsentrasi katalis (w/w)	Waktu interesterifikasi (menit)	Yield (%)		
			<i>Actual</i>	<i>Predicted</i>	<i>Residual</i>
0.9546	1	10	39.3135	34.8267	4.4868
3	1.5	5	49.2389	51.8496	-2.6107
3	0.5	5	44.2578	47.2465	-2.9888
3	0.5	15	48.4456	46.1322	2.3133
3	1.5	15	48.1444	56.4828	-8.3384
6	1	18.4090	80.1308	76.3207	3.8101
6	1.8409	10	91.6147	81.9489	9.6657
6	1	10	74.8995	81.7988	-6.8993
6	1	10	84.9720	81.7988	3.1732
6	1	1.5910	73.6746	70.3706	3.3040
6	1	10	73.8216	81.7988	-7.9773
6	1	10	93.6349	81.7988	11.8361
6	0.1591	10	51.1527	53.7044	-2.5517
6	1	10	80.4455	81.7988	-1.3533
9	1.5	15	99.2589	101.3005	-2.0416
9	0.5	15	69.8953	72.3150	-2.4197
9	0.5	5	73.1802	69.8722	3.3080
9	1.5	5	85.7666	93.1103	-7.3437
11.0454	1	10	94.1668	91.5396	2.6272

Pada pembuatan biodiesel dengan menggunakan metode *ultrasound assisted interesterification* dilakukan *Analysis of Variance* (ANOVA) untuk mengidentifikasi faktor-faktor dan interaksi penting yang mempengaruhi *yield* biodiesel menggunakan metode *ultrasound assisted interesterification*. ANOVA telah banyak digunakan oleh para peneliti untuk analisis grafis dari data dalam mendefinisikan interaksi antara variabel proses dan respon. Signifikansi statistik diperiksa dengan uji Fisher (uji-F) dalam program yang sama. Rasio-F dalam tabel ini adalah rasio galat kuadrat rata-rata terhadap galat murni yang diperoleh dari ulangan di pusat desain. Signifikansi nilai-F tergantung pada jumlah derajat kebebasan (DF) dalam model dan ditunjukkan pada kolom nilai-p (tingkat kepercayaan 95%). Nilai-p digunakan sebagai alat untuk memeriksa signifikansi masing-masing koefisien dan kekuatan interaksi antar variabel. Nilai-F yang lebih besar dan nilai 'P' yang lebih kecil ( $\text{Prob} \gg F$ ), menunjukkan lebih signifikan dari koefisien yang sesuai. Nilai probabilitas  $p < 0,05$  ( $p\text{-value} < 0,05$ ) menunjukkan bahwa interaksi faktor signifikan sehingga model tersebut akurat. Hasil analisis ANOVA dapat dilihat pada Tabel 4.6. Hasil ANOVA menunjukkan bahwa persamaan cukup mewakili hubungan aktual antara masing-masing respon dan variabel yang signifikan yang mempengaruhi *yield* biodiesel (Ansori et al., 2019; Latchubugata, Kondapaneni, Patluri, Virendra, & Vedantam, 2018; Tak et al., 2015).

**Tabel 4.6.** *Analysis of Variance* (ANOVA) untuk hasil respon dari *quadratic model* untuk mengidentifikasi faktor-faktor signifikan pada metode FCCD

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>DF</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-value</i>	<i>p-value Prob &gt; F</i>	
<b>Model</b>	5928.699	9	658.7443	10.2015	0.0010	*
A	3882.49	1	3882.49	60.1253	< 0.0001	*
B	962.972	1	962.972	14.9128	0.0038	*
C	42.7366	1	42.7366	0.6618	0.4369	
A <sup>2</sup>	591.2979	1	591.2979	9.1570	0.0143	*
B <sup>2</sup>	333.1007	1	333.1007	5.1585	0.0493	*

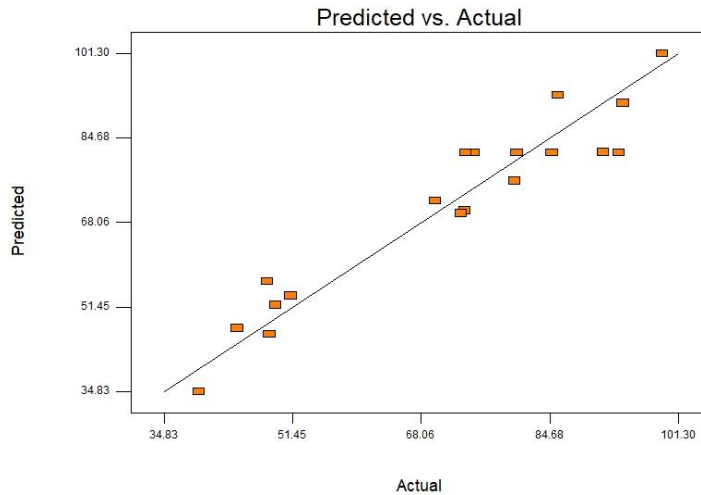


C <sup>2</sup>	121.9233	1	121.9233	1.8881	0.2027	
AB	173.6313	1	173.6313	2.6889	0.1355	
AC	6.326244	1	6.326244	0.09797	0.7614	
BC	16.51678	1	16.51678	0.2558	0.6252	
<b>Residual</b>	581.1602	9	64.57335			
Lack of Fit	318.2262	5	63.64524	0.9682	0.5272	**
Pure Error	262.934	4	65.73349			
<b>Cor Total</b>	6509.859	18				

\* =signifikan

\*\* =tidak signifikan

Berdasarkan Tabel 4.6 dapat dilihat bahwa model mempunyai F-nilai 10,2015 menyiratkan bahwa model ini signifikan. Hanya ada kemungkinan 0,10% bahwa nilai-F sebesar ini dapat terjadi karena kebisingan. Nilai P yang kurang dari 0,05 menunjukkan istilah model yang signifikan. Selain itu, quadratic model dapat mengevaluasi dan menganalisis interaksi masing-masing faktor. Dalam hal ini, parameter independen yaitu berupa rasio mol metil asetat terhadap minyak (A), konsentrasi katalis (B) dan parameter kuadratik yaitu berupa rasio mol metil asetat terhadap minyak (A<sup>2</sup>) serta konsentrasi katalis (B<sup>2</sup>) memberi efek yang signifikan terhadap *yield* biodiesel menggunakan metode *ultrasound assisted interesterification* karena memiliki nilai *p-value* < 0,05. Hal ini menunjukkan bahwa A, B, A<sup>2</sup>, B<sup>2</sup> merupakan faktor utama yang mempengaruhi *yield* biodiesel. Adapun parameter lain (waktu reaksi (C), AB, AC, BC, C<sup>2</sup>) menunjukkan istilah model yang tidak signifikan karena nilai-p lebih besar dari 0,05, yang berarti faktor-faktor tersebut kurang mempengaruhi proses interesterifikasi biodiesel. Selain itu, *Lack of fit* diterapkan untuk mengukur kecukupan model. *Lack of fit* mempunyai F-nilai 0,97 menyiratkan bahwa *lack of fit* tidak signifikan. Hanya ada kemungkinan 52,72% bahwa nilai *lack of fit* sebesar ini dapat terjadi karena kebisingan. *Lack of fit* yang tidak signifikan menunjukkan bahwa model itu logis dan valid (Tran et al., 2018). Hal ini menunjukkan bahwa model cukup akurat untuk memprediksi setiap kombinasi faktor independen dalam rentang penelitian (Heri Septya Kusuma et al., 2018; Rambo et al., 2019).

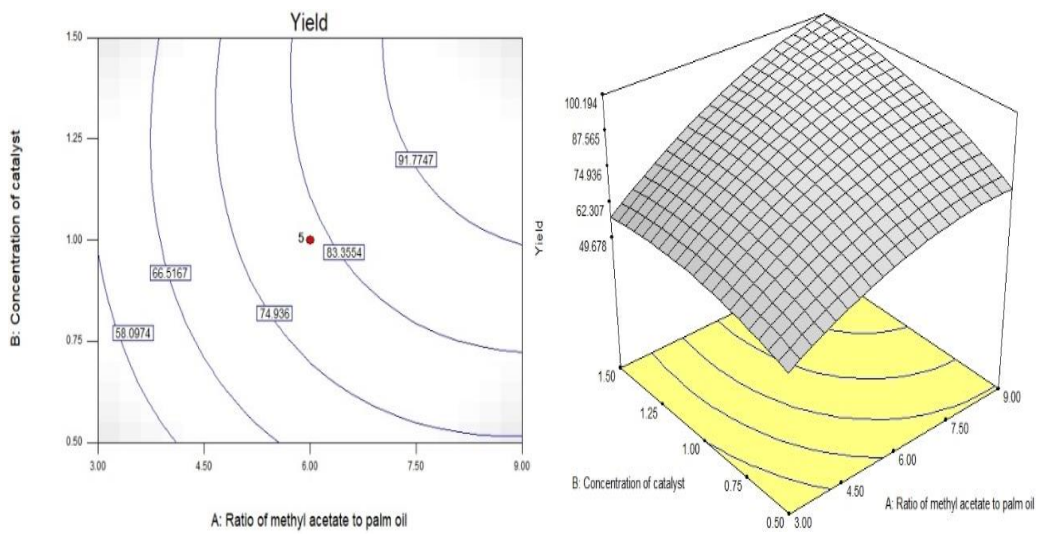


**Gambar 4.11.** Analisis data aktual terhadap nilai prediksi (dari ANOVA).

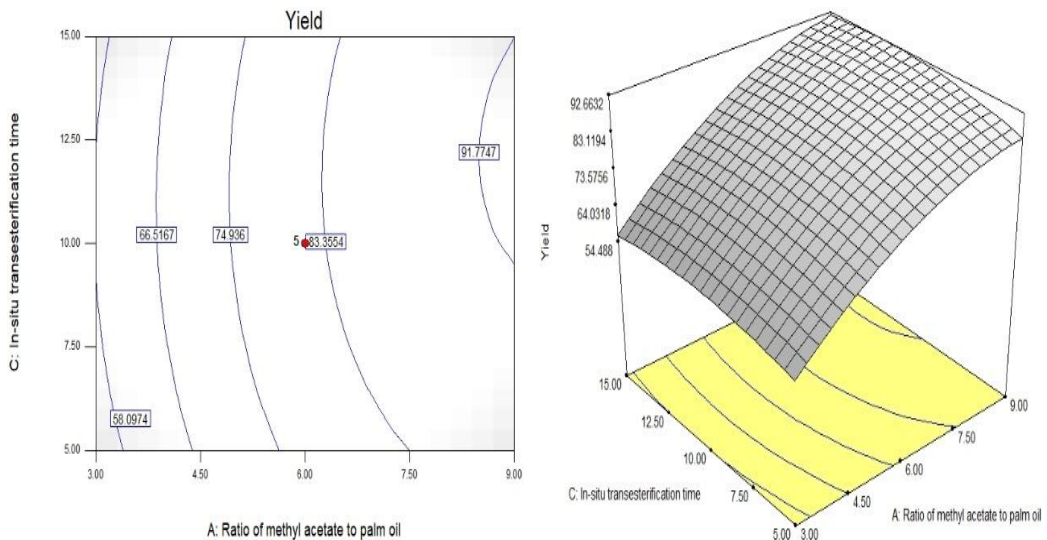
Biasanya, perlu dilakukan pemeriksaan kecukupan sebagai bagian dari validasi model dalam memverifikasi keakuratan model dan memeriksa analisis data percobaan. Model matematika yang valid dan sangat akurat akan memberikan pendekatan yang memadai untuk proses yang sebenarnya. Plot data aktual terhadap nilai prediksi konversi metil asetat ditunjukkan pada Gambar 4.11. Data aktual ini merupakan data hasil awal yang diperoleh dari percobaan yang dilakukan (Tabel 4.5), sedangkan nilai prediksi diperoleh dari model. Keberadaan titik data di sekitar garis lurus secara keseluruhan menunjukkan bahwa nilai yang dekat antara nilai aktual dengan nilai prediksi. Keakuratan atau kualitas model dapat dievaluasi dengan menggunakan koefisien determinasi ( $R^2$ ). Model yang diperoleh dalam persamaan (21) memiliki nilai  $R^2$  sebesar 0,9107, hal ini menunjukkan bahwa model yang diusulkan menjelaskan 91,07% dari variabilitas dalam respons (nilai-nilai eksperimental) dan hanya 9% dari total variasi dalam persamaan (21) yang tidak dapat dijelaskan. Nilai  $R^2$  yang tinggi menunjukkan korelasi yang sangat baik antara nilai respon eksperimental dan prediksi sehingga keandalan model tinggi dalam memprediksi *yield* biodiesel. Selain itu, *adequate precision* mengukur rasio sinyal terhadap noise. *Adeq precision lebih besar dari 4* yang menunjukkan sinyal dan model yang memadai dan dapat digunakan untuk menavigasi desain selanjutnya. nilai *Adeq precision* yang memadai (11,4025), yang berarti model dapat digunakan untuk optimisasi. Hal ini membuktikan bahwa model yang sangat baik dan dapat meningkatkan hubungan antara variabel proses pada respon

sehingga optimasi dapat diterapkan (Ahmad et al., 2015; Bahadi, Yusoff, Salimon, & Derawi, 2019).

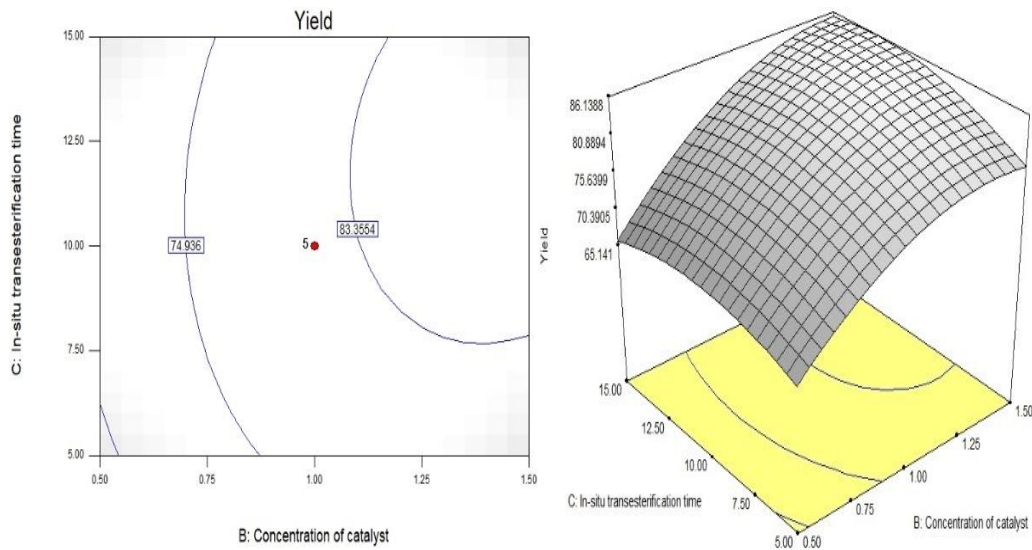
Dalam penelitian ini, untuk menguji pengaruh dari beberapa faktor terhadap respon berupa *yield* biodiesel dari minyak kelapa sawit menggunakan metode *ultrasound assisted interesterification*, maka dapat dilihat dari representasi grafik yang dikenal sebagai plot kontur. Dimana plot kontur ini diperoleh dari model regresi yang terdapat pada persamaan (21) dan dapat dilihat pada Gambar 4.12.



(a). waktu interesterifikasi 10 menit



(b). Konsentrasi katalis 1% (w/w)



(c). Rasio metil asetat terhadap minyak 6:1 (mol/mol)

**Gambar 4.12.** Plot kontur 2D dan 3D untuk pembuatan biodiesel dari minyak kelapa sawit menggunakan metode *ultrasound assisted interesterification* dengan *face-centered central composite design* (FCCD).

Plot kontur yang terdapat pada Gambar 4.12a, menunjukkan efek rasio molar dan konsentrasi katalis pada waktu interesterifikasi tetap. Dimana dalam peningkatan rasio molar dan konsentrasi katalis akan menghasilkan lebih banyak biodiesel secara teoritis. Sedikit perbedaan yang ditunjukkan pada Gambar 4.12b, peningkatan waktu interesterifikasi, tidak membuat perubahan signifikan pada biodiesel yang diproduksi. Sedangkan Gambar 4.12c, menunjukkan efek konsentrasi katalis dan waktu interesterifikasi pada rasio molar tetap. Peningkatan konsentrasi katalis dan waktu reaksi, akan membuat lebih banyak biodiesel menghasilkan secara teoritis. Dari proses optimasi, dihasilkan variabel yang secara teoritis akan menghasilkan hasil paling optimum. Kondisi optimum untuk mendapatkan *yield* biodiesel pada proses interesterifikasi minyak kelapa sawit dengan metil asetat menggunakan metode *ultrasound assisted interesterification* dengan *face-centered central composite design* (FCCD) adalah rasio molar metil asetat terhadap minyak kelapa sawit 8,95:1, konsentrasi katalis 1,44%, dan waktu interesterifikasi 10,03 menit. Dimana pada kondisi optimum tersebut, diprediksi *yield* biodiesel maksimum yang diperoleh sebesar 99,66%.

#### 4.4.2 Optimasi menggunakan Metode *Ultrasound-Assisted Interesterification* dan *Box-Behnken Design* (BBD)

Pada optimasi untuk pembuatan biodiesel menggunakan metode *ultrasound assisted interesterification* dengan *Response Surface Methodology* digunakan empat faktor yaitu rasio mol metil asetat terhadap minyak (A), konsentrasi katalis (B), Temperatur (C), dan waktu interesterifikasi (D) dengan menggunakan tipe *Box-Behnken Design* (BBD) dengan 5 kali variabel berulang (variabel titik pusat) dan ditemukan cukup untuk menghitung koefisien model regresi polinomial orde dua untuk empat variabel. Setiap variabel diselidiki pada tiga tingkatan: -1, 0, +1 yang dapat dilihat pada Tabel 4.7. Dimana nilai rasio mol metil asetat terhadap minyak yang digunakan antara 5:1; 15:1; 25:1 (mol/mol), konsentrasi katalis antara 0,5; 1; 1,5 (%w/w), temperatur 35, 50, 65<sup>0</sup>C, dan waktu interesterifikasi antara 5; 20; 35 menit.

**Tabel 4.7.** Faktor pada desain eksperimen menggunakan *box-behnken design* (BBD)

Faktor	Satuan	Level		
		<i>Low</i>	<i>Middle</i>	<i>High</i>
A: Rasio metil asetat terhadap minyak	mol/mol	5:1	15:1	25:1
B: Konsentrasi katalis	w/w	0,5	1,0	1,5
C: Temperatur	<sup>0</sup> C	35	50	65
D: Waktu interesterifikasi	menit	5	20	35

Setelah memasukkan masing-masing nilai faktor pada aplikasi *Design-Expert version 11.1.0.1* (State-Ease Inc., Minneapolis, MN, USA) dengan memilih *Box-Behnken Design* (BBD) diperoleh desain eksperimen sebanyak 29 percobaan untuk mendapatkan *yield* biodiesel yang optimum dari minyak kelapa sawit menggunakan metode *ultrasound assisted interesterification* (UAI) yang dapat dilihat pada Tabel 4.8. Selain itu pada Tabel 4.8 juga dapat dilihat *yield actual* dan *predicted* biodiesel yang diperoleh dengan metode *ultrasound assisted interesterification* (UAI) (Aydar & Köseoğlu, 2017; Kashyap et al., 2019b).

**Tabel 4.8.** Hasil dan desain eksperimen pada pembuatan biodiesel menggunakan *ultrasound assisted interesterification* (UAI) dengan *box-behnken design* (BBD)

Rasio metil asetat terhadap minyak (mol)	Konsentr asi katalis (%w/w)	Temper atur (°C)	Waktu interesteri fikasi (menit)	Yield (%)		
				<i>Actual</i>	<i>Predicted</i>	<i>Residual</i>
5	1,5	50	20	60,7568	64,5751	-3,8183
5	0,5	50	20	49,3514	48,1807	1,1707
5	1	65	20	58,2703	57,1384	1,1319
5	1	35	20	59,2432	54,3095	4,9337
5	1	50	5	53,7297	59,7891	-6,0594
5	1	50	35	60,4324	57,7910	2,6414
15	1	65	35	77,2432	76,3789	0,8643
15	1	50	20	89,8378	91,4703	-1,6325
15	1	50	20	86,2703	91,4703	-5,2000
15	1	35	5	67,0811	70,6291	-3,5480
15	1	50	20	92,4865	91,4703	1,0162
15	1	50	20	95,2973	91,4703	3,8270
15	1	50	20	93,4595	91,4703	1,9892
15	0,5	65	20	68,3243	68,0253	0,2990
15	1,5	50	35	90,0541	90,2645	-0,2104
15	0,5	50	5	81,5135	78,6519	2,8616
15	0,5	50	35	58,2162	64,3236	-6,1074
15	1,5	35	20	73,6216	73,8881	-0,2665
15	1	65	5	89,5676	88,9715	0,5961
15	1,5	65	20	91,8919	92,5008	-0,6089
15	1,5	50	5	91,0151	82,2566	8,7585
15	1	35	35	73,6216	76,9014	-3,2798
15	0,5	35	20	69,4595	68,8181	0,6414
25	1	65	20	91,6216	93,9041	-2,2825
25	1	35	20	80,4324	78,9131	1,5193

25	1	50	35	93,4054	87,3135	6,0919
25	1,5	50	20	89,7838	93,6382	-3,8544
25	1	50	5	89,027	91,6359	-2,6089
25	0,5	50	20	81,6216	80,4870	1,1346

Pada pembuatan biodiesel dari minyak kelapa sawit dan metil asetat menggunakan metode *ultrasound assisted interesterification* dilakukan analisis ANOVA untuk mengidentifikasi faktor-faktor dan interaksi penting yang mempengaruhi *yield* biodiesel menggunakan metode *ultrasound assisted interesterification*. Hasil analisis ANOVA dapat dilihat pada Tabel 4.9. Faktor penting yang mempengaruhi *yield* biodiesel ditunjukkan oleh *p-value* kurang dari 0,05. Hasil ANOVA menunjukkan bahwa persamaan cukup mewakili hubungan aktual antara masing-masing respon dan variabel yang signifikan yang mempengaruhi *yield* biodiesel dari minyak kelapa sawit menggunakan metode *ultrasound assisted interesterification* ( $p\text{-value} < 0,05$ ) (Heri Septya Kusuma, Altway, & Mahfud, 2019).

