ANALISA MUTU BIODIESEL SAWIT MENGGUNAKAN SPEKTROSKOPI *NEAR INFRARED*

Hasrul Abdi Hasibuan

ABSTRAK

Mutu biodiesel selalu dikontrol pada setiap *batch* produksinya hingga siap untuk dikomersialisasikan. Berdasarkan SNI-04-7182-2006, ada beberapa parameter yang menjadi syarat mutu biodiesel namun penentuannya menggunakan metode uji berbeda-beda sehingga data yang diperoleh relatif lama. Saat ini, beberapa alat mulai dikembangkan untuk menganalisa beberapa parameter dengan maksud untuk mempercepat waktu analisa, tidak memerlukan preparasi, dan lebih aman terhadap analis dan lingkungan. Salah satunya adalah pengembangan metode spektroskopi *near-infra red* (NIR) berbasis standar dalam penentuan mutu biodiesel sawit. Tujuan penelitian ini adalah untuk menentukan mutu biodiesel sawit secara cepat, akurat dan simultan menggunakan NIR yang meliputi kadar gliserol, ester, monogliserida, digliserida, trigliserida, densitas dan viskositas. Biodiesel sawit berkadar ester 99,57% dicampurkan dengan RBDPO untuk membuat campuran yang memiliki kadar ester 70-99,57%. Spektra dari 45 campuran dianalisis secara individual pada panjang gelombang 400–2500 nm dan dikalibrasi menggunakan model *Partial Least Square*. Koefisien korelasi, standar eror kalibrasi dan standar eror validasi diperoleh masing-masing sebesar adalah 0,94; 0,02; 0,03 (gliserol), 0,99; 0,39; 0,47 (ester), 0,90; 0,02; 0,02 (monogliserida), 0,98; 0,11; 0,14 (digliserida), 0,99; 0,80; 0,93 (trigliserida), 0,99; 0,0001; 0,0001 (densitas), dan 0,99; 0,10; 0,12 (viskositas). Reproduksibiliti dan keakuratan dari kalibrasi metode NIR memberikan standar deviasi rendah dan tidak berbeda dengan metode standar. Berdasarkan hasil di atas menunjukkan bahwa metode NIR dapat digunakan sebagai metode alternatif untuk menentukan mutu biodiesel sawit dengan cepat, akurat dan simultan.

Kata kunci: biodiesel sawit, ester, viskositas, densitas, spektroskopi NIR

PENDAHULUAN

Biodiesel sawit umumnya dihasilkan dari proses transesterifikasi minyak sawit dengan metanol atau etanol dan katalis kalium atau natrium hidroksida. Selama proses transesterifikasi berlangsung akan terbentuk ester, gliserol, monogliserida (MG), digliserida (DG) dan menyisakan trigliserida (TG). Dengan pencucian, gliserol akan terpisah dari ester namun TG, DG, MG dan gliserol yang tidak terpisahkan akan menjadi kontaminan pada produk akhir (Wirawan dan Tambunan, 2006; Alamu *et al.*, 2009; Yacob *et al.*, 2009).

Kontaminan biodiesel dapat menimbulkan masalah pada pengoperasian mesin seperti deposit mesin, filter tersumbat atau kerusakan pada pembakar (Knothe, 2001; Yan *et al.*, 2009; Yadav *et al.*, 2010). Oleh sebab itu, diperlukan syarat mutu biodiesel dan dalam SNI-04-7182-2006 telah dipersyaratkan kadar gliserol maksimum 0,24 %, ester minimum 96,5%, densitas 0,850-0,890 kg/m^3 (20°C) dan viskositas 2,3-6,0 cSt (40°C).

Penentuan kualitas/mutu menjadi sangat penting pada produk setiap *batch*-nya terlebih pada produk untuk dikomersialisasikan. Parameter analisis mutu biodiesel dimonitoring sesuai dengan persyaratan SNI-04-7182-2006. Secara umum, kadar gliserol, ester, MG, DG dan TG dianalisa dengan metode kromatografi gas menggunakan bahan kimia dan membutuhkan preparasi. Sedangkan densitas ditentukan secara konvensional dengan gravimetri dan viskositas menggunakan alat viskosimeter Otswald. Berbagai parameter tersebut membutuhkan waktu analisis yang relatif lama.

Penulis yang tidak disertai dengan catatan kaki instansi adalah peneliti pada Pusat Penelitian Kelapa Sawit

Hasrul Abdi Hasibuan (✉)
Pusat Penelitian Kelapa Sawit
Jl. Brigjen Katamso No. 51 Medan, Indonesia
Email: hasibuan@yahoo.com

Saat ini telah dikembangkan analisis instrumen menggunakan spektroskopi *near infrared* (NIR) sebagai metode analisis tanpa preparasi sampel, tanpa menggunakan pelarut dan waktu analisis yang cepat bahkan dapat dilakukan untuk penentuan lebih dari satu parameter. Namun, dalam kalibrasi dan verifikasi metode instrumentasi NIR masih diperlukan data referensi yang diperoleh dari metode standar (Paradkar and Irudayaraj, 2002).