**Tabel 4.9.** Analisis variansi (ANOVA) untuk hasil respon dari model *quadratic* untuk mengidentifikasi faktor-faktor signifikan pada metode BBD

<i>Source of variations</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-value</i>	<i>p-value</i>	
<b>Model</b>	5434,8748	14	388,20534	15,53622	< 0,0001	*
A:Rasio metil asetat terhadap minyak	2824,6463	1	2824,6463	113,0441	< 0,0001	*
B: Konsentrasi katalis	654,7069	1	654,70686	26,20178	0,0002	*
C: Temperatur	238,1599	1	238,15985	9,531308	0,0080	*
D: Waktu interesterifikasi	29,96028	1	29,960276	1,199029	0,2920	
AB	2,629587	1	2,6295866	0,105238	0,7504	
AC	36,97917	1	36,979169	1,479930	0,2439	
AD	1,350593	1	1,3505926	0,054052	0,8195	
BC	94,14336	1	94,143358	3,767677	0,0727	
BD	124,7276	1	124,72757	4,991677	0,0423	*

CD	88,97111	1	88,971113	3,560680	0,0801	
A <sup>2</sup>	972,7286	1	972,72864	38,92922	< 0,0001	*
B <sup>2</sup>	365,2674	1	365,26738	14,61823	0,0019	*
C <sup>2</sup>	431,7027	1	431,70266	17,27701	0,0010	*
D <sup>2</sup>	168,1845	1	168,18452	6,730851	0,0212	*
<b>Residual</b>	349,8195	14	24,98711			
Lack of Fit	300,4790	10	30,047898	2,435959	0,2027	**
Pure Error	49,340564	4	12,335141			
<b>Cor Total</b>	5784,6944	28				

\* =signifikan

\*\* =tidak signifikan

Berdasarkan Tabel 4.9 dapat dilihat bahwa model *quadratic* mempunyai F-nilai 15,5362 yang menyiratkan bahwa model ini signifikan. Hanya ada kemungkinan kurang dari 0,01% bahwa F-nilai ini dapat terjadi karena kebisingan. Nilai P yang kurang dari 0,05 menunjukkan istilah model yang signifikan. Selain itu, *lack of fit* diterapkan untuk mengukur kecukupan model. *Lack of fit* mempunyai nilai  $p > 0,05$  yang menjelaskan bahwa *lack of fit* tidak signifikan. *Lack of Fit* yang tidak signifikan menunjukkan bahwa model itu logis dan valid (Tran et al., 2018).

Dalam hal ini, parameter independen yaitu berupa rasio mol metil asetat terhadap minyak (A), konsentrasi katalis (B), dan temperatur (C) menunjukkan nilai penting untuk semua faktor dengan hasil respon (nilai  $p < 0,05$ ), sedangkan waktu interesterifikasi (D) tidak mempunyai efek yang signifikan ( $p > 0,05$ ). Selain itu, *quadratic* model dapat mengevaluasi dan menganalisis interaksi masing-masing faktor. Interaksi antara rasio mol metil asetat terhadap minyak dan konsentrasi katalis (AB), rasio mol metil asetat terhadap minyak dan temperatur (AC), rasio mol metil asetat terhadap minyak dan waktu interesterifikasi (AD), konsentrasi katalis dan temperatur (BC), dan temperatur dan waktu interesterifikasi (CD) yaitu menunjukkan efek yang tidak signifikan ( $p > 0,05$ ) yang berarti bahwa faktor-faktor kurang dipengaruhi untuk proses pembuatan biodiesel. Namun, hanya konsentrasi katalis dan waktu interesterifikasi (BD) yang menunjukkan hasil yang signifikan ( $p < 0,05$ ). Sedangkan parameter kuadratik yang berupa rasio mol metil asetat terhadap minyak (A<sup>2</sup>), konsentrasi katalis (B<sup>2</sup>), temperatur (C<sup>2</sup>), dan waktu interesterifikasi



(D<sup>2</sup>), semua memberi efek yang signifikan terhadap *yield* biodiesel karena memiliki nilai *p-value* < 0,05. Hal ini menunjukkan bahwa A, B, C, BD, A<sup>2</sup>, B<sup>2</sup>, C<sup>2</sup>, dan D<sup>2</sup> merupakan faktor utama proses interesterifikasi yang mempengaruhi *yield* biodiesel menggunakan metode *ultrasound assisted interesterification*.

Sehingga pada metode *ultrasound assisted interesterification*, jika dilakukan optimasi maka akan menghasilkan interaksi antara konsentrasi katalis dan waktu interesterifikasi yang paling berpengaruh. Untuk metode *ultrasound assisted interesterification* lebih baik didesain dengan menggunakan *quadratic* model karena semua parameter kuadratik memberikan efek yang signifikan atau berpengaruh. Hal ini menunjukkan bahwa model cukup akurat untuk memprediksi setiap kombinasi faktor independen dalam rentang penelitian ini dan dapat menjadi rujukan/ referensi apabila dilakukan penelitian pembuatan biodiesel dengan proses interesterifikasi menggunakan metode *ultrasound assisted interesterification* selanjutnya.

**Tabel 4.10.** *Summary dan fitting statistics* dari ANOVA

<i>Fit statistics</i>	<b>Hasil</b>
Mean	77,8151
R <sup>2</sup>	0,93953
<i>Adjusted R<sup>2</sup></i>	0,87905
<i>Predicted R<sup>2</sup></i>	0,68748
<i>Adeq Precision</i>	12,7184

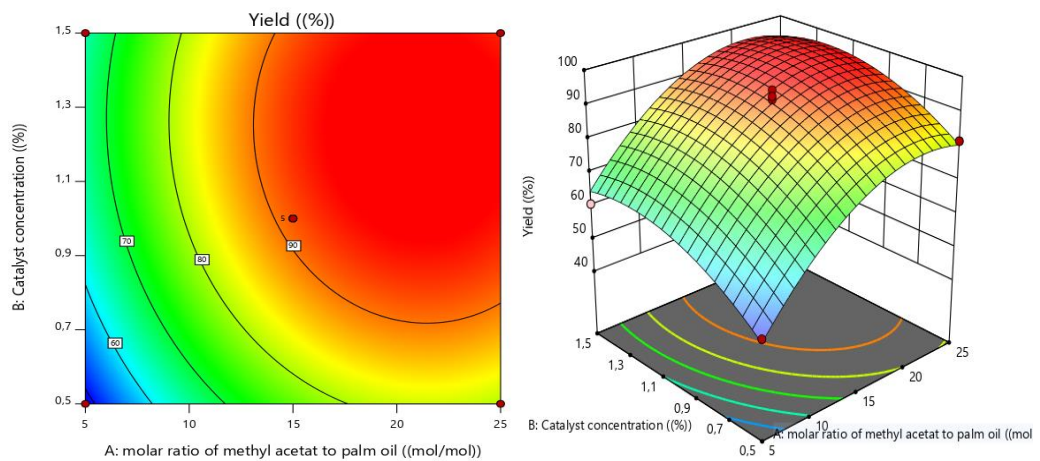
Parameter yang digunakan menunjukkan bahwa data aktual dapat dievaluasi atau tidak dengan hasil model statistik pada Tabel 4.10. Koefisien model diwakili oleh konstanta, koefisien linear untuk variabel independen, koefisien suku interaktif, dan koefisien suku kuadrat. Kemudian, koefisien determinasi (R<sup>2</sup>), koefisien determinasi yang disesuaikan (Adj-R<sup>2</sup>) dan *adeq precision* yang dapat digunakan untuk mengevaluasi kecocokan model. Biasanya memaksimalkan R<sup>2</sup> yang disesuaikan (*adjusted R<sup>2</sup>*) dan R<sup>2</sup> yang diprediksi (*predicted R<sup>2</sup>*); model ini dikatakan memadai ketika nilainya  $p < 0,05$ ; lack of fit ( $p > 0,05$ ); dan  $R^2 > 0,9$  (Aydar & Köseoğlu, 2017; Bahadi et al., 2019). Model yang diperoleh memiliki

nilai  $R^2$  sebesar 0,9395, hal ini menunjukkan bahwa model yang diusulkan menjelaskan 93,95% dari variabilitas dalam respons (nilai-nilai eksperimental). Nilai  $R^2$  yang tinggi menunjukkan korelasi yang sangat baik antara nilai respon eksperimental dan prediksi sehingga keandalan model tinggi dalam memprediksi *yield* biodiesel. Sedangkan nilai *predicted*  $R^2$  yaitu 0,6875 berada dalam ketetapan yang wajar dengan nilai *adjusted*  $R^2$  sebesar 0,8791, dimana nilai tersebut tidak memiliki perbedaan lebih dari 0,2 yang berarti model sesuai. Selain itu, *adeq precision* > 4 yang menunjukkan sinyal dan model yang memadai dapat digunakan untuk menavigasi desain selanjutnya. Nilai *adeq precision* yang memadai (12,7184), yang berarti model dapat digunakan untuk optimisasi (Ansori et al., 2019; Wanasundara & Shahidi, 1996). Hal ini membuktikan bahwa model yang sangat baik dan dapat meningkatkan hubungan antara variabel proses pada respon sehingga optimasi dapat diterapkan.

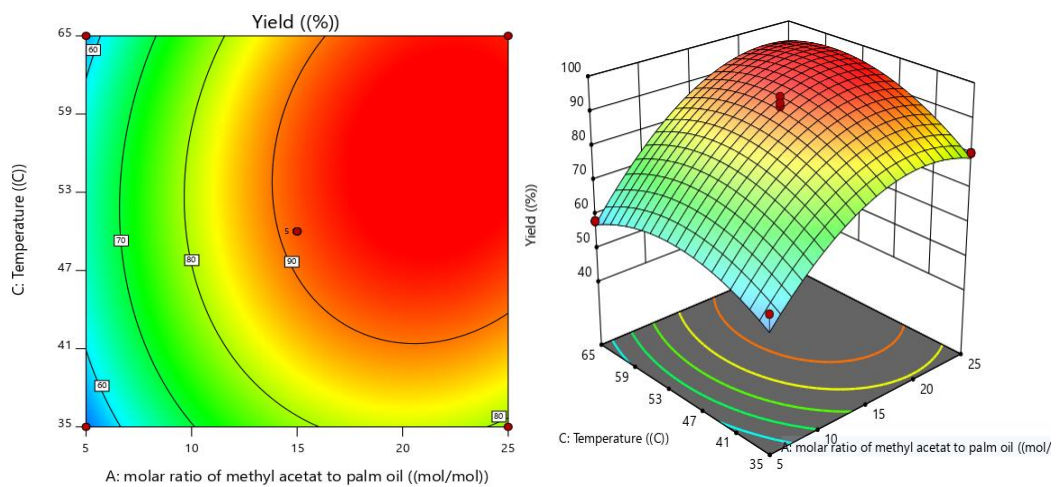
Selain itu, pada optimalisasi proses interesterifikasi dari minyak kelapa sawit menggunakan metode *ultrasound assisted interesterification* dengan *box-behnken design* (BBD) juga dapat diperoleh persamaan yang dapat digunakan untuk memprediksi *yield* biodiesel yang diperoleh. Berdasarkan desain eksperimen yang telah dilakukan, persamaan *yield* biodiesel dapat dilihat pada persamaan model *quadratic* sebagai berikut (22):

$$\begin{aligned}
 \text{Yield (\%)} = & -78,446194 + 4,434134917 * \text{Molar ratio of methyl acetate to palm oil} \\
 & + 30,00492 * \text{Catalyst concentration} + 3,391125093 * \text{Temperature} \\
 & + 1,16151887 * \text{Interesterification time} \\
 & - 0,16216 * \text{Molar ratio of methyl acetate to palm oil} * \text{Catalyst concentration} \\
 & + 0,020270167 * \text{Molar ratio of methyl acetate to palm oil} * \text{Temperature} \\
 & - 0,003873833 * \text{Molar ratio of methyl acetate to palm oil} * \text{Interesterification time} \\
 & + 0,64685 * \text{Catalyst concentration} * \text{Temperature} \\
 & + 0,744543333 * \text{Catalyst concentration} * \text{Interesterification time} \\
 & - 0,020961 * \text{Temperature} * \text{Interesterification time} \\
 & - 0,122459108 * \text{Molar ratio of methyl acetate to palm oil}^2 \\
 & - 30,01654333 * \text{Catalyst concentration}^2 - 0,036258104 * \text{Temperature}^2 \\
 & - 0,022631104 * \text{Interesterification time}^2
 \end{aligned} \tag{22}$$

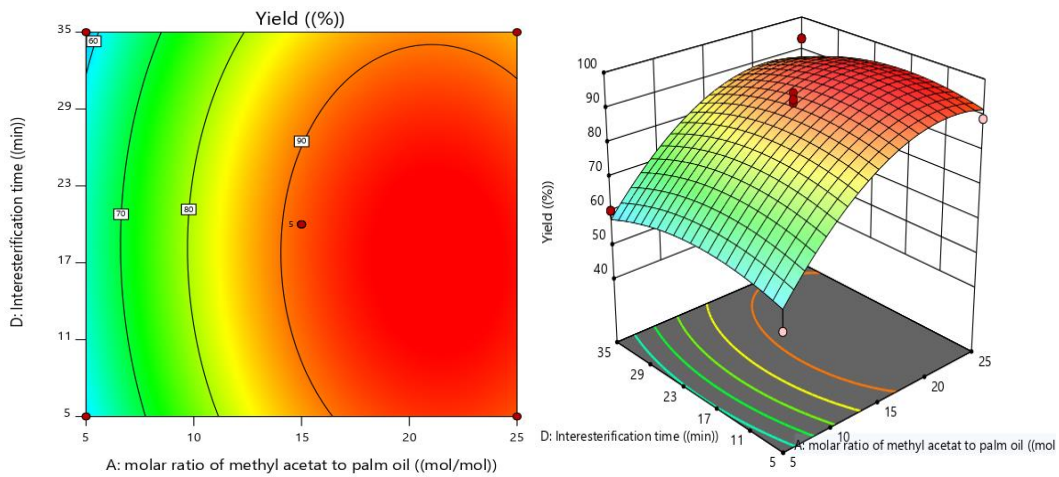
Dari hasil persamaan dalam hal faktor aktual dapat digunakan untuk membuat prediksi tentang respon untuk variabel yang diberikan masing-masing. Di sini, level harus ditentukan untuk setiap faktor. Dari persamaan (22) diketahui beberapa indepen berpengaruh dan signifikan antara lain (rasio mol metil asetat terhadap minyak, konsentrasi katalis, dan temperatur), interaksi antara konsentrasi katalis dengan waktu interesterifikasi yang memberi efek signifikan, dan juga semua efek kuadratik memberi efek yang signifikan. Dalam penelitian ini, untuk menguji pengaruh dari beberapa faktor terhadap respon berupa *yield* biodiesel dari minyak kelapa sawit menggunakan metode *ultrasound assisted interesterification*, maka dapat dilihat dari representasi grafik yang dikenal sebagai plot kontur. Dimana plot kontur ini diperoleh dari model regresi pada model *quadratic* dan ditunjukkan pada Gambar 4.13.



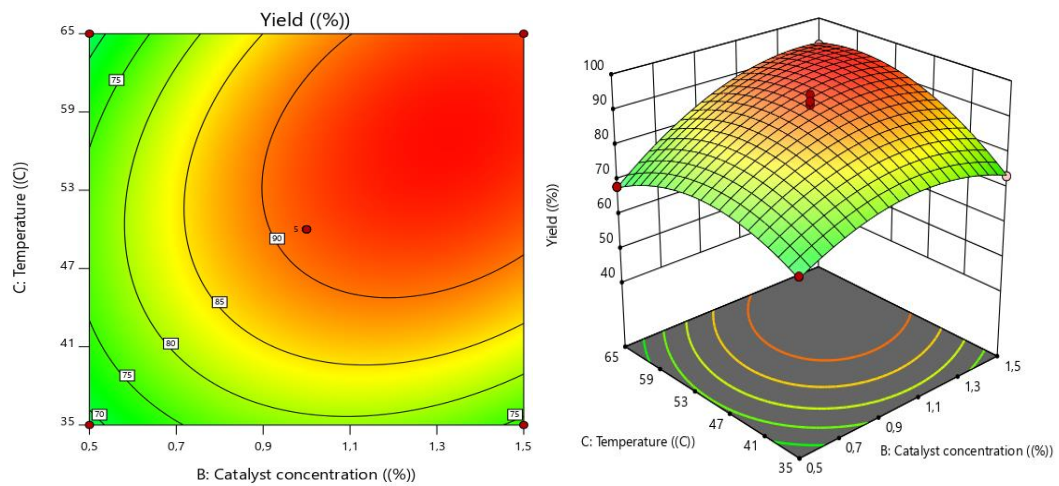
(a). Temperatur 50<sup>0</sup>C dan waktu interesterifikasi 20 menit



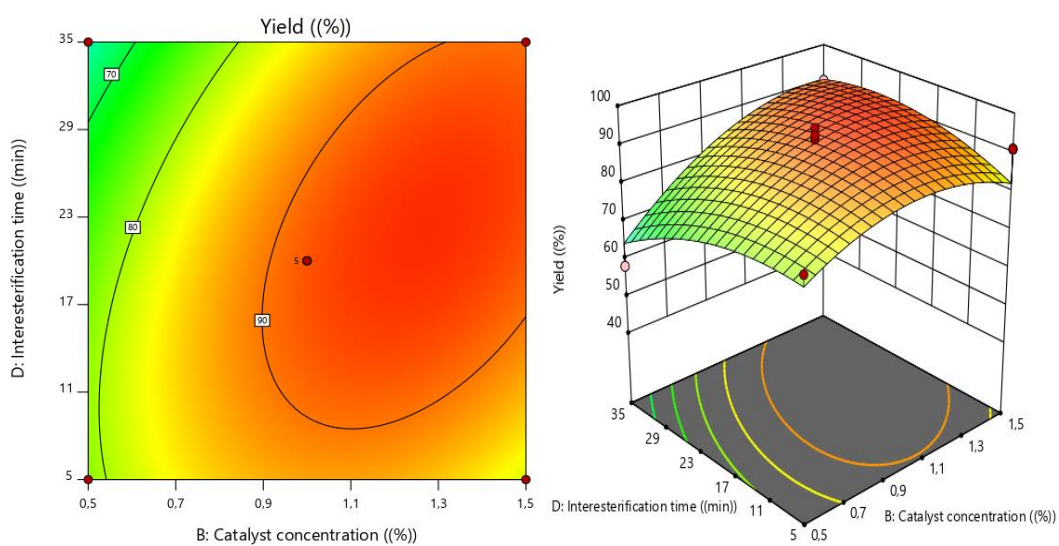
(b). Konsentrasi katalis 1% (w/w) dan waktu interesterifikasi 20 menit



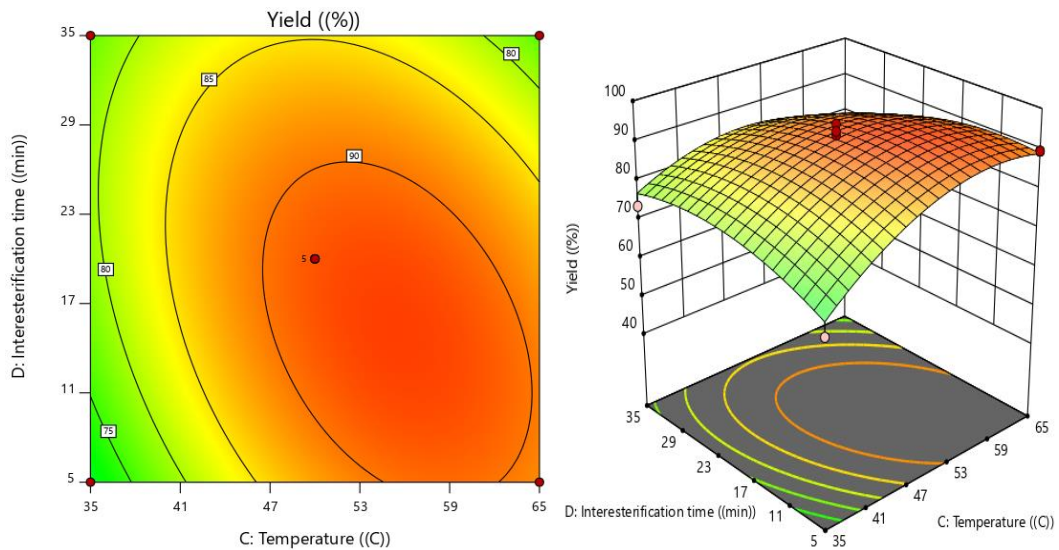
(c). Konsentrasi katalis 1% (w/w) dan temperatur 50<sup>0</sup>C



(d). Rasio metil asetat terhadap minyak 15:1 (mol/mol) dan waktu interesterifikasi 20 menit



(e). Rasio metil asetat terhadap minyak 15:1 (mol/mol) dan temperatur 50<sup>0</sup>C



(f). Rasio metil asetat terhadap minyak 15:1 (mol) dan konsentrasi katalis 1% (w) **Gambar 4.13.** Plot kontur 2D dan 3D yang menunjukkan pengaruh dari rasio mol metil asetat terhadap minyak (A), konsentrasi katalis (B), temperatur (C), dan waktu interesterifikasi (D) pada pembuatan biodiesel dari minyak kelapa sawit menggunakan metode *ultrasound assisted interesterification* dengan *box-behnken design* (BBD)

Plot kontur 2D dan 3D yang terdapat pada Gambar 4.13a, menunjukkan efek rasio molar dan konsentrasi katalis pada konsentrasi 50°C dan waktu interesterifikasi 20 menit. Dimana secara teoritis, akan lebih banyak biodiesel yang dihasilkan apabila peningkatan rasio molar dan konsentrasi katalis. Sedangkan yang ditunjukkan pada Gambar 4.13b, peningkatan rasio molar lebih memiliki pengaruh terhadap banyaknya biodiesel yang dihasilkan dari pada suhu reaksi. Sedikit perbedaan yang ditunjukkan pada Gambar 4.13c, peningkatan waktu interesterifikasi, tidak membuat perubahan signifikan pada biodiesel yang diproduksi. Sedangkan Gambar 4.13d, menunjukkan efek konsentrasi katalis dan temperatur pada rasio molar 15:1 dan waktu interesterifikasi 20 menit. Peningkatan konsentrasi katalis dan suhu reaksi, akan membuat lebih banyak biodiesel yang dihasilkan. Pada Gambar 4.13e, peningkatan konsentrasi katalis lebih berpengaruh dibandingkan waktu interesterifikasi terhadap banyaknya biodiesel yang dihasilkan. Sedangkan pada Gambar 4.13f, biodiesel yang dihasilkan paling banyak

pada suhu dan waktu reaksi yang optimum, karena kekurangan atau kelebihan dari keduanya dapat menurunkan biodiesel yang diperoleh.

Dari proses optimalisasi menggunakan *response surface methodology*, dihasilkan variabel yang secara teoritis akan menghasilkan hasil paling optimum. Kondisi optimum untuk mendapatkan *yield* biodiesel pada proses interesterifikasi minyak kelapa sawit dengan metil asetat menggunakan metode *ultrasound assisted interesterification* dengan *Box-Behnken design* (BBD) adalah rasio molar metil asetat terhadap minyak kelapa sawit 18,74:1, konsentrasi katalis 1,24%, temperatur 57,84<sup>0</sup>C, dan waktu interesterifikasi 12,69 menit. Dimana pada kondisi optimum tersebut, diprediksi *yield* biodiesel maksimum yang diperoleh sebesar 98,64%. Oleh karena itu, dapat dikatakan bahwa model yang diperoleh dapat digunakan untuk merepresentasikan dengan baik hasil eksperimen atau menentukan *yield* biodiesel pada proses interesterifikasi minyak kelapa sawit menggunakan metode *ultrasound assisted interesterification* (Kashyap et al., 2019b).

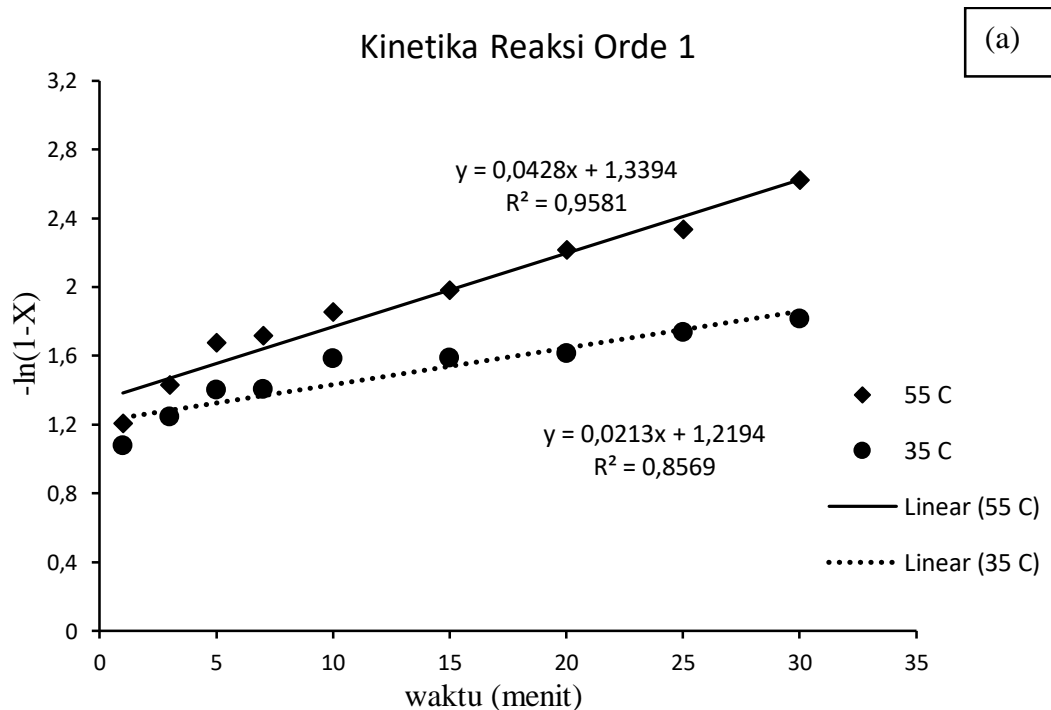
#### **4.5. Model Kinetika pada Proses Interesterifikasi**

##### **4.5.1. Model Kinetika pada *Ultrasound Assisted Interesterification***

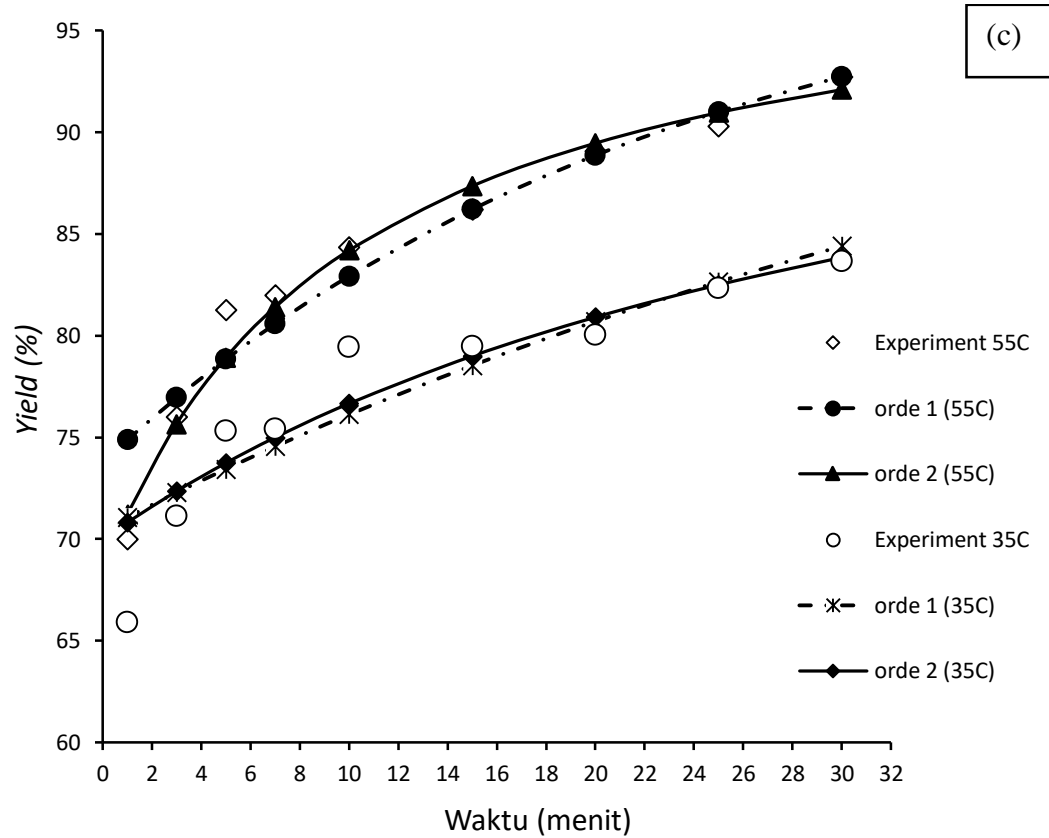
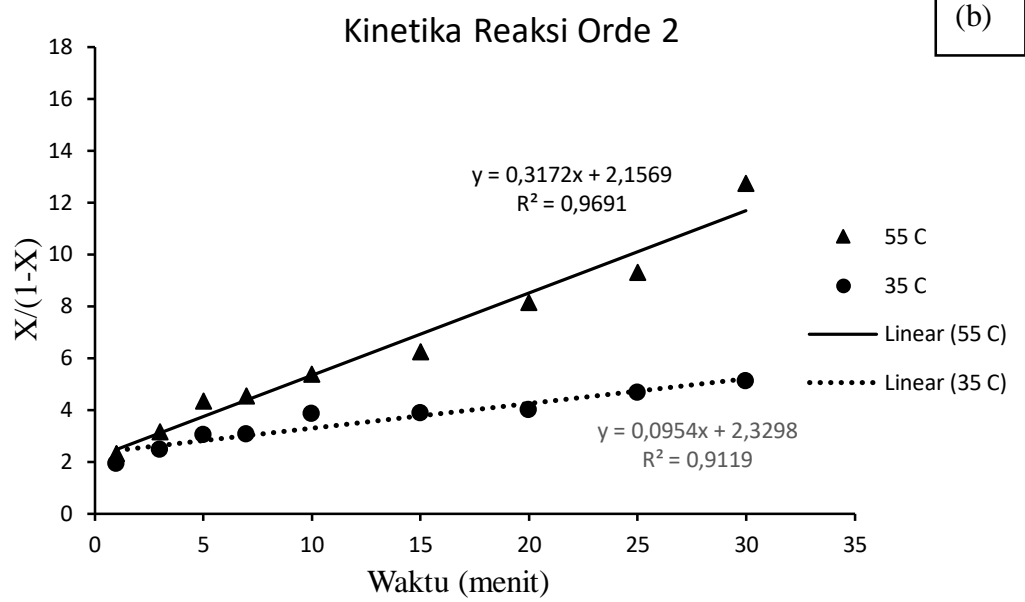
Pada proses pembuatan biodiesel menggunakan metode *ultrasound assisted interesterification* (UAI), dapat dilihat bahwa *yield* biodiesel yang diperoleh meningkat secara cepat di awal dan kemudian akan semakin berkurang peningkatannya seiring lamanya waktu interesterifikasi. Perubahan *yield* biodiesel yang diperoleh dapat ditunjukkan dengan cara membuat *plot* antara *yield* dengan waktu interesterifikasi. Hal ini selanjutnya dapat digunakan untuk mengetahui serta mempelajari model kinetika pada pembuatan biodiesel melalui reaksi interesterifikasi. Model kinetika ini digunakan untuk menganalisis hasil terbaik dari penelitian yang telah dilakukan yaitu pada rasio molar metil asetat terhadap minyak 15:1 selama 30 menit dengan penggunaan konsentrasi katalis terhadap minyak 1%(w/w) pada suhu yang berbeda, yaitu 35<sup>0</sup>C, dan 55<sup>0</sup>C. Perlu diketahui, analisis ini dilakukan dengan menambahkan termokopel ke dalam labu alas bulat leher tiga untuk menjaga suhu tetap konstan. Kinetika reaksi dianalisis menggunakan data konversi atau *yield* kemurnian biodiesel terhadap waktu yang disesuaikan untuk menentukan konstanta laju pada suhu yang berbeda menggunakan model kinetika

orde satu dan orde dua. Asumsi irreversibilitas reaksi disukai dengan kelebihan metil asetat, menginduksi konsentrasi trigliserida yang lebih rendah ketika keseimbangan dicapai dalam media reaksi, mirip dengan reaksi ireversibel (Maddikeri et al., 2013).

Untuk mempelajari model kinetika orde satu pada reaksi interesterifikasi, maka dapat dilakukan dengan cara membuat *plot* antara  $-\ln(1-X)$  versus  $t$ , sedangkan untuk model kinetika orde dua dapat dilakukan dengan cara membuat *plot* antara  $X/(1-X)$  versus  $t$  yang ditunjukkan pada Gambar 4.14. Selanjutnya dilakukan linierisasi terhadap *plot* tersebut untuk mendapatkan *slope* dan *intercept* yang nantinya dapat digunakan untuk menentukan nilai  $k_1$  untuk orde 1, begitupun pada model kinetika orde dua untuk menentukan nilai  $k_2$ . Untuk menentukan model yang dapat merepresentasikan hasil eksperimen dari proses interesterifikasi pada pembuatan biodiesel, maka dapat dilihat dari nilai  $R^2$  dan *Root Mean Square Error* (RMSE) dari setiap model kinetika yang digunakan. Suatu model kinetika dikatakan dapat merepresentasikan hasil eksperimen dengan baik apabila memiliki nilai  $R^2$  yang mendekati 1 (satu) dan nilai RMSE yang kecil.







**Gambar 4.14.** Plot analisis kinetik pada metode *ultrasound assisted interesterification* (rasio molar reaktan 15:1 dan konsentrasi katalis 1% wt): (a) Model orde satu; (b) Model orde dua; dan (c) Perbandingan *yield* antara eksperimen dengan model



Berdasarkan Gambar 4.14, nilai kemiringan (*slope*) setiap garis yang dihasilkan dapat mewakili konstanta laju reaksi pada setiap suhu. Untuk menghitung nilai konstanta laju reaksi pada orde satu ( $k_1$ ) digunakan nilai *slope* yang dihasilkan oleh persamaan regresi pada Gambar 4.14a dan menggunakan persamaan (10). Sedangkan untuk menghitung nilai konstanta laju reaksi pada orde dua ( $k_2$ ) digunakan rumus pada persamaan (13) dan nilai *slope* yang dihasilkan oleh persamaan regresi pada Gambar 4.14b. Konstanta laju reaksi ( $k$ ), nilai *slope*, *intercept*, nilai RMSE, dan koefisien korelasi ( $R^2$ ) yang diperoleh dari *plot* diatas telah ditunjukkan pada Tabel 4.11.

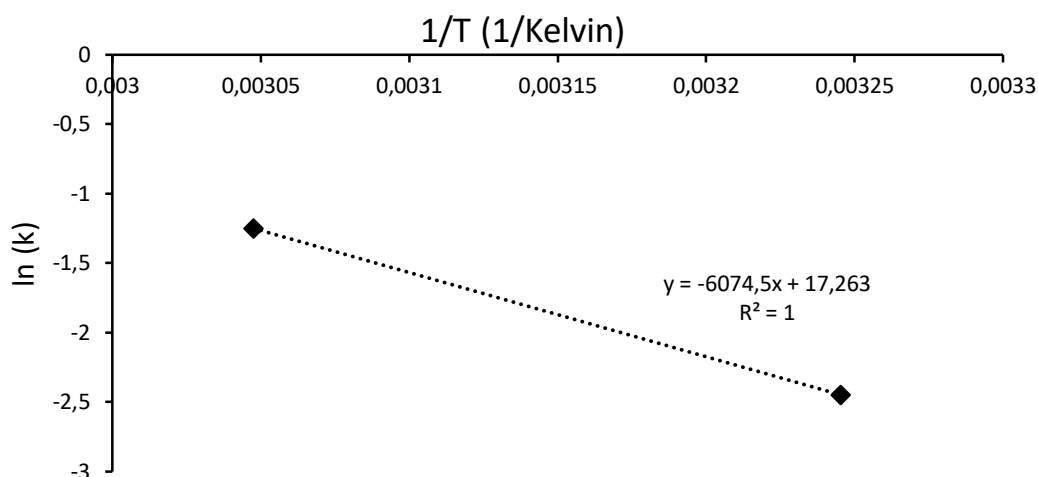
Berdasarkan Tabel 4.11 dapat dilihat bahwa pada model kinetika orde dua untuk reaksi interesterifikasi pada suhu 35<sup>0</sup>C menggunakan metode *ultrasound assisted interesterification* memiliki nilai koefisien determinasi ( $R^2 = 0,9119$ ) yang lebih tinggi dan juga nilai RMSE yang lebih rendah dibandingkan pada model kinetika orde satu. Sehingga dapat dikatakan bahwa model kinetika orde dua dapat merepresentasikan secara baik hasil eksperimen dari reaksi interesterifikasi pada pembuatan biodiesel. Selain itu, pada Gambar 4.14(b) model kinetika orde dua untuk garis linear, dapat dilihat bahwa model kinetika orde dua lebih sesuai untuk mempresentasikan model kinetika reaksi interesterifikasi. Begitu juga untuk reaksi interesterifikasi pada suhu 55<sup>0</sup>C, menjelaskan bahwa model kinetika orde dua memiliki nilai koefisien determinasi ( $R^2 = 0,9691$ ) yang lebih tinggi bila dibandingkan dengan model orde satu yang memiliki nilai koefisien determinasi ( $R^2 = 0,9581$ ). Selain itu, nilai RMSE (1,0446) pada model orde dua juga lebih rendah jika dibandingkan dengan model orde satu (RMSE = 1,9801). Sehingga dapat dikatakan bahwa untuk reaksi interesterifikasi orde dua memiliki nilai koefisien determinasi ( $R^2$ ) lebih baik dibandingkan dengan orde satu. Selain itu, pada Gambar 4.14(c) juga menjelaskan *yield* dari model kinetika orde dua lebih sesuai dengan *yield* eksperimen dari pada model kinetika orde satu. Hal ini menjelaskan bahwa reaksi interesterifikasi mengikuti model kinetika orde dua dengan baik (Casas et al., 2011a; Kashyap et al., 2019a; Maddikeri et al., 2013). Akan tetapi, secara umum kinetika orde satu dan orde dua cukup baik dalam mempresentasikan model.

**Tabel 4.11.** Linierisasi model kinetika orde satu dan orde dua pada pembuatan biodiesel menggunakan metode *ultrasound assisted interesterification*

Suhu reaksi	Model kinetika			
	Orde satu		Orde dua	
35 °C	<i>Slope*</i>	0,0213	<i>Slope*</i>	0,0954
	$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	0,0213	$k_2$ ( L/(mol.min)	0,0863
	<i>Intercept*</i>	1,2194	<i>Intercept*</i>	2,3298
	R <sup>2*</sup>	0,8569	R <sup>2*</sup>	0,9119
	RMSE	2,2447	RMSE	2,0265
55 °C	<i>Slope*</i>	0,0428	<i>Slope*</i>	0,3172
	$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	0,0428	$k_2$ ( L/(mol.min)	0,2871
	<i>Intercept*</i>	1,3394	<i>Intercept*</i>	2,1569
	R <sup>2*</sup>	0,9581	R <sup>2*</sup>	0,9691
	RMSE	1,9801	RMSE	1,0446

Perhitungan menggunakan Ms. Excel (\*)

Berdasarkan nilai koefisien determinasi ( $R^2 > 0,9$ ) yang ditunjukkan Tabel 4.11, model kinetika orde dua memiliki nilai  $R^2$  yang lebih tinggi dan juga nilai RMSE yang lebih rendah dibandingkan kinetika orde satu, maka model kinetika reaksi interesterifikasi mengikuti model kinetika orde dua. Selain itu, telah diamati bahwa laju konstan untuk reaksi interesterifikasi meningkat dari 0,086 menjadi 0,287 L/(mol.menit) dengan peningkatan suhu dari 35 sampai 55°C. Hasil serupa juga dilaporkan oleh Maddikeri et al., (2013a) dalam kasus interesterifikasi minyak goreng bekas dengan menggunakan ultrasound dengan peningkatan konstanta laju dari 0,22 menjadi 0,93 (L/mol.menit) untuk peningkatan suhu dari 30°C sampai 50°C. Sedangkan Kashyap et al., (2019a) juga melaporkan peningkatan konstanta laju yang diperoleh dari 0,16 menjadi 0,36 (L/mol.menit) seiring peningkatan suhu dari 30°C sampai 50°C. Selain itu, Medeiros et al.,( 2018) juga melaporkan terjadinya peningkatan konstanta laju reaksi seiring dengan kenaikan suhu, yaitu dari 0,424 (L/mol.menit) pada suhu 30°C menjadi 2,122 (L/mol.menit) pada suhu 50°C. Kinetika reaksi ditemukan sesuai dengan mekanisme orde kedua mirip dengan yang dilaporkan oleh Maddikeri et al., (2013a) dalam kasus interesterifikasi minyak goreng bekas menggunakan ultrasound dan Casas et al., (2011a) pada minyak bunga matahari dalam kondisi konvensional.



**Gambar 4.15.** Plot Arrhenius untuk memperkirakan energi aktivasi

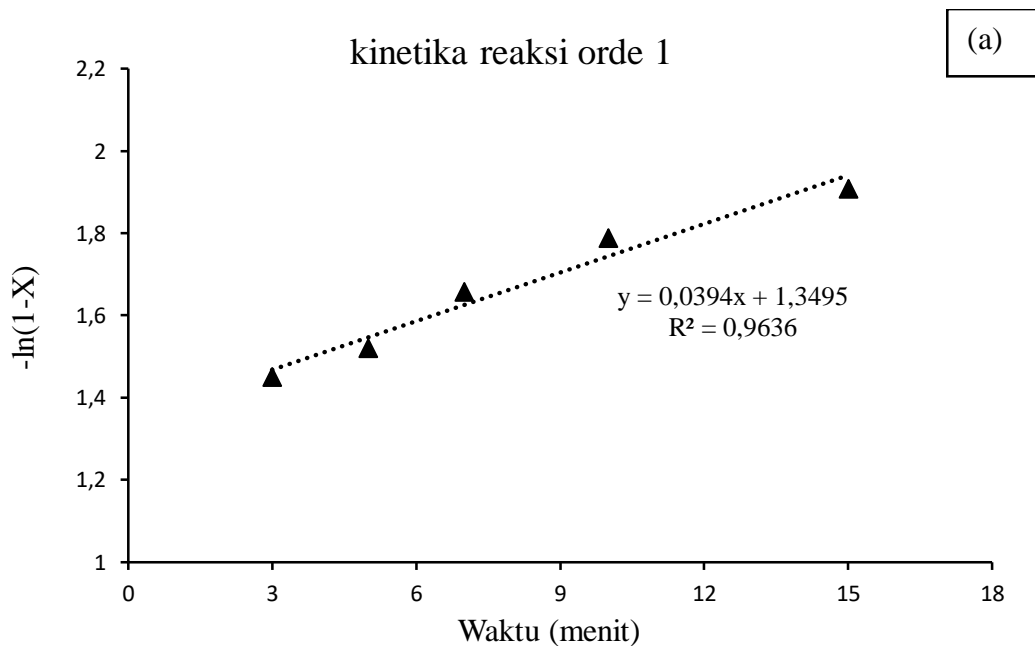
Dengan menggunakan konstanta laju reaksi yang disajikan pada Tabel 4.11, dan suhu terkontrol pada 35 dan 55<sup>0</sup>C, energi aktivasi dapat diperoleh dengan memplot data dari konstanta laju reaksi vs kebalikan suhu, sebagaimana yang ditunjukkan pada Gambar 4.15. Kemiringan (*slope*) dari garis ini (Gambar 4.15) mewakili rasio antara energi aktivasi dan konstanta gas universal (-Ea/R), sedangkan koefisien linier mewakili logaritma naperian dari faktor pra-eksponensial. Sehingga dengan melakukan perhitungan sesuai persamaan (14), diperoleh energi aktivasi sebesar 50,5034 kJ/mol dan faktor pra-eksponensial ditemukan sebesar  $3,14 \times 10^7$  L/(mol.menit). Nilai energi aktivasi untuk interesterifikasi minyak kelapa sawit menggunakan *ultrasound* masih berada dalam kisaran yang sama dengan yang dilaporkan oleh Casas et al., (2011a) dalam studi kinetika interesterifikasi minyak bunga matahari. Nilai energi aktivasi berkisar antara 24,318 hingga 88,551 kJ/mol untuk interesterifikasi minyak bunga matahari. Sedangkan Maddikeri et al., (2013a) juga melaporkan energi aktivasi yang lebih tinggi yaitu sebesar 58,170 kJ/mol dan juga energi aktivasi yang lebih tinggi dihasilkan oleh Medeiros et al., (2018), yaitu sebesar 65,541 kJ/mol. Sebaliknya nilai energi aktivasi yang lebih rendah dilaporkan oleh Kashyap et al., (2019a), yaitu sebesar 32,68 kJ/mol, dan Kashyap et al., (2019b), yaitu sebesar 47,46 kJ/mol. Persamaan Arrhenius yang dihasilkan untuk reaksi interesterifikasi minyak kelapa sawit dengan adanya gelombang ultrasonik diberikan oleh persamaan (23):

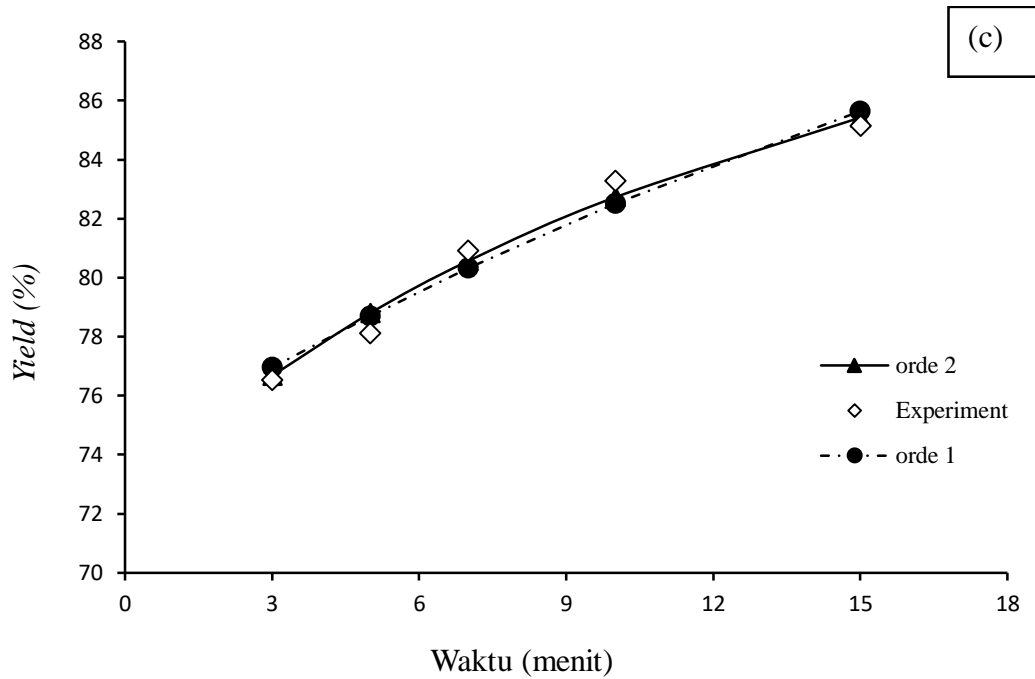
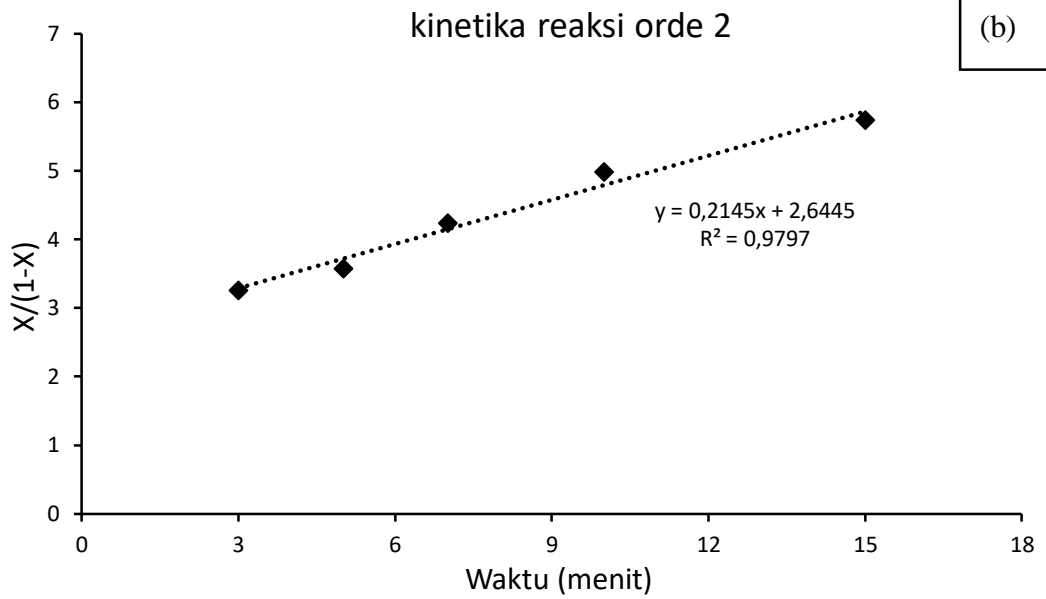
$$k = 3,14 \times 10^7 \exp\left(-\frac{50,5034}{RT}\right) \quad (23)$$

#### 4.5.2. Model Kinetika pada *Microwave Assisted Interesterification*

Pada proses pembuatan biodiesel menggunakan metode *microwave assisted interesterification* (MAI), dapat dilihat bahwa *yield* biodiesel yang diperoleh meningkat secara cepat di awal dan kemudian peningkatannya cenderung konstan seiring lamanya waktu interesterifikasi. Perubahan *yield* biodiesel yang diperoleh dapat ditunjukkan dengan cara membuat *plot* antara *yield* dengan waktu interesterifikasi. Model kinetika *microwave assisted interesterification* ini digunakan untuk menganalisis hasil terbaik dari penelitian yang telah dilakukan yaitu pada rasio molar metil asetat terhadap minyak 12:1 selama 15 menit dengan penggunaan konsentrasi katalis terhadap minyak 1%(w/w). Perlu diketahui, analisis ini dilakukan dengan menambahkan termokopel ke dalam labu alas bulat leher tiga untuk menjaga suhu tetap konstan. Kinetika reaksi dianalisis menggunakan data konversi atau *yield* (kemurnian biodiesel) vs waktu yang disesuaikan, baik untuk model kinetik orde satu maupun orde dua dalam menentukan konstanta laju.