Gugus fungsi yang dapat dianalisa pada daerah NIR dengan panjang gelombang 400–2500 nm adalah vibrasi dari C-H, O-H, C-C dan N-H (panjang gelombang rendah) dan pada *overtone* lain menunjukkan vibrasi CH_2, -C=C-, dan C=O (Weyer and Lo, 2002; Galtier *et al.,* 2007). Biodiesel sawit merupakan metil ester yang terdiri atas gugus fungsi C-H, CH_3, CH_2, C-C, C=C, C=O, dan C-O. Biodiesel terkontaminasi gliserol, MG, dan DG akan mengandung gugus fungsi O-H. Sementara itu viskositas dan densitas berhubungan dengan kejenuhan dan panjangnya rantai karbon. Dengan demikian, dihipotesiskan bahwa NIR dapat digunakan untuk menentukan kualitas biodiesel.

BAHAN DAN METODE

Bahan

Sampel yang digunakan dalam penelitian ini adalah *refined bleached deodorized palm* oil (RBDPO) (bilangan iod, IV=52,97) yang diperoleh dari perusahaan minyak goreng di Medan. Bahan-bahan kimia seperti heksan p.a, isooktan p.a, triflorobromida (BF_3) p.a, natrium klorida p.a, kalium hidroksida p.a diperoleh dari suplier lokal E. Merck.

Pembuatan Biodiesel Sawit dan Campurannya

RBDPO direaksikan dengan metanol pada rasio mol 1:6 dengan bantuan katalis kalium hidroksida 1% (b/b). Campuran dipanaskan pada suhu 60 °C selama 1,5 jam dan setelah waktu tercapai gliserol dipisahkan dari metil ester. Metil ester dicuci dengan air (suhu 45-50 °C) hingga diperoleh pH 7. Selanjutnya, biodiesel dicampurkan dengan RBDPO hingga diperoleh kadar ester 70-99%.

Metode Analisis

Sebanyak 45 campuran biodiesel dan RBDPO ditentukan kadar gliserol, ester, MG, DG, dan TG dengan kromatografi gas menggunakan metode standar AOCS (AOCS, 1998). Densitas diukur pada suhu 20 °C dan viskositas pada 40 °C campuran juga ditentukan menggunakan metode standar MPOB (MPOB, 2004).

Instrumentasi dan Penanganan Sampel

Spektroskopi NIR yang digunakan adalah seri XDS *near infrared*. Spektroskopi bekerja menggunakan asesoris flow sel transmisi panas dilengkapi dengan *quartz windows* dengan panjang 5 mm dan asesoris dijaga pada suhu 60 °C. Sampel dicairkan dengan oven *microwave* sebelum dimasukkan ke dalam flow sel. Absorbansi dari sampel diukur pada daerah 400 – 2500 nm.

Campuran yang telah diketahui kadar gliserol, ester, MG, DG, TG, densitas dan viskositas diukur absorbansinya dengan alat NIR. Data yang diperoleh dari sistem digunakan sebagai referensi untuk mengkalibrasi sistem NIR dan memvalidasi prediksinya.

Kalibrasi

Spektra dari sampel dan data kadar gliserol, ester, MG, DG, TG, densitas dan viskositas dimasukkan ke dalam program analisis untuk mengembangkan kalibrasi NIR. Korelasi antara masing-masing spektra dikembangkan dengan metode *Partial Least Square* (PLS) untuk memprediksi nilai dari parameter tersebut (Li *et al.,* 2000a dan 2000b).

Regresi PLS merupakan metode kalibrasi pada NIR dengan cara menseleksi beberapa spektrum yang diinvestigasi secara simultan. Proses tersebut dapat menghubungkan antara spektra dengan data hingga dihasilkan koefisien korelasi (R^2). Dalam kajian ini, seleksi daerah panjang gelombang dan jumlah faktor digunakan dalam model kalibrasi sesuai dengan *predicted residual error sum of squares* (PRESS). Nilai minimum dan maksimum selalu ditempatkan pada daerah kalibrasi dan diyakinkan bahwa standar eror kalibrasi lebih kecil dari standar eror validasi. Analisis menggunakan teknik NIR tidak dilakukan duplikasi untuk mencegah perbedaan spektrum dan data yang dihasilkan karena pada saat pembacaan dilakukan pemanasan sampel pada suhu 60 °C selama 45 detik.