Untuk mempelajari model kinetika orde satu pada reaksi interesterifikasi, maka dapat dilakukan dengan cara membuat *plot* antara  $-\ln(1-X)$  versus  $t$ , sedangkan untuk model kinetika orde dua dapat dilakukan dengan cara membuat *plot* antara  $X/(1 - X)$  versus  $t$ . Sehingga didapatkan nilai *slope* dan *intercept* yang nantinya dapat digunakan untuk menentukan nilai konstanta laju reaksi yang ditunjukkan pada Gambar 4.16.





**Gambar 4.16.** Plot analisis kinetik pada *microwave assisted interesterification* (rasio molar reaktan 12:1 dan konsentrasi katalis 1% wt): (a) Model orde satu; (b) Model orde dua; dan (c) Perbandingan *yield* antara eksperimen dengan model

Berdasarkan Gambar 4.16, nilai kemiringan (*slope*) setiap garis yang dihasilkan dapat mewakili konstanta laju reaksi pada setiap suhu. Untuk menghitung nilai konstanta laju reaksi pada orde satu ( $k_1$ ) digunakan nilai *slope* yang dihasilkan oleh persamaan regresi pada Gambar 4.16a dan menggunakan

persamaan (10). Sedangkan untuk menghitung nilai konstanta laju reaksi pada orde dua ( $k_2$ ) digunakan rumus pada persamaan (13) dan nilai *slope* yang dihasilkan oleh persamaan regresi pada Gambar 4.16b. Untuk menentukan model yang dapat merepresentasikan hasil eksperimen dari proses interesterifikasi pada pembuatan biodiesel menggunakan metode *microwave assisted interesterification*, maka dapat dilihat dari nilai  $R^2$  dan *Root Mean Square Error* (RMSE) dari setiap model kinetika yang digunakan. Suatu model kinetika dikatakan dapat merepresentasikan hasil eksperimen dengan baik apabila memiliki nilai  $R^2$  yang mendekati 1 (satu) dan nilai RMSE yang kecil. Konstanta laju reaksi ( $k$ ), nilai *slope*, *intercept*, nilai RMSE, dan koefisien korelasi ( $R^2$ ) yang diperoleh dari *plot* telah ditunjukkan pada Tabel 4.12.

**Tabel 4.22.** Linierisasi model kinetika orde satu dan orde dua pada pembuatan biodiesel menggunakan metode *microwave assisted interesterification*

Suhu reaksi	Model kinetika			
	Orde satu		Orde dua	
<i>Microwave assisted interesterification</i>	<i>Slope</i> *	0,0394	<i>Slope</i> *	0,2145
	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	0,0394	$k_2$ ( $\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{min})$ )	0,1941
	<i>Intercept</i> *	1,3495	<i>Intercept</i> *	2,6445
	$R^2$ *	0,9636	$R^2$ *	0,9797
	RMSE	0,5848	RMSE	0,4438

Perhitungan menggunakan Ms. Excel (\*)

Berdasarkan Tabel 4.12 dapat dilihat bahwa pada model kinetika orde dua untuk reaksi interesterifikasi menggunakan metode *microwave assisted interesterification* memiliki nilai koefisien determinasi ( $R^2 = 0,9797$ ) yang lebih tinggi bila dibandingkan dengan model orde satu yang memiliki nilai koefisien determinasi ( $R^2 = 0,9636$ ). Selain itu, nilai RMSE (0,4438) pada model orde dua juga lebih rendah jika dibandingkan dengan model orde satu (RMSE = 0,5848). Sehingga dapat dikatakan bahwa untuk reaksi interesterifikasi orde dua memiliki nilai koefisien determinasi ( $R^2$ ) lebih baik dibandingkan dengan orde satu. Hal ini menjelaskan bahwa reaksi interesterifikasi menggunakan metode *microwave assisted interesterification* mengikuti model kinetika orde dua dengan baik (Casas

et al., 2011a; Kashyap et al., 2019a; Maddikeri et al., 2013). Akan tetapi, secara umum kinetika orde satu dan orde dua cukup baik dalam mempresentasikan model.

Berdasarkan nilai koefisien determinasi ( $R^2 > 0,9$ ) dan nilai RMSE yang ditunjukkan Tabel 4.12, model kinetika reaksi interesterifikasi mengikuti model kinetika orde dua. Persamaan garis lurus yang diperoleh dari Gambar 4.16b adalah  $y = -0,2145x + 2,6445$  dengan nilai faktor korelasi ( $R^2$ ) sebesar 0,9797. Dimana konstanta laju reaksi ( $k$ ) yang diperoleh dari perhitungan sebesar 0,194 L/(mol.menit). Karena hanya menggunakan satu suhu sehingga untuk energi aktivasi tidak dapat dihitung.

#### 4.6. Analisis Konsumsi Listrik dan Dampak Lingkungan pada Pembuatan Biodiesel

Pada proses pembuatan biodiesel dengan menggunakan metode *ultrasound assisted interesterification* dan *microwave assisted interesterification*. Waktu interesterifikasi lebih cepat dibandingkan dengan metode konvensional. Waktu interesterifikasi berkaitan dengan biaya dan energi yang dibutuhkan. Untuk mengetahui hal tersebut, dilakukan analisis konsumsi listrik dan dampak lingkungan dari pembuatan biodiesel dengan menggunakan metode *ultrasound assisted interesterification* dan *microwave assisted interesterification*. Analisis konsumsi listrik dan dampak lingkungan dihitung menggunakan persamaan (15) sampai persamaan (18), dan ditunjukkan pada Tabel 4.13.

**Tabel 4.13.** Analisis konsumsi listrik dan dampak lingkungan pada pembuatan biodiesel dengan reaksi interesterifikasi

Metode	Rasio molar reaktan (mol)	Konsentrasi katalis (%wt)	Waktu reaksi (min)	Konsumsi Listrik (kWh)	Konsumsi Listrik relatif (kWh/g)	Emisi CO <sub>2</sub> (kg)	Emisi CO <sub>2</sub> relatif (kg/g)
<i>Ultrasound</i>	12	1	5	0,0083	0,000608	0,0067	0,000486
	15	1	10	0,0167	0,001052	0,0133	0,000841
	15	1	10	0,0167	0,001052	0,0133	0,000841
<i>Micro wave</i>	12	1	5	0,0250	0,001703	0,0200	0,001362
	15	1	10	0,0500	0,003400	0,0400	0,002720
	12	1	10	0,0500	0,003195	0,0400	0,002556

Dalam penelitian ini, kebutuhan konsumsi listrik untuk pembuatan biodiesel dengan metode *ultrasound assisted interesterification* dan *microwave assisted interesterification* untuk rasio molar reaktan 12:1 dan konsentrasi katalis 1% selama 5 menit masing-masing adalah 0,0083 dan 0,0250 kWh. Selain itu, kebutuhan konsumsi listrik untuk rasio molar reaktan 15:1 dan konsentrasi katalis 1% selama 10 menit adalah 0,0167 kWh (*ultrasound*) dan 0,0500 kWh (*microwave*). Dengan demikian dapat dikatakan bahwa interesterifikasi dengan metode *microwave* mengkonsumsi listrik 3 kali lebih banyak dibandingkan dengan metode *ultrasound*.

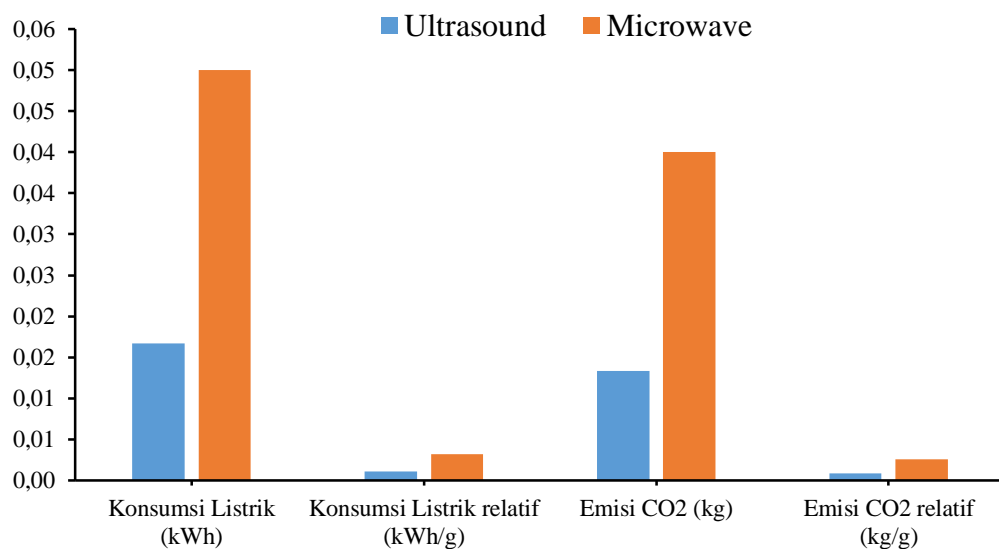
Sedangkan listrik yang dibutuhkan untuk memperoleh 1 gram produk biodiesel menggunakan metode *ultrasound assisted interesterification* dan *microwave assisted interesterification* untuk rasio molar reaktan 12:1 dan konsentrasi katalis 1% selama 5 menit masing-masing adalah 0,000608 dan 0,001703 kWh. Dengan demikian dapat dikatakan bahwa interesterifikasi dengan metode *microwave* mengkonsumsi listrik sebesar 2,8003 kali lebih tinggi jika dibandingkan dengan metode *ultrasound*. Selain itu, kebutuhan konsumsi listrik untuk rasio molar reaktan 15:1 dan konsentrasi katalis 1% selama 10 menit adalah 0,001052 kWh (*ultrasound*) dan 0,003400 kWh (*microwave*). Oleh karena itu, dapat dikatakan bahwa pembuatan biodiesel melalui reaksi interesterifikasi dengan metode *microwave* membutuhkan konsumsi listrik sebesar 3,2334 kali lebih tinggi bila dibandingkan dengan metode *ultrasound*. Dengan demikian dapat diasumsikan bahwa pembuatan biodiesel dengan metode *ultrasound assisted interesterification* memerlukan biaya operasional yang lebih rendah jika dibandingkan dengan metode *microwave assisted interesterification*.

Secara umum, dampak lingkungan dari pembuatan biodiesel dapat dilihat dari emisi CO<sub>2</sub> yang dihasilkan. Jika 1 kWh energi dari batu bara atau bahan bakar fosil digunakan, jumlah CO<sub>2</sub> yang dihasilkan atau dilepaskan ke atmosfer sama dengan 800 g selama proses pembakaran (Ferhat et al., 2006; Heri Septya Kusuma & Mahfud, 2017). Emisi CO<sub>2</sub> yang dihasilkan pada pembuatan biodiesel dengan metode *ultrasound assisted interesterification* dan *microwave assisted interesterification* untuk rasio molar reaktan 12:1 dan konsentrasi katalis 1% selama 5 menit masing-masing sebesar 0,0067 dan 0,0200 kg. Selain itu, emisi CO<sub>2</sub> yang dihasilkan pada rasio molar reaktan 15:1 dan konsentrasi katalis 1% selama 10



menit sebesar 0,0133 kg pada *ultrasound* dan 0,0400 kg untuk *microwave*. Dengan demikian, secara umum dapat dikatakan bahwa pembuatan biodiesel dengan metode *microwave assisted interesterification* menghasilkan emisi CO<sub>2</sub> yang jauh lebih tinggi jika dibandingkan dengan metode *ultrasound assisted interesterification*.

Emisi CO<sub>2</sub> yang dihasilkan untuk mendapatkan 1 gram produk biodiesel menggunakan metode *ultrasound assisted interesterification* dan *microwave assisted interesterification* untuk rasio molar reaktan 12:1 dan konsentrasi katalis 1% selama 5 menit masing-masing sebesar 0,000486 dan 0,001362 kg. Selain itu, emisi CO<sub>2</sub> yang dihasilkan pada rasio molar reaktan 15:1 dan konsentrasi katalis 1% selama 10 menit sebesar 0,000841 kg pada *ultrasound* dan 0,002720 kg untuk *microwave*. Oleh karena itu, dapat dikatakan bahwa pada pembuatan biodiesel dengan metode *microwave assisted interesterification* menghasilkan emisi CO<sub>2</sub> yang relatif jauh lebih tinggi daripada yang dihasilkan dengan metode *ultrasound assisted interesterification*. Oleh karena itu, penggunaan metode *ultrasound assisted interesterification* untuk pembuatan biodiesel dapat dianggap sebagai teknik baru yang ramah lingkungan.



**Gambar 4.17.** Analisis konsumsi listrik dan dampak lingkungan pada pembuatan biodiesel dengan rasio molar reaktan terbaik

Selanjutnya untuk mengetahui kebutuhan konsumsi listrik dan dampak lingkungan pada pembuatan biodiesel dengan rasio molar reaktan yang terbaik

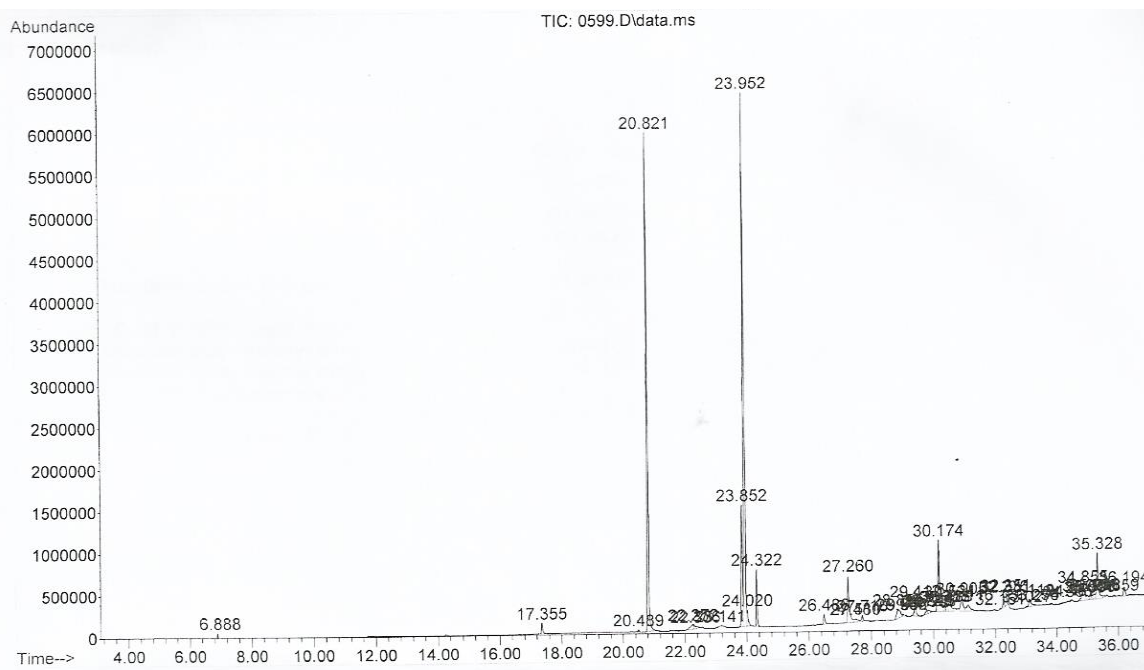
untuk kedua metode tersebut selama 10 menit. Dimana rasio molar reaktan untuk metode *ultrasound assisted interesterification* sebanyak 15:1, sedangkan rasio molar 12:1 untuk metode *microwave assisted interesterification*. Konsumsi listrik dan emisi CO<sub>2</sub> untuk kedua metode tersebut dapat dilihat pada Tabel 4.13 dan ditunjukkan oleh Gambar 4.17. Hal ini dapat disimpulkan bahwa pembuatan biodiesel dengan metode *ultrasound assisted interesterification* memerlukan biaya operasional dan menghasilkan emisi CO<sub>2</sub> yang lebih rendah jika dibandingkan dengan metode *microwave assisted interesterification*.

#### **4.7. Analisis Gas Chromatography-Mass Spectroscopy (GC-MS) pada Produk**

Komposisi metil ester (FAME) dapat ditentukan dengan berbagai metode. Metode yang paling banyak digunakan adalah menggunakan analisis *Gas Chromatography-Mass Spectroscopy* (GC-MS). Pada penelitian ini dilakukan analisis GC-MS untuk mengetahui komponen-komponen metil ester yang terdapat dalam produk biodiesel dari minyak kelapa sawit dengan menggunakan *ultrasound assisted interesterification* maupun *microwave assisted interesterification*. Dengan mengetahui komponen-komponen metil ester, maka akan diperoleh komposisi komponen metil ester relatif terhadap total metil ester. Komposisi metil ester yang didapatkan dari hasil uji GC-MS ini, tidak digunakan untuk menghitung *yield* biodiesel.

##### **4.7.1. Hasil Kromatogram Metil Ester dari Minyak Kelapa Sawit pada *Ultrasound Assisted Interesterification***

Analisis *Gas Chromatography-Mass Spectroscopy* (GC-MS) bertujuan untuk mengetahui komponen asam lemak yang terbentuk menjadi *Fatty Acid Methyl Ester* (FAME). Analisis GCMS dilakukan pada produk biodiesel yang terbaik dengan rasio molar metil asetat terhadap minyak 15:1, konsentrasi katalis 1%(w/w), temperatur reaksi 55<sup>0</sup>C, dan waktu interesterifikasi 10 menit yang dilakukan di Laboratorium Narkotika Polisi Daerah Jawa Timur. Berikut hasil dari kromatogram produk biodiesel dengan metode *ultrasound assisted interesterification* ditampilkan pada Gambar 4.18.



**Gambar 4.18.** Hasil analisa GC-MS pada produk biodiesel dengan metode *ultrasound assisted interesterification*

**Tabel 4.14.** Hasil analisa GC-MS untuk komposisi metil ester dengan metode *ultrasound assisted interesterification*

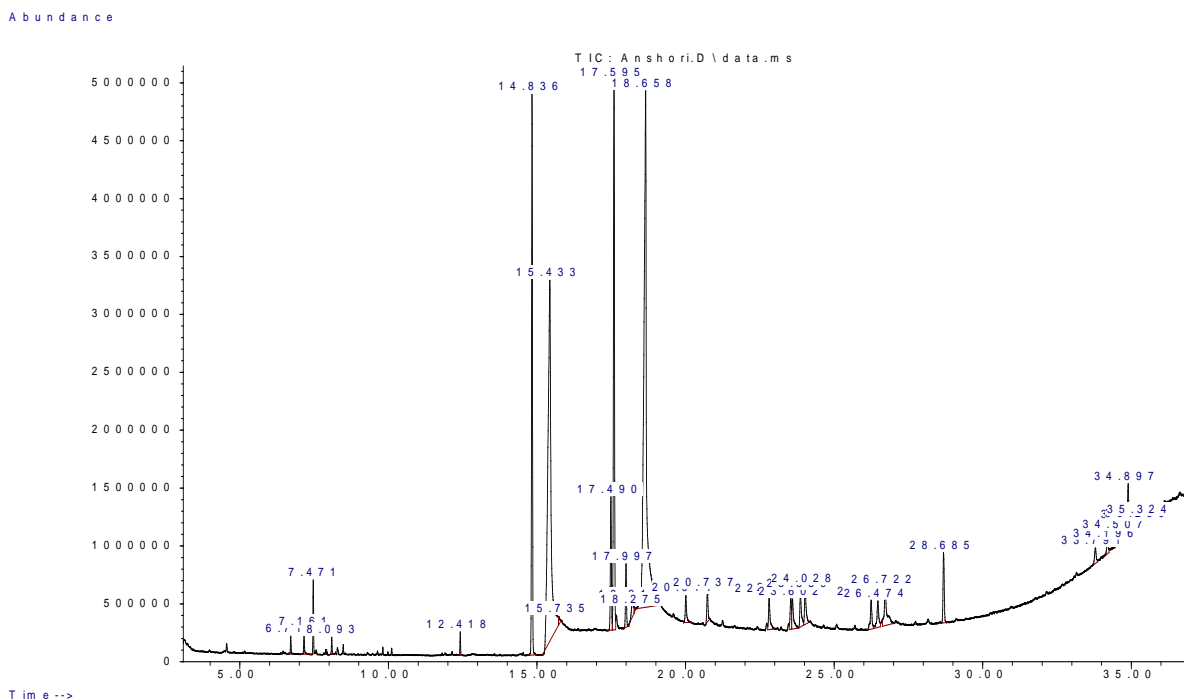
Formula	Senyawa	RetTime (min)	%Area	Komposisi relatif (%)
C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	Methyl Myristate	17.355	0,64	0,95
C <sub>17</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	Methyl Palmitoleate	20.489	0,1	0,15
C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	Methyl Palmitate	20.821	25,74	38,01
C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	Methyl Linoleate	23.852	6,75	9,97
C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	Methyl Oleate	23.952	31,11	45,94
		24.020		
C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	Methyl Stearate	24.322	2,93	4,33
C <sub>21</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub>	Methyl Arachidate	27.710	0,45	0,66
TOTAL			67,72	100

Pada Gambar 4.18, menampilkan hasil kromatogram produk biodiesel dengan metode *ultrasound assisted interesterification*, dimana hasil pembacaan kromatogram disajikan dalam Tabel 4.14. Berdasarkan Gambar 4.18, diketahui

bahwa komponen minyak kelapa sawit yang terkonversi menjadi metil ester yang berhasil dideteksi antara lain metil myristat, metil palmitoleate, metil palmitat, metil linoleat, metil oleat, metil stearat dan metil arachidat. Ketujuh senyawa tersebut termasuk dalam kelompok *FAME (Fatty Acid Methyl Esters)* atau metil ester asam lemak. Senyawa metil myristat muncul pada menit ke-17.355, metil palmitoleat muncul pada menit ke-20.489, metil palmitat muncul pada menit ke-20.821, metil linoleat muncul pada menit ke-23.852, metil oleat muncul pada menit ke-23.952 dan ke-24.040, metil stearat muncul pada menit ke-24,322, dan metil arachidat muncul pada menit ke-27,710. Sedangkan dari Tabel 4.14, persentase komposisi relatif didapatkan dari perbandingan %area untuk masing-masing komponen terhadap total %area metil ester asam lemak. Kami menggunakan komposisi relatif karena kami menghitung komposisi setiap komponen relatif terhadap total senyawa metil ester asam lemak saja. Dari perhitungan persentase komposisi relatif yang disajikan pada Tabel 4.14, didapatkan komposisi relatif untuk Metil Myristat sebesar 0,95%, Metil Palmitoleat sebesar 0,15%, Metil Palmitat sebesar 38,01%, Metil Linoleat sebesar 9,97%, Metil Oleat sebesar 45,94%, Metil Stearat sebesar 4,33%, dan untuk Metil Arachidat sebesar 0,66%. Hal ini sesuai dengan hasil yang diperoleh Julianti et al., (2014). Dimana Julianti et al., (2014) melakukan uji GC-MS (*Gas Chromatography-Mass Spectroscopy*) untuk mengetahui komponen yang terkandung dalam minyak kelapa sawit merk Bimoli yang didominasi dengan asam palmitat (38,201%) dan asam oleat (45,962%).

#### **4.7.2. Hasil Kromatogram Metil Ester dari Minyak Kelapa Sawit pada *Microwave Assisted Interesterification***

Analisis GCMS terhadap produk biodiesel dengan daya 300 W, rasio molar metil asetat terhadap minyak 15:1, konsentrasi katalis 1%(w/w), temperatur reaksi 50<sup>0</sup>C, dan waktu interesterifikasi 10 menit yang dilakukan di Laboratorium Organik, Kimia, Universitas Airlangga, Surabaya. Berikut hasil dari kromatogram produk biodiesel dengan metode *microwave assisted interesterification* yang ditunjukkan pada Gambar 4.19.



**Gambar 4.19.** Hasil analisa GC-MS pada produk biodiesel dengan metode *microwave assisted interesterification*

**Tabel 4.15.** Hasil analisa GC-MS untuk komposisi metil ester dengan metode *microwave assisted interesterification*

Formula	Senyawa	RetTime (min)	%Area	Komposisi relatif (%)
C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	Methyl Myristate	12.418	0,30	1,05
C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	Methyl Palmitate	14.839	10,86	38,57
C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	Methyl Linoleate	17.492	2,87	10,18
C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	Methyl Oleate	17.593	12,76	45,32
C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	Methyl Stearate	17.997	1,37	4,87
TOTAL			28,15	100

Pada Gambar 4.19, menampilkan hasil kromatogram produk biodiesel dengan metode *microwave assisted interesterification*, dimana hasil pembacaan kromatogram disajikan dalam Tabel 4.15. Berdasarkan Gambar 4.19, diketahui bahwa komponen minyak kelapa sawit yang terkonversi menjadi metil ester yang berhasil dideteksi antara lain metil myristat, metil palmitat, metil linoleat, metil oleat, dan metil stearat. Kelima senyawa tersebut termasuk dalam kelompok *FAME*

(*Fatty Acid Methyl Esters*) atau metil ester asam lemak. Senyawa metil myristat muncul pada menit ke-12.418, metil palmitat muncul pada menit ke-14.839, metil linoleat muncul pada menit ke-17.492, metil oleat muncul pada menit ke-17.593, dan metil stearat muncul pada menit ke-17,997. Dari perhitungan persentase komposisi relatif yang disajikan pada Tabel 4.15, didapatkan komposisi relatif untuk Metil Myristat sebesar 1,05%, Metil Palmitat sebesar 38,57%, Metil Linoleat sebesar 10,18%, Metil Oleat sebesar 45,32%, dan untuk Metil Stearat sebesar 4,87%. Hal ini sesuai dengan hasil yang diperoleh Julianti et al., (2014). Dimana Julianti et al., (2014) melakukan uji GC-MS (*Gas Chromatography-Mass Spectroscopy*) untuk mengetahui komponen yang terkandung dalam minyak kelapa sawit merk Bimoli yang didominasi dengan asam palmitat (38,201%) dan asam oleat (45,962%).

#### **4.7.3. Hasil Kromatogram *Triacetin* pada Produk Interesterifikasi**

Pada penelitian ini, *triacetin* merupakan produk samping dari reaksi interesterifikasi antara minyak kelapa sawit dengan metil asetat. *Triacetin* atau trigliserida 1,2,3-*triacetoxyp propane* adalah bentuk triester dari gliserol dan agen asetilasi, seperti asam asetat. Bersifat tidak berwarna, *viscous*, dan *boiling point* tinggi. Sedangkan *triacetin* yang ditemukan pada produk dengan menggunakan analisa GC diperoleh  $<LOQ = 0,59\%$  (mg/ml) menggunakan metode IK No. 2200513000.C.08.05.021.019 yang dilakukan di Laboratorium PT. Gelora Djaja.

Dari hasil uji GC tersebut dapat dilihat bahwa *triacetin* yang diperoleh masih sedikit sekali. Hal ini, dapat dikarenakan proses pencucian yang kurang bagus atau konversi minyak belum sempurna. *Triacetin* digunakan untuk menambah performa pada biodiesel, menghasilkan emisi NO yang rendah. *Triacetin* ( $C_9H_{14}O_6$ ) adalah aditif anti-*knocking* yang baik dan mudah larut dalam biodiesel. *Triacetin* juga memiliki manfaat untuk menekan ketukan mesin, meningkatkan kinerja, dan mengurangi emisi serta mengurangi asap knalpot mesin. Penambahan *triacetin* pada biodiesel diharapkan dapat menurunkan nilai *pour point* dari biodiesel, sehingga dapat tahan ketika berada pada cuaca dingin yang ekstrim. Kombinasi biodiesel dengan 10% *triacetin* mengarah ke peningkatan performa mesin dalam semua aspek (Casas et al., 2010; Saka & Isayama, 2009; Zare et al., 2016).

## BAB 5

### KESIMPULAN

#### 5.1 Kesimpulan

Dari penelitian yang telah dilakukan didapat kesimpulan sebagai berikut:

1. Biodiesel dapat diproduksi melalui proses interesterifikasi dengan mereaksikan minyak kelapa sawit dan metil asetat dengan katalis kalium metoksida menggunakan metode *ultrasound assisted interesterification* maupun *microwave assisted interesterification*.
2. Faktor yang mempengaruhi *yield* biodiesel pada proses interesterifikasi dengan mereaksikan minyak kelapa sawit dan metil asetat menggunakan metode *ultrasound assisted interesterification* maupun *microwave assisted interesterification* adalah:
  - a. Rasio molar metil asetat terhadap minyak. Semakin tinggi rasio molar reaktan, maka *yield* yang diperoleh meningkat. Untuk metode *ultrasound*, *yield* optimal dihasilkan pada rasio 15:1 dengan *yield* sebesar 81,26%. (dengan ketentuan variabel tetap: temperatur 55<sup>0</sup>C, konsentrasi katalis 1%, waktu interesterifikasi 5 menit). Sedangkan untuk metode *microwave*, *yield* optimal dihasilkan pada rasio 12:1 dengan *yield* sebesar 83,29%. (dengan ketentuan variabel tetap: daya 300 W, temperatur 50<sup>0</sup>C, konsentrasi katalis 1%, waktu interesterifikasi 10 menit).
  - b. Konsentrasi katalis. Konsentrasi katalis yang terbaik dalam meningkatkan *yield* biodiesel sebesar 1% untuk kedua metode.
  - c. Temperatur reaksi. Semakin tinggi temperatur reaksi maka *yield* yang dihasilkan pun semakin meningkat, dimana *yield* tertinggi dihasilkan pada suhu 55<sup>0</sup>C dengan *yield* sebesar 82,85% pada rasio 20:1 dan 81,26% untuk rasio 15:1.
  - d. Waktu reaksi. Pada metode *ultrasound*, selama 5 menit pertama diperoleh kenaikan *yield* biodiesel yang paling besar. Namun, lebih lama dari 5 menit menyebabkan peningkatan *yield* yang semakin

sedikit. Sedangkan untuk metode *microwave*, waktu 10 menit adalah waktu yang paling optimal dalam menghasilkan *yield* yang tinggi.

3. Kualitas biodiesel yang dihasilkan melalui *ultrasound-assisted interesterification* berupa densitas berkisar 0,8847 – 0,9067 gr/ml dan viskositas berkisar 5,35 – 11,57 (pada suhu 40°C). Sedangkan pada metode *microwave assisted interesterification* dihasilkan densitas berkisar 0,8854 – 0,9033 gr/ml dan viskositas berkisar 5,31 – 8,85 (pada suhu 40°C). Dimana senyawa-senyawa *fatty acid methyl ester* yang terkandung terutama metil myristat, metil palmitat, metil linoleat, metil oleat, dan metil stearat.
4. Kondisi operasi optimal untuk pembuatan biodiesel menggunakan metode *ultrasound assisted interesterification* menggunakan *response surface methodology* (RSM) dengan *Box-Behnken design* (BBD) adalah rasio molar metil asetat terhadap minyak kelapa sawit 18,74:1, konsentrasi katalis 1,24%, temperatur 57,84°C, dan waktu interesterifikasi 12,69 menit. Dimana pada kondisi optimum tersebut, diprediksi *yield* biodiesel maksimum yang diperoleh sebesar 98,64%.
5. Model kinetika reaksi pada proses interesterifikasi dilakukan pada kondisi terbaik dengan menggunakan orde dua. Pada metode *ultrasound assisted interesterification* diperoleh energi aktivasi ( $E_a$ ), faktor pre-eksponensial ( $A$ ) dan konstanta laju reaksi ( $k$ ) berturut-turut 50,5034 kJ/mol;  $3,14 \times 10^7$  /menit; dan  $k = 3,14 \times 10^7 \exp\left(-\frac{50,5034}{RT}\right)$ . Sedangkan untuk metode *microwave assisted interesterification* hanya diperoleh nilai faktor korelasi ( $R^2$ ) sebesar 0,9797 dan konstanta laju reaksi ( $k$ ) sebesar 0,194 L/(mol.menit).
6. Analisis konsumsi listrik dan dampak lingkungan pada pembuatan biodiesel pada kondisi terbaik selama 10 menit, metode *microwave* membutuhkan konsumsi listrik dan membuang emisi CO<sub>2</sub> sebesar 3 kali lebih tinggi jika dibandingkan dengan metode *ultrasound*. Sedangkan untuk konsumsi listrik relatif dan emisi CO<sub>2</sub> relatif sebesar 3,0379 kali lebih banyak. Sehingga metode *ultrasound assisted interesterification* memerlukan biaya operasional dan menghasilkan emisi CO<sub>2</sub> yang lebih



rendah jika dibandingkan dengan metode *microwave assisted interesterification*.

## 5.2 Saran

1. Melakukan penelitian lanjutan terkait seberapa banyak metanol yang bisa ditambahkan ke reaktan untuk metode *microwave assisted interesterification*.
2. Melakukan penelitian lanjutan untuk kedua metode dengan parameter yang sama untuk kedua metode agar nantinya bisa dibandingkan terkait biaya operasional maupun dampak lingkungannya.
3. *Ultrasound assisted interesterification* maupun *microwave assisted interesterification* tergolong penelitian baru yang dikembangkan di laboratorium proses, departemen Teknik Kimia, FTI-ITS. Oleh karena itu, perlu dilakukan penelitian-penelitian lanjutan terkait mempelajari parameter-parameter lainnya yang mempengaruhi proses interesterifikasi dan dengan menggunakan bahan baku (minyak nabati) lainnya.
4. Penelitian lebih lanjut tentang pembuatan biodiesel dalam skala *pilot* atau skala besar dengan metode reaksi interesterifikasi dari minyak nabati. Dengan harapan dapat dikembangkan minyak nabati sebagai pengganti minyak diesel (solar) untuk mengatasi krisis energi, memperbaiki masalah lingkungan dan membantu pemanfaatan sumber daya alam hayati khususnya minyak nabati.

*(Halaman ini sengaja dikosongkan)*

## DAFTAR PUSTAKA

- Ahmad, A., Alkharfy, K. M., Wani, T. A., & Raish, M. (2015). Application of Box-Behnken design for ultrasonic-assisted extraction of polysaccharides from *Paeonia emodi*. *International Journal of Biological Macromolecules*, *72*, 990–997. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2014.10.011>
- Ali, E. N., & Tay, C. I. (2013). Characterization of Biodiesel Produced from Palm Oil via Base Catalyzed Transesterification. *Procedia Engineering*, *53*, 7–12. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2013.02.002>
- Ansori, A., Wibowo, S. A., Kusuma, H. S., Bhuana, D. S., & Mahfud, M. (2019). Production of Biodiesel from Nyamplung (*Calophyllum inophyllum* L.) using Microwave with CaO Catalyst from Eggshell Waste: Optimization of Transesterification Process Parameters. *Open Chemistry*, *17*(1), 1185–1197. <https://doi.org/10.1515/chem-2019-0128>
- Atadashi, I. M., Aroua, M. K., Abdul Aziz, A. R., & Sulaiman, N. M. N. (2013). The Effects of Catalysts in Biodiesel Production: A Review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, *19*(1), 14–26. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.07.009>
- Atadashi, I. M., Aroua, M. K., & Aziz, A. A. (2011). Biodiesel separation and purification: A review. *Renewable Energy*, *36*(2), 437–443. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2010.07.019>
- Aydar, A. Y., & Köseoğlu, O. (2017). Effect of ultrasound on olive oil extraction and optimization of ultrasound-assisted extraction of extra virgin olive oil by response surface methodology (RSM). *Grasas y Aceites*, *68*(2), 1–11. <https://doi.org/10.3989/gya.1057162>
- Azcan, N., & Danisman, A. (2008). Microwave assisted transesterification of rapeseed oil. *Fuel*, *87*, 1781–1788. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.12.004>
- Badan Pusat Statistik. (2017). Statistik Kelapa Sawit Indonesia. In *Statistik Kelapa Sawit Indonesia* (pp. 1–82).
- Badan Standardisasi Nasional. (2006). Minyak kelapa sawit mentah ( Crude palm oil ). *SNI*, 1–11.
- Bahadi, M., Yusoff, M. F., Salimon, J., & Derawi, D. (2019). Optimization of

- response surface methodology by D-optimal design for synthesis of food-grade palm kernel based biolubricant. *Industrial Crops & Products*, 139(April), 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.06.015>
- Basumatary, S. (2013). Transesterification with heterogeneous catalyst in production of biodiesel: A review. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 5(1), 1–7.
- Buasri, A., & Loryuenyong, V. (2017). Application of waste materials as a heterogeneous catalyst for biodiesel production from *Jatropha Curcas* oil via microwave irradiation. *Materials Today: Proceedings*, 4(5), 6051–6059. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.06.093>
- Bustaman, S. (2009). Strategi pengembangan industri biodiesel berbasis kelapa di maluku. *Jurnal Litbang Pertanian*, 28(2), 46–53.
- Campanelli, P., Banchemo, M., & Manna, L. (2010). Synthesis of biodiesel from edible , non-edible and waste cooking oils via supercritical methyl acetate transesterification. *Fuel*, 89(12), 3675–3682. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.07.033>
- Casas, A., Ramos, M. J., & Pérez, Á. (2011a). Kinetics of chemical interesterification of sunflower oil with methyl acetate for biodiesel and triacetin production. *Chemical Engineering Journal*, 171(3), 1324–1332. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.037>
- Casas, A., Ramos, M. J., & Pérez, Á. (2011b). New trends in biodiesel production : Chemical interesterification of sunflower oil with methyl acetate. *Biomass and Bioenergy*, 35, 1702–1709. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.003>
- Casas, A., Ramos, M. J., & Pérez, Á. (2013a). Methanol-enhanced chemical interesterification of sunflower oil with methyl acetate. *Fuel*, 106(865), 869–872. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.11.037>
- Casas, A., Ramos, M. J., & Pérez, Á. (2013b). Production of biodiesel through interesterification of triglycerides with methyl acetate. In *Nova Science Publishers, Inc.* (pp. 143–186).
- Casas, A., Ruiz, J. R., Ramos, M. J., & Perez, A. (2010). Effects of triacetin on biodiesel quality. *Energy & Fuels*, 24(6), 4481–4489. <https://doi.org/10.1021/ef100406b>

- Chen, K. S., Lin, Y. C., Hsu, K. H., & Wang, H. K. (2012). Improving biodiesel yields from waste cooking oil by using sodium methoxide and a microwave heating system. *Energy*, 38(1), 151–156. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2011.12.020>
- Choedkiatsakul, I., Ngaosuwan, K., Assabumrungrat, S., Tabasso, S., & Cravotto, G. (2015). Integrated flow reactor that combines high-shear mixing and microwave irradiation for biodiesel production. *Biomass and Bioenergy*, 77, 186–191. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2015.03.013>
- Contamine, F., Faïd, F., Wilhelm, A. M., Berlan, J., & Delmas, H. (1994). Chemical reactions under ultrasound: discrimination of chemical and physical effects. *Chemical Engineering Science*, 49(24B), 5865–5873. [https://doi.org/0009-2509\(94\)00297-5](https://doi.org/0009-2509(94)00297-5)
- Dawodu, F. A., Ayodele, O. O., Xin, J., & Zhang, S. (2014). Dimethyl carbonate mediated production of biodiesel at different reaction temperatures. *Renewable Energy*, 68, 581–587. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2014.02.036>
- Dean, A., Voss, D., & Draguljić, D. (2017). *Design and Analysis of Experiments* (Second Edi). Springer Texts in Statistics. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-52250-0>
- Demirbaş, A. (2008). *Biodiesel: A Realistic Fuel Alternative for Diesel Engines* (1st ed.). Springer. <https://doi.org/10.1007/978-1-84628-995-8>
- Deshmane, V. G., Gogate, P. R., & Pandit, A. B. (2009). Ultrasound-assisted synthesis of biodiesel from palm fatty acid distillate. *Ind. Eng. Chem. Res*, 48(17), 7923–7927. <https://doi.org/10.1021/ie800981v>
- Devita, L. (2015). Biodiesel sebagai bioenergi alternatif dan prospektif. *Agrica Ekstensia*, 9(2), 23–26.
- Di Serio, M., Tesser, R., Dimiccoli, M., Cammarota, F., Nastasi, M., & Santacesaria, E. (2005). Synthesis of biodiesel via homogeneous Lewis acid catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 239(1–2), 111–115. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2005.05.041>
- Du, W., Xu, Y., Liu, D., & Zeng, J. (2004). Comparative study on lipase-catalyzed transformation of soybean oil for biodiesel production with different acyl

- acceptors. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 30, 125–129. <https://doi.org/10.1016/j.molcatb.2004.04.004>
- Dueso, C., Muñoz, M., Moreno, F., Arroyo, J., Gil-lalaguna, N., Bautista, A., ... Sánchez, J. L. (2018). Performance and emissions of a diesel engine using sunflower biodiesel with a renewable antioxidant additive from bio-oil. *Fuel*, 234(May 2017), 276–285. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.07.013>
- El-gendy, N. S., Deriase, S. F., Hamdy, A., & Abdallah, R. I. (2015). Statistical optimization of biodiesel production from sunflower waste cooking oil using basic heterogeneous biocatalyst prepared from eggshells. *Egyptian Journal Of Petroleum*, 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.02.004>
- El Sherbiny, S. A., Refaat, A. A., & El Sheltawy, S. T. (2010). Production of biodiesel using the microwave technique. *Journal of Advanced Research*, 1(4), 309–314. <https://doi.org/10.1016/j.jare.2010.07.003>
- Elmoubarki, R., Taoufik, M., Moufti, A., Tounsadi, H., Mahjoubi, F. Z., Bouabi, Y., Barka, N. (2017). Box-Behnken experimental design for the optimization of methylene blue adsorption onto Aleppo pine cones. *Journal of Materials and Environmental Sciences*, 8(6), 2184–2191. Retrieved from [https://www.jmaterenvironsci.com/Document/vol8/vol8\\_N6/234-JMES-2705-Moufti.pdf](https://www.jmaterenvironsci.com/Document/vol8/vol8_N6/234-JMES-2705-Moufti.pdf)
- Encinar, J. M., González, J. F., Martínez, G., Sánchez, N., & Pardal, A. (2012). Soybean oil transesterification by the use of a microwave flow system. *Fuel*, 95, 386–393. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.11.010>
- ESDM. (2014). *Direktorat Jenderal Energi Baru, Terbarukan dan Konservasi Energi “Informasi Teknis Biodiesel”*. Kementerian Energi dan Sumber Daya Mineral. Retrieved from [www.ebtke.esdm.go.id](http://www.ebtke.esdm.go.id)
- Farobie, O., & Matsumura, Y. (2017). Continuous production of biodiesel under supercritical methyl acetate conditions: Experimental investigation and kinetic model. *Bioresource Technology*, 241, 720–725. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.05.210>
- Ferhat, M. A., Meklati, B. Y., Smadja, J., & Chemat, F. (2006). An improved microwave Clevenger apparatus for distillation of essential oils from orange peel. *Journal of Chromatography A*, 1112, 121–126.