Uji Validasi

Kadar gliserol, ester, MG, DG, TG, densitas dan viskositas pada 10 sampel biodiesel *unknown*

ditentukan menggunakan kalibrasi yang dihasilkan dengan metode NIR dan hasilnya dibandingkan secara statistik dengan menentukan standar deviasi terhadap hasil penentuan dengan metode standar (AOCS dan MPOB).

HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakteristik Biodiesel Sawit

Karakteristik biodiesel sawit hasil proses transesterifikasi *refined bleached deodorized palm oil* (RBDPO) ditunjukkan pada Tabel 1. Biodiesel yang dihasilkan memenuhi standar SNI-04-7182-2006. Meskipun kadar MG, DG, dan TG tidak tercantum dalam SNI namun dari kadar ester dan gliserol pada SNI dapat dihitung syarat dari total ketiga gliserida yaitu tidak lebih dari 3,26% dan biodiesel hasil penelitian ini hanya memiliki 0,20%. Berdasarkan Pertamina, 2006, *pour point* solar maksimum 18°C sedangkan biodiesel sawit hasil penelitian ini sebesar 8°C.

Analisis Spektra Campuran Biodiesel Sawit dan RBDPO

Sebanyak 45 campuran biodiesel dengan kadar ester 70-99% dihasilkan dengan mencampurkan RBDPO sebagai sumber trigliserida dan dinalisis ke alat NIR untuk menghasilkan spektra. Gambar 1 menunjukkan absorpsi pada 8 sampel campuran dengan kadar ester 70,83; 80,32; 83,68; 90,15; 91,08; 95,12; 97,38 dan 99,12%. *Noise* pada panjang gelombang <1100 nm dan > 2200 tidak informatif maka spektra diluar kisaran tersebut dikeluarkan pada saat kalibrasi dan hanya menggunakan 1100 – 2200 nm.

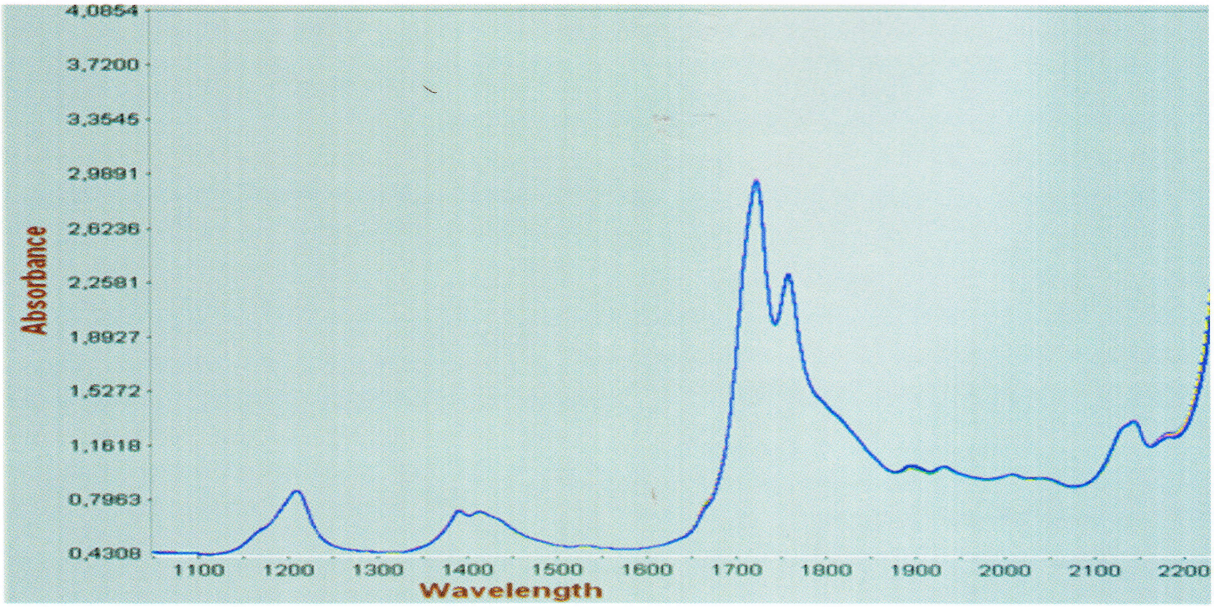
Interpretasi dari puncak spektrum diprediksi berdasarkan posisi dari ikatan masing-masing unsur pada daerah NIR (Li *et al.*, 2000a). Ikatan C-H terindikasi pada kisaran panjang gelombang 2200 – 2400 nm dan 1100 – 1450 nm. Daerah panjang gelombang 1500 – 1800 nm terdiri dari ikatan *overtone* C-H dan O-H. Pada panjang gelombang 2222–2500 nm terindikasi kombinasi ikatan CH_2. Panjang gelombang 1179 dan 1695 nm terindikasi adanya *overtone* –CH=CH- dalam bentuk cis dan hal yang sama dijumpai pada panjang gelombang 2139 dan 2190 nm (Weyer and Lo, 2002 dan Manley and Eberle, 2006).