<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2005.12.030>

- Freedman, B., Butterfield, R. O., & Pryde, E. H. (1986). Transesterification kinetics of soybean oil. *Jurnal American Oil Chemists Society*, 63(10), 1375–1380.
- Gaikwad, N. D., & Gogate, P. R. (2015). Synthesis and application of carbon based heterogeneous catalysts for ultrasound assisted biodiesel production. *Green Process Synthesis*, 4, 17–30. <https://doi.org/10.1515/gps-2014-0079>
- Garcia, E., Laca, M., Perez, E., Garrido, A., & Peinando, J. (2008). New class of acetal derived from glycerin as a biodiesel fuel component. *Energy & Fuels*, 22(15), 4274–4280. <https://doi.org/10.1021/ef800477m>
- Goembira, F., & Saka, S. (2015). Advanced supercritical Methyl acetate method for biodiesel production from Pongamia pinnata oil. *Renewable Energy*, 83, 1245–1249. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.06.022>
- Gogate, P. R. (2008). Cavitation reactors for process intensification of chemical processing applications: A critical review. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 47, 515–527. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2007.09.014>
- Gude, V. G., Patil, P., Martinez-guerra, E., Deng, S., & Nirmalakhandan, N. (2013). Microwave energy potential for biodiesel production. *Sustainable Chemical Processes*, 1(5), 1–31.
- Hadi, W. A. (2009). Pemanfaatan Minyak Biji Nyamplung Sebagai Bahan Bakar Minyak Pengganti Solar. *Jurnal Riset Daerah*, VIII(2), 1044–1052.
- Hariyadi, P. (2014). Mengenal Minyak Sawit dengan Beberapa Karakter Unggulnya. 1-20.
- Hermansyah, H., Marno, S., Arbianti, R., Utami, T. S., & Wijanarko, A. (2009). Interesterifikasi Minyak Kelapa Sawit Dengan Metil Asetat untuk Sintesis Biodiesel menggunakan Candida Rugosa Lipase Terimobilisasi. *Jurnal Teknik Kimia Indonesia*, 8(1), 24–32.
- Hidayanti, N., Arifah, N., Jazilah, R., Suryanto, A., & Mahfud, M. (2015). Produksi Biodiesel Dari Minyak Kelapa Dengan Katalis Basa Melalui Proses Transesterifikasi Menggunakan Gelombang Mikro (Microwave). *Teknik Kimia*, 10(1), 13–18.
- Ho, W. W. S., Ng, H. K., & Gan, S. (2016). Advances in ultrasound-assisted

- transesterification for biodiesel production. *Applied Thermal Engineering*, *100*, 553–563. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.02.058>
- Jain, M., Chandrakant, U., Orsat, V., & Raghavan, V. (2018). A review on assessment of biodiesel production methodologies from *Calophyllum inophyllum* seed oil. *Industrial Crops and Products*, *114*, 28–44. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.01.051>
- Julianti, N. K., Wardani, T. K., Gunardi, I., & Roesyadi, A. (2014). Pembuatan Biodiesel dari Minyak Kelapa Sawit RBD dengan Menggunakan Katalis Berpromotor Ganda Berpenyangga  $\gamma$ -Alumina (CaO/MgO/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) dalam Reaktor Fluidized Bed. *Jurnal Teknik Pomits*, *3*(2), 143–148.
- Kareem, S. O., Falokun, E. I., Balogun, S. A., Akinloye, O. A., & Omeike, S. O. (2017). Enzymatic biodiesel production from palm oil and palm kernel oil using free lipase. *Egyptian Journal of Petroleum*, *26*(3), 635–642. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2016.09.002>
- Kashyap, S. S., Gogate, P. R., & Joshi, S. M. (2019a). Ultrasound assisted intensified production of biodiesel from sustainable source as karanja oil using interesterification based on heterogeneous catalyst ( $\gamma$ -alumina). *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification*, *136*, 11–16. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2018.12.006>
- Kashyap, S. S., Gogate, P. R., & Joshi, S. M. (2019b). Ultrasound assisted synthesis of biodiesel from karanja oil by interesterification : Intensification studies and optimization using RSM. *Ultrasonics - Sonochemistry*, *50*(August 2018), 36–45. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.08.019>
- Kemendag RI. (2013). Kelapa Sawit dan Olahannya. *IITPC Hamburg*, 1–35.
- Ketaren, S. (1986). Pengantar teknologi minyak dan lemak pangan (pp. 17–260). Jakarta. Universitas Indonesia: UI-Press.
- Kusuma, H.S., Ansori, A., Wibowo, S., Bhuana, D. S., & Mahfud, M. (2018). Optimization of transesterification process of biodiesel from nyamplung (*Calophyllum inophyllum* linn) using microwave with CaO catalyst. *Korean Chemical Engineering Research*, *56*(4), 435–440. <https://doi.org/10.9713/kcer.2018.56.4.435>
- Kusuma, Heri Septya, Altway, A., & Mahfud, M. (2019). The application of Face-



- Centered Central Composite Design for the optimization of Patchouli oil extraction from Pogostemon cablin Benth dried leaves using microwave hydrodistillation method. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 54(4), 787–792.
- Kusuma, Heri Septya, & Mahfud, M. (2017). The extraction of essential oils from patchouli leaves (Pogostemon cablin Benth) using a microwave air-hydrodistillation method as a new green technique. *Royal Society of Chemistry Advances*, 7, 1336–1347. <https://doi.org/10.1039/c6ra25894h>
- Latchubugata, C. S., Kondapaneni, R. V., Patluri, K. K., Virendra, U., & Vedantam, S. (2018). Kinetics and optimization studies using Response Surface Methodology in biodiesel production using heterogeneous catalyst. *Chemical Engineering Research and Design*, 135, 129–139. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.05.022>
- Le, N. T., Julcour-Lebigue, C., & Delmas, H. (2015). An executive review of sludge pretreatment by sonication. *Journal of Environmental Sciences*, 37, 139–153. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2015.05.031>
- Leggieri, P. A., Senra, M., & Soh, L. (2018). Cloud point and crystallization in fatty acid ethyl ester biodiesel mixtures with and without additives. *Fuel*, 222(March), 243–249. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.02.100>
- Limpanuparb, T., Punyain, K., & Tantirungrotechai, Y. (2010). A DFT investigation of methanolysis and hydrolysis of triacetin. *Journal of Molecular Structure: Theochem*, 955(1–3), 23–32. doi:10.1016/j.theochem.2010.05.022
- Lin, J. J., & Chen, Y. W. (2017). Production of biodiesel by transesterification of Jatropha oil with microwave heating. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 75, 43–50. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.03.034>
- Liu, Y., Lotero, E., & Jr, J. G. G. (2006). A comparison of the esterification of acetic acid with methanol using heterogeneous versus homogeneous acid catalysis. *Journal of Catalysis*, 242, 278–286. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.05.026>
- Maddikeri, G. L., Pandit, A. B., & Gogate, P. R. (2013). Ultrasound assisted interesterification of waste cooking oil and methyl acetate for biodiesel and triacetin production. *Fuel Processing Technology*, 116, 241–249. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.07.004>

- Madhuvilakku, R., & Piraman, S. (2013). Biodiesel synthesis by TiO<sub>2</sub>-ZnO mixed oxide nanocatalyst catalyzed palm oil transesterification process. *Bioresource Technology*, *150*, 55–59. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.09.087>
- Mahamuni, N. N., & Adewuyi, Y. G. (2009). Optimization of the Synthesis of Biodiesel via Ultrasound-Enhanced Base-Catalyzed Transesterification of Soybean Oil Using a Multifrequency Ultrasonic Reactor. *Energy & Fuels*, *23*(2), 2757–2766. <https://doi.org/10.1021/ef900047j>
- Malani, R., & Pradhan, S. (2016). Ultrasound-Assisted Interesterification of Waste cooking Oil with Heterogeneous Catalyst. *Unique Paper Identification Number (UPIN)*.
- Manco, I., Giordani, L., Vaccari, V., & Oddone, M. (2012). Microwave technology for the biodiesel production: Analytical assessments. *Fuel*, *95*, 108–112. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.09.047>
- Mandake, M. B., Anekar, S. V., & Walke, S. M. (2013). Kinetic Study of Catalyzed and Uncatalyzed Esterification Reaction of Acetic acid with Methanol. *American International Journal of Research in Science, Technology, Engineering & Mathematics*, *3*(1), 114–121.
- Medeiros, A. M., Santos, Ê. R. M., Azevedo, S. H. G., Jesus, A. A., Oliveira, H. N. M., & Sousa, E. M. B. D. (2018). Chemical interesterification of cotton oil with methyl acetate assisted by ultrasound for biodiesel production. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, *35*(03), 1005–1018. <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20180353s20170001>
- Mekala, M., & Goli, V. R. (2014). Comparative kinetics of esterification of methanol–acetic acid in the presence of liquid and solid catalysts. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*. <https://doi.org/10.1002/apj>
- Montgomery, D. C. (2013). *Design and Analysis of Experiments* (Eighth Edi). New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Mootabadi, H., Salamatinia, B., Bhatia, S., & Abdullah, A. Z. (2010). Ultrasonic-assisted biodiesel production process from palm oil using alkaline earth metal oxides as the heterogeneous catalysts. *Fuel*, *89*(8), 1818–1825. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.12.023>
- Motasemi, F., & Ani, F. N. (2012). A review on microwave-assisted production of

- biodiesel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(7), 4719–4733. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.03.069>
- Myers, R. H., Montgomery, D. C., & Anderson-Cook, C. M. (2009). *Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments* (3rd Editio). New York, USA: Wiley.
- Narvaez, P. C., Rincon, S. M., & Sanchez, F. J. (2007). Kinetics of palm oil methanolysis. *Jurnal American Oil Chemists Society*, 84, 971–977. <https://doi.org/10.1007/s11746-007-1120-y>
- Nongbe, M. C., Ekou, T., Ekou, L., Yao, K. B., Le Grogneq, E., & Felpin, F. X. (2017). Biodiesel production from palm oil using sulfonated graphene catalyst. *Renewable Energy*, 106, 135–141. [doi.org/10.1016/j.renene.2017.01.024](https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.01.024)
- Nouredini, H., & Zhu, D. (1997). Kinetics of Transesterification of Soybean Oil. *Jurnal American Oil Chemists Society*, 74(11), 1457–1463.
- Ong, H. C., Mahlia, T. M. I., Masjuki, H. H., & Norhasyima, R. S. (2011). Comparison of palm oil, *Jatropha curcas* and *Calophyllum inophyllum* for biodiesel: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(8), 3501–3515. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.05.005>
- Patil, P. D., Gude, V. G., Camacho, L. M., & Deng, S. (2010). Microwave-assisted catalytic transesterification of *Camelina sativa* oil. *Energy & Fuels*, 24, 1298–1304. <https://doi.org/10.1021/ef9010065>
- Patil, P. D., Reddy, H., Muppaneni, T., & Deng, S. (2017). Biodiesel fuel production from algal lipids using supercritical methyl acetate (glycerin-free) technology. *Fuel*, 195, 201–207. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.12.060>
- Powles, A. E., Martin, D. J., Wells, I. T., & Goodwin, C. R. (2018). Physics of ultrasound. *Anaesthesia and Intensive Care Medicine*, 19(4), 202–205. <https://doi.org/10.1016/j.mpaic.2018.01.005>
- Prihandana, R., Hendroko, R., & Nuramin, M. (2006). Menghasilkan biodiesel murah mengatasi polusi dan kelangkaan BBM. *PT AgroMedia Pustaka*, 2006.
- Putra, R. P., Wibawa, G. A., Pantjawarni, P., & Mahfud, M. (2012). Pembuatan Biodiesel Secara Batch Dengan Memanfaatkan Gelombang Mikro. *Jurnal Teknik ITS*, 1(1), 34–37.
- Qadariyah, L., Ansori, A., Wibowo, S. A., Muchammad, R. S. C., Bhuana, D. S.,

- & Mahfud, M. (2019). Biodiesel production from *Calophyllum inophyllum* L oil using Microwave with Calcium Carbonate catalyst. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 543, 1–9. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/543/1/012072>
- Quitain, A. T., Katoh, S., & Goto, M. (2008). Microwave-assisted synthesis of biofuels. *Biofuel Production-Recent Developments and Prospects*, 16, 415–436. Retrieved from [www.intechopen.com](http://www.intechopen.com)
- Rambo, D. F., Biegelmeyer, R., Toson, N. S. B., Dresch, R. R., Moreno, P. R. H., & Henriques, A. T. (2019). Box–Behnken experimental design for extraction optimization of alkaloids from *Erythrina verna* Vell. trunk barks and LC Method Validation. *Industrial Crops & Products*, 133(October 2018), 250–258. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.03.030>
- Ramos, M. J., Casas, A., Rodríguez, L., Romero, R., & Pérez, Á. (2008). Transesterification of sunflower oil over zeolites using different metal loading: A case of leaching and agglomeration studies. *Applied Catalysis A: General*, 346(1–2), 79–85. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.05.008>
- Ribeiro, J. dos S., Celante, D., Simões, S. S., Bassaco, M. M., Silva, C. da, & Castilhos, F. De. (2017). Efficiency of heterogeneous catalysts in interesterification reaction from macaw oil (*Acrocomia aculeata*) and methyl acetate. *Fuel*, 200, 499–505. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.04.003>
- Ribeiro, J. S., Celante, D., Brondani, L. N., Trojahn, D. O., da Silva, C., & Castilhos, F. De. (2018). Industrial Crops & Products Synthesis of methyl esters and triacetin from macaw oil (*Acrocomia aculeata*) and methyl acetate over  $\gamma$ -alumina. *Industrial Crops & Products*, 124, 84–90. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.07.062>
- Romano, S. D., & Sorichetti, P. A. (2011). Dielectric spectroscopy in biodiesel production and characterization. *Green Energy and Technology*, 29. <https://doi.org/10.1007/978-1-84996-519-4>
- Sajjadi, B., Aziz, A. R. A., & Ibrahim, S. (2014). Investigation, modelling and reviewing the effective parameters in microwave-assisted transesterification. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 37, 762–777. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.05.021>

- Sajjadi, Baharak, Abdul Aziz, A. R., & Ibrahim, S. (2015). Mechanistic analysis of cavitation assisted transesterification on biodiesel characteristics. *Ultrasonics Sonochemistry*, *22*, 463–473. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.06.004>
- Saka, S., & Isayama, Y. (2009). A new process for catalyst-free production of biodiesel using supercritical methyl acetate. *Fuel*, *88*(7), 1307–1313. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.12.028>
- Sancheti, S. V., & Gogate, P. R. (2017). A review of engineering aspects of intensification of chemical synthesis using ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry*, *36*, 527–543. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.08.009>
- ScienceLab.com. (2009). Material Safety Data Sheet - Methyl Acetate, 1–2.
- Setyawardhani, D. A. (2003). *Metanolisis asam lemak dari minyak kacang tanah untuk pembuatan biodiesel*. Universitas Gadjah Mada. Yogyakarta.
- Shahid, E. M., & Jamal, Y. (2011). Production of biodiesel: A technical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *15*(9), 4732–4745. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.07.079>
- Sharma, Y. C., Singh, B., & Korstad, J. (2011). Latest developments on application of heterogenous basic catalysts for an efficient and eco friendly synthesis of biodiesel: A review. *Fuel*, *90*(4), 1309–1324. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.10.015>
- Shikhaliyev, K., Okoye, P. U., & Hameed, B. H. (2018). Transesterification of biodiesel byproduct glycerol and dimethyl carbonate over porous biochar derived from pyrolysis of fishery waste. *Energy Conversion and Management*, *165*(March), 794–800. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.04.001>
- Shodiq, J. A., M, R. S. C., Bhuana, D. S., & Mahfud, M. (2017). Produksi Biodiesel dari Minyak Nyamplung menggunakan Katalis Bervariasi pH. *Jurnal Teknik ITS*, *6*(2), 397–402. Retrieved from issn: 2337-3539
- Sile, E., Kampars, V., & Sustere, Z. (2018). Competitive interesterification-transesterification of rapeseed oil with methyl acetate in presence of potassium metoxide solutions. *Key Engineering Materials*, *762*, 158–162. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.762.158>
- Silveira Junior, E. G., Simionatto, E., Perez, V. H., Justo, O. R., Zárata, N. A. H., & Vieira, M. do C. (2016). Potential of Virginia-type peanut (*Arachis*

- hypogaea L.) as feedstock for biodiesel production. *Industrial Crops and Products*, 89, 448–454. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.04.050>
- Singh, A., He, B., Thompson, J., & Gerpen, J. Van. (2006). Process optimization of biodiesel production using alkaline catalysts. *Applied Engineering in Agriculture*, 22(4), 597–600.
- Sitorus, T. B., Ariani, F., & Lubis, Z. (2018). Efek bahan bakar biodiesel dari minyak kedelai terhadap emisi gas buang dan temperatur ruang bakar mesin diesel. *Jurnal SIMETRIS*, 9(2), 1083–1090.
- Srivastava, A., & Prasad, R. (2000). Triglycerides-based diesel fuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 4, 111–133. [https://doi.org/10.1016/S1364-0321\(99\)00013-1](https://doi.org/10.1016/S1364-0321(99)00013-1)
- Stamenkovic, O. S., Veljkovic, V. B., Todorovic, Z. B., Lazic, M. L., Skala, D. U., & Bankovic-Ilic, I. B. (2010). Modeling the kinetics of calcium hydroxide catalyzed methanolysis of sunflower oil. *Bioresource Technology*, 101, 4423–4430. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.01.109>
- Subhedar, P. B., Babu, N. R., & Gogate, P. R. (2015). Intensification of enzymatic hydrolysis of waste newspaper using ultrasound for fermentable sugar production. *Ultrasonics Sonochemistry*, 22, 326–332. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.07.005>
- Subhedar, P. B., & Gogate, P. R. (2016). Ultrasound assisted intensification of biodiesel production using enzymatic interesterification. *Ultrasonics Sonochemistry*. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.09.006>
- Suppalakpanya, K., Ratanawilai, S. B., & Tongurai, C. (2010). Production of ethyl ester from esterified crude palm oil by microwave with dry washing by bleaching earth. *Applied Energy*, 87(7), 2356–2359. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2009.12.006>
- Suryanto, A., W, Z. S. H., Ismail, H., Artiningsih, A., Zainuddin, U., Almkunin, A., W, N. F. (2018). Production Biodiesel from Kapok Seed Oil Using Ultrasonic. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 175, 1–6. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/175/1/012023>
- Susilo, B. (2007). Studi penggunaan ultrasonik untuk transesterifikasi minyak tanaman menjadi biodiesel: Pemanfaatan hasil samping industri dan industri

- etanol serta pengembangan industri integratednya. In *Proseding Konferensi Nasional*. Hotel Senayan Jakarta: SBRC LPPM-IPB Bogor. Retrieved from ISSN 978-979-1312-11-0
- Sustere, Z., & Kampars, V. (2015). Chemical interesterification of the rapeseed oil with methyl acetate in the presence of potassium tert-butoxide in tert-butanol. *International Journal of Engineering and Technical Research (IJETR)*, 3(10), 226–232. Retrieved from issn: 2321-0869
- Syarifudin, Syaiful, & Yohana, E. (2018). Effect of butanol on fuel consumption and smoke emission of direct injection diesel engine fueled by jatropha oil and diesel fuel blends with cold EGR system. *SHS Web of Conferences*, 49(02010), 1–6. <https://doi.org/10.1051/shsconf/20184902010>
- Tak, B., Tak, B., Kim, Y., Park, Y., Yoon, Y., & Min, G. (2015). Optimization of color and COD removal from livestock wastewater by electrocoagulation process: Application of Box – Behnken design (BBD). *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 28, 307–315. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.03.008>
- Tan, K. T., Lee, K. T., & Mohamed, A. R. (2011). Prospects of non-catalytic supercritical methyl acetate process in biodiesel production. *Fuel Processing Technology*, 92(10), 1905–1909. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.05.009>
- Tan, Y., Abdullah, M. O., & Hipolito, C. N. (2016). Comparison of biodiesel production between homogeneous and heterogeneous base catalysts. *Applied Mechanics & Materials*, 883(July), 71–76. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.833.71>
- Tang, Y., Xu, J., Zhang, J., & Lu, Y. (2013). Biodiesel production from vegetable oil by using modified CaO as solid basic catalysts. *Journal of Cleaner Production*, 42, 198–203. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.11.001>
- Tesfa, B., Mishra, R., Gu, F., & Powles, N. (2010). Prediction models for density and viscosity of biodiesel and their effects on fuel supply system in CI engines. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 35, 2752–2760. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2010.04.026>
- Tran, T., Nguyen, H., Nguyen, D., Nguyen, T., Tan, H., Nhan, L., Nguyen, T. (2018). Optimization of Microwave-Assisted Extraction of Essential Oil from

- Vietnamese Basil (*Ocimum basilicum* L.) Using Response Surface Methodology. *Processes*, 6(11), 206. <https://doi.org/10.3390/pr6110206>
- Trisnobudi, A. (2001). *Aplikasi Ultrasonik. Fisika Teknik*. Bandung: ITB.
- Varqa, S. (2017). Essential Palm Oil Statistics. *Palm Oil Analytics*, 1–33.
- Visioli, L. J., Trentini, C. P., Castilhos, F. de, & Silva, C. da. (2018). Esters production in continuous reactor from macauba pulp oil using methyl acetate in pressurized conditions. *The Journal of Supercritical Fluids*, 1–38. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2018.06.018>
- Wanasundara, P. K. J. P. D., & Shahidi, F. (1996). Optimization of Hexametaphosphate-Assisted Extraction of Flaxseed Proteins Using Response Surface Methodology. *Journal of Food Science*, 61(3), 604–607. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1996.tb13168.x>
- Wani, T. A., Ahmad, A., Zargar, S., Khalil, N. Y., & Darwish, I. A. (2012). Use of response surface methodology for development of new microwell-based spectrophotometric method for determination of atorvastatin calcium in tablets. *Chemistry Central Journal*, 6(134), 1–9. Retrieved from <http://journal.chemistrycentral.com/content/6/1/134>
- Wijono, A. (2017). Dampak pengurangan emisi kendaraan pada pemakaian campuran biodiesel 20%. *Jurnal Nasional Sains Dan Teknologi*, 1–12.
- Wilujeng, R., & Fityatin LH, A. (2011). Pembuatan Biodiesel Secara Kontinyu Dengan Memanfaatkan Gelombang Mikro (Microwave). *Jurnal Teknik ITS*.
- Xu, Y., Du, W., & Liu, D. (2005). Study on the kinetics of enzymatic interesterification of triglycerides for biodiesel production with methyl acetate as the acyl acceptor. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 32, 241–245. <https://doi.org/10.1016/j.molcatb.2004.12.013>
- Yanti, P. H., Awaluddin, A., & Sartika, P. (2012). Pembuatan Biodiesel Menggunakan Katalis Kalsium Asetat Yang Dikalsinasi. *Prosiding SNTK TOPI*, (3), 62–68.
- Zare, A., Nabi, M. N., Bodisco, T. A., Hossain, F. M., Rahman, M. M., Ristovski, Z. D., & Brown, R. J. (2016). The effect of triacetin as a fuel additive to waste cooking biodiesel on engine performance and exhaust emissions. *Fuel*, 182(2), 640–649. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.06.039>



## LAMPIRAN A

### CARA PERHITUNGAN

Cara perhitungan menggunakan data variabel *ultrasound assisted interesterification* maupun *microwave assisted interesterification*

#### A.1 Perhitungan Densitas Minyak Kelapa Sawit

$$\text{Densitas } (\rho) = \frac{m_2 - m_1}{\text{volume piknometer}}$$

di mana :  $m_1$  = massa kosong pikno (gram)  
 $m_2$  = massa pikno + sampel (gram)  
 volume piknometer = 5 mL

Massa piknometer kosong = 12,4199 gram

Massa piknometer + minyak kelapa sawit = 17,1179 gram

$$\rho = \frac{m}{v} = \frac{17,1179 - 12,4199}{5} = 0,9396 \text{ g/mL}$$

#### A.2 Perhitungan Densitas Metil Asetat

$$\text{Densitas } (\rho) = \frac{m_2 - m_1}{\text{volume piknometer}}$$

di mana volume piknometer = 5 mL

Massa piknometer kosong = 12,3945 gram

Massa piknometer + metil asetat = 17,0604 gram

$$\rho = \frac{m}{v} = \frac{17,0604 - 12,3945}{5} = 0,9332 \text{ g/mL}$$

#### A.3 Perhitungan Kebutuhan Minyak Kelapa Sawit

Kebutuhan minyak kelapa sawit

$$= \frac{\text{volume MNy} \times \rho \text{ MNy} \times \text{ratio metanol} \times \text{BM metanol}}{\text{BM MNy} \times \rho \text{ metanol}}$$

Contoh perhitungan kebutuhan minyak kelapa sawit dengan rasio molar 15:1 pada variabel suhu 55°C dengan waktu interesterifikasi selama 5 menit dan konsentrasi katalis 1%.

Diketahui :

Volume metil asetat = 25 mL  
 $\rho$  minyak kelapa sawit = 0,9396 g/mL  
 BM minyak kelapa sawit = 850,32 g/mol  
 BM metil asetat = 74 g/mol  
 $\rho$  metil asetat = 0,93318 g/mL

maka, kebutuhan minyak kelapa sawit:

$$\begin{aligned} \text{Kebutuhan minyak} &= \frac{25 \text{ mL} \times 0,93318 \frac{\text{g}}{\text{mL}} \times 1 \times 850,32 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{74 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \times 0,9396 \frac{\text{g}}{\text{mL}} \times 15} \\ &= 19,0205 \text{ mL} \end{aligned}$$

#### A.4 Perhitungan Kebutuhan Katalis

$$\text{Kebutuhan Katalis CH}_3\text{OK} = \frac{\text{volume M Ny} \times \rho \text{ M Ny} \times \% \text{ katalis}}{100}$$

Contoh perhitungan kebutuhan katalis CH<sub>3</sub>OK 1% dengan variabel rasio molar 15:1 pada variabel suhu 55°C dengan waktu reaksi selama 5 menit.

Diketahui :

$$V \text{ minyak kelapa sawit} = 19,0205 \text{ mL}$$

$$\rho \text{ minyak kelapa sawit} = 0,9396 \text{ g/mL}$$

maka, Kebutuhan CH<sub>3</sub>OK :

$$\begin{aligned} \text{Kebutuhan CH}_3\text{OK} &= \frac{19,0205 \text{ ml} \times 0,9396 \text{ g/mL} \times 1}{100} \\ &= 0,1787 \text{ gram} \end{aligned}$$

#### A.5 Perhitungan Densitas Produk Biodiesel

Perhitungan densitas :

$$\text{Densitas } (\rho) = \frac{m_2 - m_1}{\text{volume piknometer}}$$

Dimana :  $m_1$  = massa kosong pikno (gram)

$m_2$  = massa pikno + sampel (gram)

$v$  larutan sampel = 5,3386 mL

Contoh perhitungan densitas pada variabel rasio molar 15:1 pada suhu 55°C dengan waktu interesterifikasi selama 10 menit dan konsentrasi katalis 1%, diperoleh :

$$\text{Massa piknometer kosong} = 12,2433 \text{ gram}$$

$$\text{Massa piknometer + biodiesel} = 16,9933 \text{ gram}$$

$$\rho = \frac{m}{v} = \frac{16,9933 - 12,2433}{5,3386} = 0,8897 \text{ g/mL}$$

Hasil perhitungan untuk variabel lain dikerjakan dengan cara yang sama dalam Lampiran B.

#### A.6 Perhitungan Viskositas Produk Biodiesel

Perhitungan viskositas :

$$\text{Viskositas kinematik (Vk)} = \frac{\eta \text{ sampel}}{\rho \text{ sampel}}$$

$$\eta \text{ sampel} = \frac{t.\text{sampel} \times \rho.\text{sampel}}{t.\text{air} \times \rho.\text{air}} \times \eta \text{ air}$$

Dimana:  $\eta$  adalah viskositas dinamik (g/cm.s);

Vk = viskositas kinematik (m<sup>2</sup>/s);

$\rho$  = massa jenis (g/mL).

$t$  = waktu yang dibutuhkan sample dari titik a sampai b (sekon)

Contoh perhitungan viskositas pada variabel rasio molar 15:1 pada suhu 55°C dengan waktu interesterifikasi selama 10 menit dan konsentrasi katalis 1%, diperoleh :

Waktu biodiesel (t.sampel) = 48,07 sekon,  $\rho$ .biodiesel = 0,8897 g/ml  
t.air = 5,52 sekon,  $\rho$ .air = 0,99225 g/ml,  $\eta$ .air = 0,6560 cP

$$\eta_{\text{minyak}} = \frac{48,07 \times 0,8897}{5,52 \times 0,99225} \times 0,6560 = 5,1194 \text{ cP}$$

$$\text{Viskositas minyak} = \frac{5,1194}{0,8897} = 5,7538 \text{ cSt}$$

Hasil perhitungan untuk variabel lain dikerjakan dengan cara yang sama dalam Lampiran B.

#### A.7 Perhitungan *Yield* Produk Biodiesel

Perhitungan *yield* menggunakan pendekatan penurunan viskositas dari minyak kelapa sawit menjadi biodiesel. Kadar biodiesel didapat dari :

$$x_2 = \frac{\ln \eta_1 - \ln \eta_{\text{biodiesel}}}{\ln \eta_1 - \ln \eta_2}$$

(Tesfa et al, 2010)

$\eta_1$  = Viskositas minyak kelapa sawit

$\eta_{\text{biodiesel}}$  = Viskositas produk biodiesel

$\eta_2$  = Viskositas biodiesel standar dari *blending* yaitu 5,0 cSt

$x_2$  = kadar biodiesel dalam produk (hasil interesterifikasi)

Persamaan yang di gunakan adalah :

$$\text{Yield} = \frac{\text{massa produk biodiesel} \times \text{kadar biodiesel}}{\text{massa minyak kelapa sawit}} \times 100\%$$

Contoh perhitungan *yield* pada variabel rasio molar 15:1 pada suhu 55°C dengan waktu interesterifikasi selama 10 menit dan konsentrasi katalis 1%, diperoleh :

$\eta_1$  = 36 cSt

$\eta_2$  = 5,0 cSt

$\eta_{\text{biodiesel}}$  = 5,7538 cSt

maka :

$$x_2 = \frac{\ln \eta_1 - \ln \eta_{\text{biodiesel}}}{\ln \eta_1 - \ln \eta_2}$$

$$x_2 = \frac{\ln(36) - \ln(5,7538)}{\ln(36) - \ln(5,0)}$$

$x_2 = 0,9289$

$$\text{Yield} = \frac{16,2274 \times 0,9289}{17,8717} \times 100\%$$

$\text{Yield} = 84,34\%$

Hasil perhitungan untuk variabel lain dikerjakan dengan cara yang sama dalam Lampiran B.

*(Halaman ini sengaja dikosongkan)*

**LAMPIRAN B**  
**HASIL PERCOBAAN**

**Tabel B.1.** Data hasil penelitian menggunakan metode *ultrasound assisted interesterification*

<b>Molar ratio of methyl acetate to palm oil (mol/mol)</b>	<b>Catalyst concentration (% wt)</b>	<b>Temperature (°C)</b>	<b>Interesterification time (min)</b>	<b>Yield (%)</b>	<b>Densitas (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>viskositas kinematik (cSt)</b>
3	1	55	5	39,54	0,9067	11,5692
6	1	55	5	53,50	0,9008	9,1395
9	1	55	5	68,33	0,8940	7,4458
12	1	55	5	72,93	0,8915	7,0896
15	1	55	5	81,26	0,8904	6,2972
20	1	55	5	82,85	0,8890	6,3285
25	1	55	5	75,24	0,8905	6,8369
20	1	35	5	69,42	0,9009	6,7999
20	1	45	5	76,88	0,8983	6,3802
20	1	55	5	82,85	0,8890	6,3285
20	1	65	5	81,11	0,8897	6,5398
20	0,5	55	5	63,04	0,8947	8,2542
20	1	55	5	82,85	0,8890	6,3285
20	1,5	55	5	79,01	0,8889	6,6832
20	2	55	5	70,44	0,8906	6,8590
9	0,5	55	5	52,81	0,8935	9,2193
9	1	55	5	68,33	0,8940	7,4458
9	1,5	55	5	72,29	0,8917	6,8177
9	2	55	5	63,30	0,8909	7,4059
15	0,5	55	5	66,26	0,8900	7,9852
15	1	55	5	81,26	0,8904	6,2972
15	1,5	55	5	78,47	0,8897	6,4689
15	2	55	5	77,08	0,8891	6,4526
15	1	35	5	75,32	0,8910	6,8897
15	1	45	5	79,57	0,8897	6,3523
15	1	55	5	81,26	0,8904	6,2972
15	1	65	5	78,19	0,8898	6,5462
15	1	55	1	69,99	0,8916	7,8545
15	1	55	3	76,01	0,8904	6,6120
15	1	55	5	81,26	0,8904	6,2972
15	1	55	7	81,99	0,8904	6,0443

15	1	55	10	84,34	0,8897	5,7538
15	1	55	15	86,20	0,8897	5,5455
15	1	55	20	89,06	0,8904	5,5036
15	1	55	25	90,31	0,8897	5,3540
15	1	55	30	92,72	0,8879	5,3708
15	1	35	1	65,90	0,8916	8,1585
15	1	35	3	71,12	0,8922	7,2261
15	1	35	5	75,32	0,8910	6,8897
15	1	35	7	75,41	0,8904	6,6527
15	1	35	10	79,43	0,8904	6,4576
15	1	35	15	79,48	0,8916	6,2087
15	1	35	20	80,04	0,8910	6,0243
15	1	35	25	82,33	0,8897	5,8783
15	1	35	30	83,65	0,8891	5,8364

**Tabel B.2.** Data hasil penelitian menggunakan metode *microwave assisted interesterification*

Ratio of Methyl Acetate to oil (mol)	Concentration of catalyst (w/w)	Interesterification time (min)	Volume Metanol (ml)	Temperature (°C)	Yield (%)	Densitas (g/cm <sup>3</sup> )	viskositas kinematik (cSt)
15	1	10	0	50	62,16	0,8963	8,5397
15	1	10	0,2	50	63,72	0,9033	8,8468
15	1	10	0,4	50	78,25	0,8870	6,1057
9	1	10	0,4	50	70,65	0,8912	7,7001
12	1	10	0,4	50	83,29	0,8866	5,6557
15	1	10	0,4	50	78,25	0,8870	6,1057
20	1	10	0,4	50	67,22	0,8929	7,6917
12	0,5	10	0,4	50	69,44	0,8899	7,6558
12	1	10	0,4	50	83,29	0,8866	5,6557
12	1,5	10	0,4	50	76,03	0,8892	5,6443
12	2	10	0,4	50	76,01	0,8857	6,2494
12	1	3	0,4	50	76,54	0,8922	6,6078
12	1	5	0,4	50	78,13	0,8939	6,2541
12	1	7	0,4	50	80,93	0,8904	5,8807
12	1	10	0,4	50	83,29	0,8866	5,6557
12	1	15	0,4	50	85,16	0,8854	5,3109

**Tabel B.3.** Data hasil penelitian optimasi menggunakan metode *ultrasound assisted interesterification* (UAI) dengan *Face-centered Central Composite Design* (FCCD)

No	Ratio of methyl acetate to oil (mol)	Concentration of catalyst (w/w)	Interesterification (min)	Densitas	Yield
1	0,9546	1	10	0,8959	39,3135
2	3	1,5	5	0,8976	49,2389
3	3	0,5	5	0,9015	44,2578
4	3	0,5	15	0,9058	48,4456
5	3	1,5	15	0,8956	48,1444
6	6	1	18,4090	0,8962	80,1308
7	6	1,8409	10	0,9028	91,6147
8	6	1	10	0,9103	74,8995
9	6	1	10	0,8980	84,9720
10	6	1	1,5910	0,8895	73,6746
11	6	1	10	0,8972	73,8216
12	6	1	10	0,8984	93,6349
13	6	0,1591	10	0,8924	51,1527
14	6	1	10	0,8888	80,4455
15	9	1,5	15	0,8903	99,2589
16	9	0,5	15	0,8849	69,8953
17	9	0,5	5	0,8894	73,1802
18	9	1,5	5	0,8986	85,7666
19	11,0454	1	10	0,8924	94,1668

**Tabel B.4.** Data hasil penelitian optimasi menggunakan metode *ultrasound assisted interesterification* (UAI) dengan *Box-Behnken Design* (BBD)

No	Molar ratio of methyl acetate to palm oil (mol/mol)	Catalyst concentration (% wt)	Temperature (C)	Interesterification time (min)	Yield	Densitas
1	5	1,5	50	20	60,7568	0,8955
2	5	0,5	50	20	49,3514	0,9038
3	5	1	65	20	58,2703	0,8978
4	5	1	35	20	59,2432	0,8997
5	5	1	50	5	53,7297	0,8962
6	5	1	50	35	60,4324	0,8957
7	15	1	65	35	77,2432	0,8901
8	15	1	50	20	89,8378	0,8892

9	15	1	50	20	86,2703	0,8894
10	15	1	35	5	67,0811	0,8916
11	15	1	50	20	92,4865	0,8889
12	15	1	50	20	95,2973	0,8881
13	15	1	50	20	93,4595	0,8893
14	15	0,5	65	20	68,3243	0,8911
15	15	1,5	50	35	90,0541	0,8894
16	15	0,5	50	5	81,5135	0,8900
17	15	0,5	50	35	58,2162	0,8901
18	15	1,5	35	20	73,6216	0,8900
19	15	1	65	5	89,5676	0,8899
20	15	1,5	65	20	91,8919	0,8896
21	15	1,5	50	5	91,0151	0,8897
22	15	1	35	35	73,6216	0,8889
23	15	0,5	35	20	69,4595	0,8971
24	25	1	65	20	91,6216	0,8847
25	25	1	35	20	80,4324	0,8911
26	25	1	50	35	93,4054	0,8899
27	25	1,5	50	20	89,7838	0,8900
28	25	1	50	5	89,027	0,8902
29	25	0,5	50	20	81,6216	0,8909



**LAMPIRAN C**  
**KINETIKA REAKSI**

Dalam melakukan evaluasi kinetika orde 1, digunakan persamaan berikut ini:

$$-\ln(1 - X) = k_1 \cdot t + C$$

Sedangkan untuk evaluasi kinetika orde 2, digunakan persamaan berikut ini:

$$\frac{X}{(1 - X)} = C_{TG0} \cdot k_2 \cdot t + C$$

X adalah konversi trigliserida (*yield* dengan kemurnian) terhadap waktu t. Konstanta laju (k) akan menjadi nilai kemiringan (*slope*).

$$\ln(k) = \frac{-Ea}{RT} + \ln(A)$$

Plot ln (k) vs 1/T (plot Arrhenius) memberikan kemiringan (*slope*) sama dengan (-Ea/R) sehingga energi aktivasi dapat ditentukan.

**Tabel C.1.** Data kinetika reaksi orde satu dan orde dua pada metode *ultrasound assisted interesterification*

Rasio molar reaktan (mol)	Konsentrasi katalis (% wt)	Temperatur (°C)	Waktu interesterifikasi (menit)	Yield	X	(1-X)	Orde 1	Orde 2
							(-1)*LN(1-X)	X/(1-X)
15	1	55	1	69,99	0,6999	0,3001	1,20372	2,33250
15	1	55	3	76,01	0,7601	0,2399	1,42766	3,16893
15	1	55	5	81,26	0,8126	0,1874	1,67454	4,33632
15	1	55	7	81,99	0,8199	0,1801	1,71402	4,55121
15	1	55	10	84,34	0,8434	0,1566	1,85410	5,38597
15	1	55	15	86,20	0,8620	0,1380	1,98079	6,24849
15	1	55	20	89,06	0,8906	0,1094	2,21258	8,13924
15	1	55	25	90,31	0,9031	0,0969	2,33397	9,31881
15	1	55	30	92,72	0,9272	0,0728	2,61963	12,73061
15	1	35	1	65,90	0,6590	0,3410	1,07601	1,93294
15	1	35	3	71,12	0,7112	0,2888	1,24205	2,46269
15	1	35	5	75,32	0,7532	0,2468	1,39913	3,05166
15	1	35	7	75,41	0,7541	0,2459	1,40279	3,06653
15	1	35	10	79,43	0,7943	0,2057	1,58135	3,86150
15	1	35	15	79,48	0,7948	0,2052	1,58380	3,87346
15	1	35	20	80,04	0,8004	0,1996	1,61162	4,01091
15	1	35	25	82,33	0,8233	0,1767	1,73332	4,65942
15	1	35	30	83,65	0,8365	0,1635	1,81069	5,11469

**Tabel C.2.** Data kinetika reaksi orde satu dan orde dua pada metode *microwave assisted interesterification*

Rasio molar reaktan (mol)	Konsentrasi katalis (% wt)	Temperatur (°C)	Waktu interesterifikasi (menit)	Yield	X	(1-X)	Orde 1	Orde 2
							$(-1)*LN(1-X)$	$X/(1-X)$
12	1	50	3	76,5368	0,7654	0,2346	1,44974	3,26199
12	1	50	5	78,1299	0,7813	0,2187	1,52005	3,57245
12	1	50	7	80,9297	0,8093	0,1907	1,65704	4,24375
12	1	50	10	83,2880	0,8329	0,1671	1,78905	4,98374
12	1	50	15	85,1626	0,8516	0,1484	1,90802	5,73970

**Tabel C.3.** Perbandingan *yield* eksperimen dengan model pada metode *ultrasound assisted interesterification*

Rasio molar reaktan (mol)	Konsentrasi katalis (% wt)	Temperatur (°C)	Waktu interesterifikasi (menit)	Yield <i>Experim ent</i>	Orde 1			Orde 2		
					LN(1-X)	(1-X)	X (%)	X/(1-X)	X	X (%)
15	1	55	1	69,9925	-1,3822	0,2510	74,8974	2,4741	0,712156	71,2156
15	1	55	3	76,0130	-1,4678	0,2304	76,9568	3,1085	0,756602	75,6602
15	1	55	5	81,2605	-1,5534	0,2115	78,8472	3,7429	0,789159	78,9159
15	1	55	7	81,9859	-1,6390	0,1942	80,5826	4,3773	0,814033	81,4033
15	1	55	10	84,3407	-1,7674	0,1708	82,9224	5,3289	0,841995	84,1995
15	1	55	15	86,2040	-1,9814	0,1379	86,2124	6,9149	0,873656	87,3656
15	1	55	20	89,0582	-2,1954	0,1113	88,8686	8,5009	0,894747	89,4747
15	1	55	25	90,3090	-2,4094	0,0899	91,0131	10,0869	0,909803	90,9803
15	1	55	30	92,7170	-2,6234	0,0726	92,7444	11,6729	0,921091	92,1091
15	1	35	1	65,9046	-1,2407	0,2892	71,0818	2,4252	0,708046	70,8046
15	1	35	3	71,1207	-1,2833	0,2771	72,2879	2,616	0,723451	72,3451
15	1	35	5	75,3187	-1,3259	0,2656	73,4436	2,8068	0,737312	73,7312
15	1	35	7	75,4090	-1,3685	0,2545	74,5512	2,9976	0,749850	74,9850
15	1	35	10	79,4302	-1,4324	0,2387	76,1265	3,2838	0,766562	76,6562
15	1	35	15	79,4807	-1,5389	0,2146	78,5383	3,7608	0,789951	78,9951
15	1	35	20	80,0435	-1,6454	0,1929	80,7065	4,2378	0,809080	80,9080
15	1	35	25	82,3304	-1,7519	0,1734	82,6556	4,7148	0,825016	82,5016
15	1	35	30	83,6460	-1,8584	0,1559	84,4078	5,1918	0,838496	83,8496

**Tabel C.4.** Perbandingan *yield* eksperimen dengan model pada metode *microwave assisted interesterification*

rasio molar reaktan (mol)	Konsentrasi katalisis (% wt)	temperatur (°C)	waktu interifikasi (menit)	Yield experiment	Orde 1			Orde 2		
					LN(1-X)	(1-X)	X (%)	X/(1-X)	X	X (%)
12	1	50	3	76,5368	-1,4677	0,23045	76,9545	3,288	0,76679	76,6791
12	1	50	5	78,1299	-1,5465	0,21299	78,7008	3,717	0,78800	78,8001
12	1	50	7	80,9297	-1,6253	0,19685	80,3147	4,146	0,80567	80,5674
12	1	50	10	83,2880	-1,7435	0,17491	82,5093	4,790	0,82727	82,7274
12	1	50	15	85,1626	-1,9405	0,14363	85,6368	5,862	0,85427	85,4270

**Tabel C.5.** Data analisa konsumsi listrik dan dampak lingkungan pada pembuatan biodiesel dengan metode *ultrasound assisted interesterification*

Rasio molar reaktan (mol)	Konsentrasi katalisis (%)	Temperatur (°C)	Waktu interifikasi (min)	massa produk (gram)	Daya (W)	Waktu (s)	Konsumsi Listrik (kWh)	Konsumsi Listrik relatif (kWh/g)	Emisi CO <sub>2</sub> (kg)	Emisi CO <sub>2</sub> relatif (kg/g)
3	1	55	5	7,4299	100	300	0,0083	0,001122	0,0067	0,000897
6	1	55	5	10,0541	100	300	0,0083	0,000829	0,0067	0,000663
9	1	55	5	12,8399	100	300	0,0083	0,000649	0,0067	0,000519
12	1	55	5	13,7051	100	300	0,0083	0,000608	0,0067	0,000486
15	1	55	5	15,2705	100	300	0,0083	0,000546	0,0067	0,000437
20	1	55	5	15,5684	100	300	0,0083	0,000535	0,0067	0,000428
25	1	55	5	14,1398	100	300	0,0083	0,000589	0,0067	0,000471
20	1	35	5	13,0450	100	300	0,0083	0,000639	0,0067	0,000511
20	1	45	5	14,4468	100	300	0,0083	0,000577	0,0067	0,000461
20	1	55	5	15,5684	100	300	0,0083	0,000535	0,0067	0,000428
20	1	65	5	15,2419	100	300	0,0083	0,000547	0,0067	0,000437
20	0,5	55	5	11,8469	100	300	0,0083	0,000703	0,0067	0,000563
20	1	55	5	15,5684	100	300	0,0083	0,000535	0,0067	0,000428
20	1,5	55	5	14,8478	100	300	0,0083	0,000561	0,0067	0,000449
20	2	55	5	13,2380	100	300	0,0083	0,000630	0,0067	0,000504
9	0,5	55	5	9,9250	100	300	0,0083	0,000840	0,0067	0,000672
9	1	55	5	12,8399	100	300	0,0083	0,000649	0,0067	0,000519
9	1,5	55	5	13,5857	100	300	0,0083	0,000613	0,0067	0,000491
9	2	55	5	11,8948	100	300	0,0083	0,000701	0,0067	0,000560
15	0,5	55	5	12,4510	100	300	0,0083	0,000669	0,0067	0,000535
15	1	55	5	15,2705	100	300	0,0083	0,000546	0,0067	0,000437
15	1,5	55	5	14,7460	100	300	0,0083	0,000565	0,0067	0,000452
15	2	55	5	14,4853	100	300	0,0083	0,000575	0,0067	0,000460
15	1	35	5	14,1539	100	300	0,0083	0,000589	0,0067	0,000471

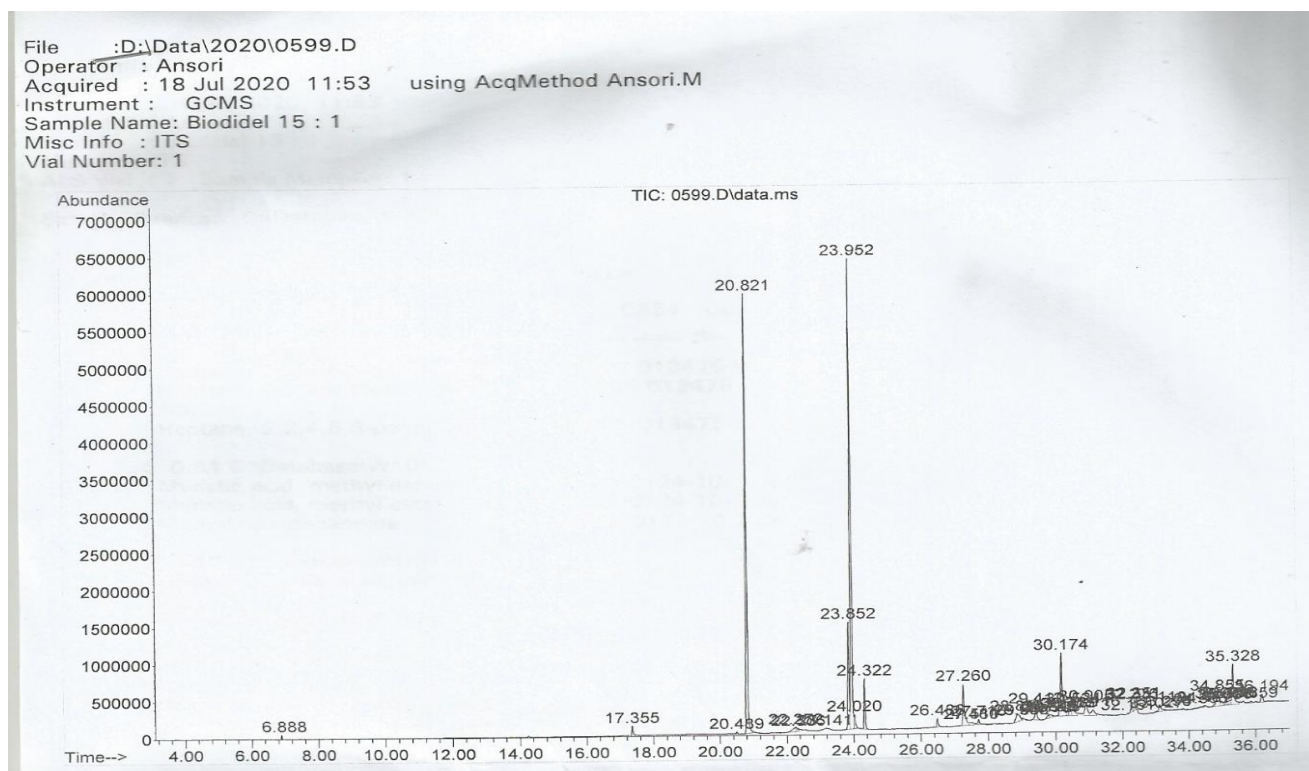
15	1	45	5	14,9534	100	300	0,0083	0,000557	0,0067	0,000446
15	1	55	5	15,2705	100	300	0,0083	0,000546	0,0067	0,000437
15	1	65	5	14,6928	100	300	0,0083	0,000567	0,0067	0,000454
15	1	55	1	13,1530	100	60	0,0017	0,000127	0,0013	0,000101
15	1	55	3	14,2844	100	180	0,0050	0,000350	0,0040	0,000280
15	1	55	5	15,2705	100	300	0,0083	0,000546	0,0067	0,000437
15	1	55	7	15,4068	100	420	0,0117	0,000757	0,0093	0,000606
15	1	55	10	15,8493	100	600	0,0167	0,001052	0,0133	0,000841
15	1	55	15	16,1995	100	900	0,0250	0,001543	0,0200	0,001235
15	1	55	20	16,7358	100	1200	0,0333	0,001992	0,0267	0,001593
15	1	55	25	16,9709	100	1500	0,0417	0,002455	0,0333	0,001964
15	1	55	30	17,4234	100	1800	0,0500	0,002870	0,0400	0,002296
15	1	35	1	12,3848	100	60	0,0017	0,000135	0,0013	0,000108
15	1	35	3	13,3650	100	180	0,0050	0,000374	0,0040	0,000299
15	1	35	5	14,1539	100	300	0,0083	0,000589	0,0067	0,000471
15	1	35	7	14,1709	100	420	0,0117	0,000823	0,0093	0,000659
15	1	35	10	14,9265	100	600	0,0167	0,001117	0,0133	0,000893
15	1	35	15	14,9360	100	900	0,0250	0,001674	0,0200	0,001339
15	1	35	20	15,0418	100	1200	0,0333	0,002216	0,0267	0,001773
15	1	35	25	15,4715	100	1500	0,0417	0,002693	0,0333	0,002154
15	1	35	30	15,7187	100	1800	0,0500	0,003181	0,0400	0,002545

**Tabel C.6.** Data analisa konsumsi listrik dan dampak lingkungan pada pembuatan biodiesel dengan metode *microwave assisted interesterification*

Daya (W)	Rasio molar (mol)	Konse ntrasi katalis (%)	Waktu intereste rifikasi (min)	Vol. Metanol (ml)	Tempe rature (°C)	massa produk (gram)	Wak tu (s)	Konsum si Listrik (kWh)	Konsumsi Listrik relatif (kWh/g)	Emisi CO2 (kg)	Emisi CO2 relatif (kg/g)
300	15	1	10	0	50	11,6812	600	0,05	0,00428	0,04	0,00342
300	15	1	10	0,2	50	11,9745	600	0,05	0,00418	0,04	0,00334
300	15	1	10	0,4	50	14,7052	600	0,05	0,0034	0,04	0,00272
300	9	1	10	0,4	50	13,2765	600	0,05	0,00377	0,04	0,00301
300	12	1	10	0,4	50	15,6515	600	0,05	0,00319	0,04	0,00256
300	15	1	10	0,4	50	14,7052	600	0,05	0,0034	0,04	0,00272
300	20	1	10	0,4	50	12,6311	600	0,05	0,00396	0,04	0,00317
300	12	0,5	10	0,4	50	13,0489	600	0,05	0,00383	0,04	0,00307
300	12	1	10	0,4	50	15,6515	600	0,05	0,00319	0,04	0,00256
300	12	1,5	10	0,4	50	14,2877	600	0,05	0,0035	0,04	0,0028
300	12	2	10	0,4	50	14,2842	600	0,05	0,0035	0,04	0,0028
300	12	1	3	0,4	50	14,3828	180	0,015	0,00104	0,012	0,00083
300	12	1	5	0,4	50	14,6822	300	0,025	0,00170	0,02	0,00136
300	12	1	7	0,4	50	15,2083	420	0,035	0,00230	0,028	0,00184
300	12	1	10	0,4	50	15,6515	600	0,05	0,00319	0,04	0,00256
300	12	1	15	0,4	50	16,0037	900	0,075	0,00469	0,06	0,00375

## LAMPIRAN D

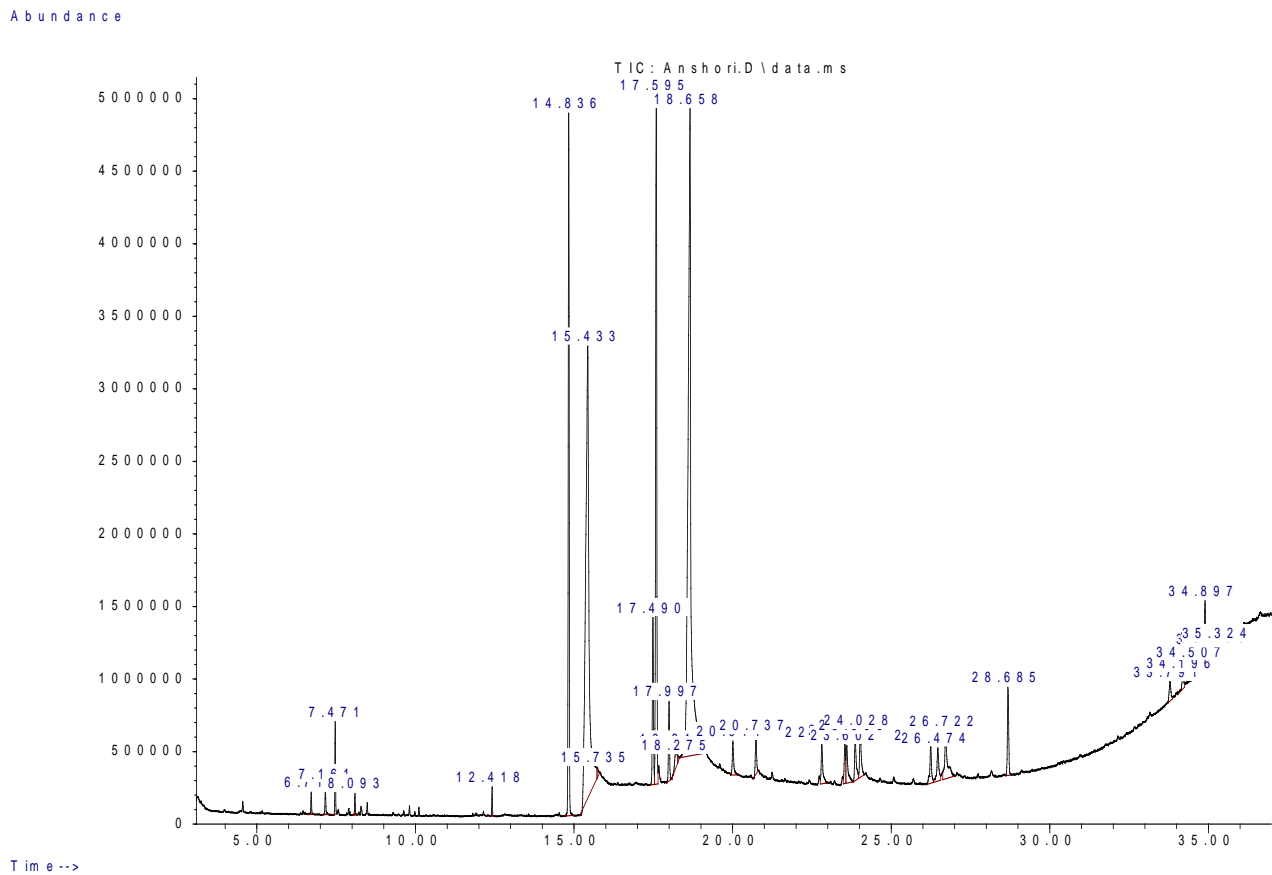
### HASIL ANALISA



**Gambar D.1** Hasil analisa GC-MS biodiesel pada metode *ultrasound assisted interesterification*

**Tabel D.1.** Hasil analisa GC-MS untuk komposisi metil ester dengan metode *ultrasound assisted interesterification*

Formula	Senyawa	RetTime (min)	%Area	Komposisi relatif (%)
C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	Methyl Myristate	17.355	0,64	0,95
C <sub>17</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	Methyl Palmitoleate	20.489	0,1	0,15
C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	Methyl Palmitate	20.821	25,74	38,01
C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	Methyl Linoleate	23.852	6,75	9,97
C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	Methyl Oleate	23.952	31,11	45,94
		24.020		
C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	Methyl Stearate	24.322	2,93	4,33
C <sub>21</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub>	Methyl Arachidate	27.710	0,45	0,66
TOTAL			67,72	100



**Gambar D.2** Hasil analisa GC-MS biodiesel pada metode *microwave assisted interesterification*

**Tabel D.2.** Hasil analisa GC-MS untuk komposisi metil ester dengan metode *microwave assisted interesterification*

Formula	Senyawa	RetTime (min)	%Area	Komposisi relatif (%)
C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	Methyl Myristate	12.418	0,30	1,05
C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	Methyl Palmitate	14.839	10,86	38,57
C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	Methyl Linoleate	17.492	2,87	10,18
C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	Methyl Oleate	17.593	12,76	45,32
C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	Methyl Stearate	17.997	1,37	4,87
TOTAL			28,15	100

**LAMPIRAN E**  
**OPTIMASI RESPONSE SURFACE METHODOLOGY**

**Fit Summary**

**Response 1: Yield**

Source	Sequential p-value	Lack of Fit p-value	Adjusted R <sup>2</sup>	Predicted R <sup>2</sup>	
Linear	3,19364E-05	0,0278997	0,589129905	0,53202513	
2FI	0,712157154	0,0212648	0,545968992	0,41237877	
<b>Quadratic</b>	<b>0,000107341</b>	<b>0,2026798</b>	<b>0,879053405</b>	<b>0,68747639</b>	<b>Suggested</b>
Cubic	0,128309129	0,4021641	0,937233371	0,27812216	Aliased

**Sequential Model Sum of Squares [Type I]**

Source	Sum of Squares	DF	Mean Square	F Value	p-value	
Mean vs Total	175600,3	1	175600,3			
Linear vs Mean	3747,473	4	936,8683	11,03702	3,19E-05	
2FI vs Linear	348,8014	6	58,13357	0,619754	0,712157	
<b>Quadratic vs 2FI</b>	<b>1338,6</b>	<b>4</b>	<b>334,65</b>	<b>13,39291</b>	<b>0,000107</b>	<b>Suggested</b>
Cubic vs Quadratic	272,0154	8	34,00193	2,622119	0,128309	Aliased
Residual	77,80409	6	12,96735			
Total	181385	29	6254,656			

**Lack of Fit Tests**

Source	Sum of Squares	DF	Mean Square	F Value	p-value	
Linear	1987,881	20	99,39403	8,057794	0,027899683	
2FI	1639,079	14	117,0771	9,491345	0,021264839	
<b>Quadratic</b>	<b>300,479</b>	<b>10</b>	<b>30,0479</b>	<b>2,435959</b>	<b>0,202679751</b>	<b>Suggested</b>
Cubic	28,46353	2	14,23176	1,153758	0,402164139	Aliased
Pure Error	49,34056	4	12,33514			

<b>Run order</b>	<b>Actual</b>	<b>Predicted</b>	<b>Residual</b>	<b>Leverage</b>	<b>Internally Studentized Residuals</b>	<b>Externally Studentized Residuals</b>	<b>Cook's Distance</b>	<b>Influence on Fitted Value DFFITS</b>
1	90,0541	90,2645	-0,2104	0,5833	-0,0652	-0,0629	0,0004	-0,0744
2	60,7568	64,5751	-3,8183	0,5833	-1,1834	-1,2020	0,1307	-1,4222
3	91,8919	92,5008	-0,6089	0,5833	-0,1887	-0,1821	0,0033	-0,2154
4	58,2162	64,3236	-6,1074	0,5833	-1,8928	-2,1144	0,3344	-2,5018
5	68,3243	68,0253	0,2990	0,5833	0,0927	0,0893	0,0008	0,1057
6	73,6216	73,8881	-0,2665	0,5833	-0,0826	-0,0796	0,0006	-0,0942
7	89,8378	91,4703	-1,6325	0,2000	-0,3651	-0,3535	0,0022	-0,1768
8	89,027	91,6359	-2,6089	0,5833	-0,8085	-0,7980	0,0610	-0,9442
9	81,5135	78,6519	2,8616	0,5833	0,8869	0,8797	0,0734	1,0408
10	91,0151	82,2566	8,7585	0,5833	2,7144	3,8004	0,6877	4,4967
11	60,4324	57,7910	2,6414	0,5833	0,8186	0,8084	0,0625	0,9565
12	81,6216	80,4870	1,1346	0,5833	0,3516	0,3404	0,0115	0,4027
13	86,2703	91,4703	-5,2000	0,2000	-1,1631	-1,1792	0,0225	-0,5896
14	92,4865	91,4703	1,0162	0,2000	0,2273	0,2194	0,0009	0,1097
15	59,2432	54,3095	4,9337	0,5833	1,5290	1,6144	0,2182	1,9101
16	89,7838	93,6382	-3,8544	0,5833	-1,1945	-1,2147	0,1332	-1,4372
17	95,2973	91,4703	3,8270	0,2000	0,8560	0,8473	0,0122	0,4237
18	69,4595	68,8181	0,6414	0,5833	0,1988	0,1918	0,0037	0,2270
19	67,0811	70,6291	-3,5480	0,5833	-1,0996	-1,1085	0,1129	-1,3117
20	77,2432	76,3789	0,8643	0,5833	0,2679	0,2588	0,0067	0,3062
21	89,5676	88,9715	0,5961	0,5833	0,1847	0,1782	0,0032	0,2109
22	53,7297	59,7891	-6,0594	0,5833	-1,8779	-2,0922	0,3291	-2,4755
23	80,4324	78,9131	1,5193	0,5833	0,4708	0,4574	0,0207	0,5411
24	49,3514	48,1807	1,1707	0,5833	0,3628	0,3513	0,0123	0,4156
25	93,4054	87,3135	6,0919	0,5833	1,8880	2,1072	0,3327	2,4933
26	91,6216	93,9041	-2,2825	0,5833	-0,7074	-0,6942	0,0467	-0,8214
27	58,2703	57,1384	1,1319	0,5833	0,3508	0,3395	0,0115	0,4017
28	73,6216	76,9014	-3,2798	0,5833	-1,0165	-1,0178	0,0964	-1,2042
29	93,4595	91,4703	1,9892	0,2000	0,4449	0,4318	0,0033	0,2159



**LAMPIRAN F**  
**DOKUMENTASI**



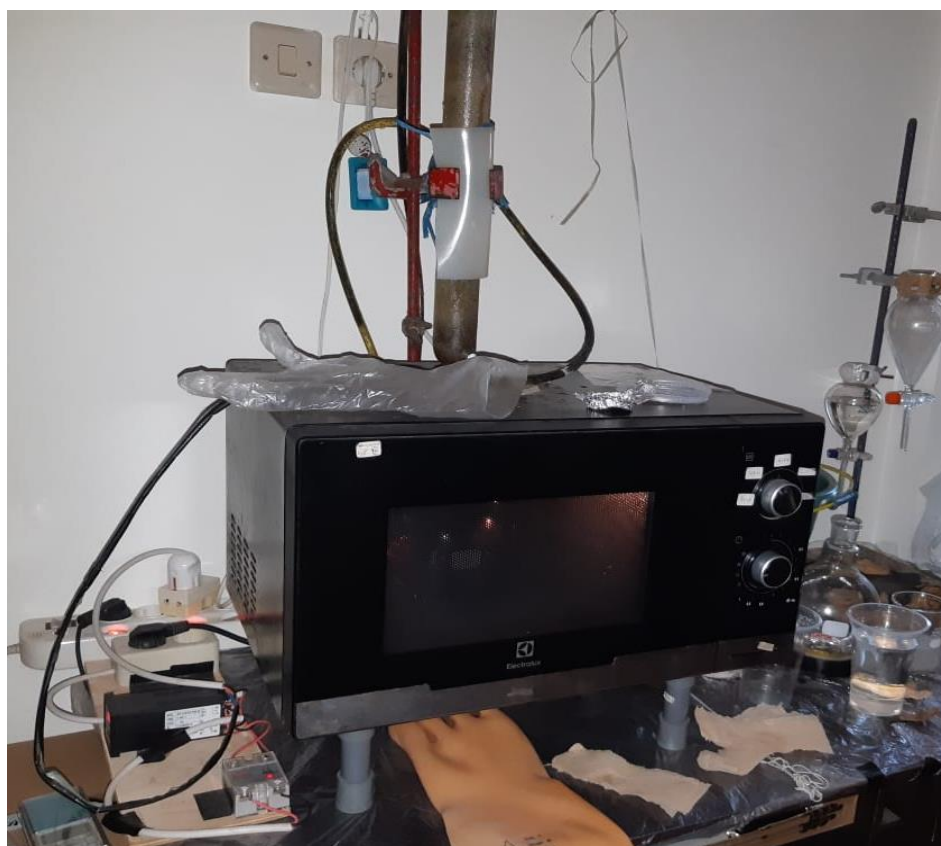
**Gambar F.1** Produk biodiesel dengan metode *ultrasound assisted interesterification*



**Gambar F.2** Produk biodiesel dengan metode *microwave assisted interesterification*



**Gambar F.3** Rangkaian alat untuk metode *ultrasound-assisted interesterification*



**Gambar F.4** Rangkaian alat untuk metode *microwave-assisted interesterification*

## BIOGRAFI PENULIS



Penulis yang bernama Ansori dilahirkan di Pamekasan, Jawa Timur pada tanggal 04 Oktober 1995. Beragama Islam, dengan alamat rumah: Dusun Utara 2, Desa Toronan, Kec-Pamekasan, Kab-Pamekasan, Jawa Timur. Email: [ansor17k54pascal@gmail.com](mailto:ansor17k54pascal@gmail.com). Penulis yang merupakan anak terakhir dari 12 bersaudara ini besar dan tumbuh di Pamekasan. Penulis telah menempuh pendidikan formal di SDN Plakpak V pada tahun 2002 – 2008, SMPN 2 Pegantenan pada tahun 2008 – 2011, SMAN 3 Pamekasan pada tahun 2011 – 2014, dan S1 Teknik Kimia di Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya pada tahun 2014 – 2018 dengan mengerjakan tugas akhir berupa “Pra Desain Pabrik Biodiesel dari PFAD (*Palm Fatty Acid Distillate*)” dan skripsi berjudul “Pembuatan Biodiesel dari Minyak Nyamplung (*Calophyllum inophyllum* L.) menggunakan Microwave dengan Katalis Basa Heterogen”.

Pada tahun 2018, penulis melanjutkan pendidikan Masternya di Fakultas Teknologi Industri dan Rekayasa Sistem, Institut Teknologi Sepuluh Nopember di Departemen Teknik Kimia dengan bidang keahlian Teknologi Proses. Pada tahap ini penulis melanjutkan dan mendalami penelitian terkait pembuatan biodiesel di Laboratorium Proses Reaksi Kimia dan Konversi Biomassa yang dibimbing langsung oleh Kepala Laboratorium Proses Reaksi Kimia dan Konversi Biomassa yaitu Prof. Dr. Ir. Mahfud, DEA., dan pada tanggal 4 Agustus 2020 berhasil melalui sidang Tesis.

Dalam penyusunan Tesis yang berjudul “Pembuatan Biodiesel dan *Triacetin* (Aditif Biodiesel) dari Minyak Kelapa Sawit dengan Metode *Ultrasound-Assisted Interesterification* dan *Microwave-Assisted Interesterification*” ini penulis telah dan akan mengikuti beberapa seminar Internasional. Bagian dari Tesis ini telah dan akan diseminarkan di: 14<sup>th</sup> *Joint Conference on Chemistry* 2019 (JCC-2019) pada tanggal 10-11 September 2019, yang diadakan oleh Universitas Sebelas Maret, Surakarta, dengan judul: “*Box-Behnken Design for Optimization of Synthesis of Methyl Acetate from Acetic Acid and Methanol using Microwave-Assisted*

*Esterification*". Selain itu juga mengikuti seminar internasional, yaitu: *Mathematics, Informatics, Science and Education International Conference 2020 (MISEIC-2020)* yang diadakan oleh Universitas Negeri Surabaya, Surabaya, dengan judul: *Ultrasound Assisted Interesterification for Biodiesel Production from Palm Oil and Methyl Acetate: Optimization using RSM.*; dan *4<sup>th</sup> International Conference on Chemical and Material Engineering 2020 (ICCME-2020)* yang diadakan oleh Universitas Diponegoro, Semarang, dengan judul: *Box Behnken design for optimization on biodiesel production from palm oil and methyl acetate using ultrasound assisted interesterification method.*

Penulis juga sudah mempunyai beberapa artikel ilmiah yang sudah terbit, baik dalam bentuk jurnal maupun proseding. Berikut judul artikel ilmiahnya: *Optimization of transesterification process of biodiesel from nyamplung (Calophyllum inophyllum linn) using microwave with CaO catalyst*, (2018). *Korean Chemical Engineering Research (Jurnal)*; *Biodiesel production from Calophyllum inophyllum L oil using Microwave with Calcium Carbonate catalyst*, (2019). *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering (Proseding)*; dan *Production of Biodiesel from Nyamplung (Calophyllum inophyllum L.) using Microwave with CaO Catalyst from Eggshell Waste: Optimization of Transesterification Process Parameters*, (2019). *Open Chemistry (Jurnal)*.

Satu hal yang saat ini masih diupayakan oleh penulis, yaitu mengembangkan Teknologi Proses yang berhasil mengantarkan penulis pada gelar Magister Teknik (M.T.). Mohon doa dari para pembaca agar upaya penulis ini dapat tercapai, sehingga metode yang dikembangkan dapat digunakan untuk memproduksi biodiesel dengan lebih efektif dan efisien serta dapat dibuat dalam skala yang lebih besar (*pilot*).