Coronado *et al.*, (2009) menunjukkan bahwa biodiesel pada konsentrasi berbeda akan menunjukkan perbedaan absorbansi. Sementara itu, perbesaran spektra pada 2063-2200 dalam sampel penelitian ini, terlihat adanya perbedaan tinggi puncak yang ditandai dengan perbedaan warna (tanda panah) dari masing-masing sampel (Gambar 2).

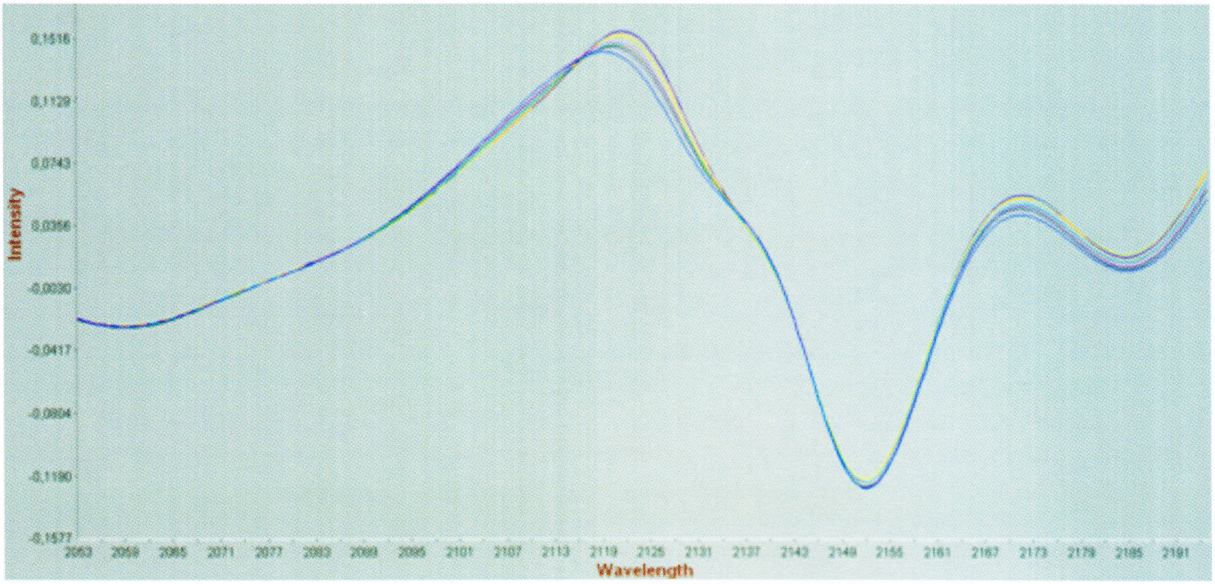
Tabel 1. Karakteristik biodiesel sawit.

Parameter	Biodiesel	SNI*
Gliserol, %	0,23	Maks. 0,24
Ester, %	99,57	Min. 96,5%
MG, %	0,20	
DG, %	0	Maks. 3,26%**
TG, %	0	
Densitas, kg/m^3 (20°C)	868	850-890
Viskositas, cSt (40°C)	4,8	2,3-6,0
Bilangan Iod, Wijs	52,97	maks. 115
Air dan Kotoran, %	0,01	maks. 0,05
Bilangan Asam, %	0,1	maks. 0,8
Cloud Point, °C	13,0	maks. 18
Pour Point, °C	8	
Flash Point, °C	162	min. 100

Keterangan : * SNI-04-7182-2006 , ** diperkirakan berdasarkan kadar ester dan gliserol



Gambar 1. Spektra spektroskopi campuran biodiesel (panjang gelombang 1100-2200 nm)



Gambar 2. Spektra spektroskopi campuran biodiesel (panjang gelombang 2063-2200 nm)

Kalibrasi *Partial Least Square* (PLS)

Tabel 2 menunjukkan hasil analisis PLS terhadap kadar gliserol, ester, MG, DG, TG, densitas dan viskositas. Data hasil analisis dengan metode standar diplotkan dengan NIR menghasilkan kurva regresi. Hasil pembacaan NIR dengan metode standar berada pada garis yang sama dan ditunjukkan dengan koefisien korelasi yang tinggi. Korelasi dari masing-masing parameter cukup tinggi berkisar $0,90<r^2<0,99$. Umumnya nilai koefisien korelasi yang baik adalah lebih besar dari 0,9 (Monteiro *et al.*, 2009). Standar eror kalibrasi (SEC) dan standar eror validasi (SEV) dari setiap parameter berkisar antara 0,02; 0,03 (gliserol): 0,39; 0,47 (ester): 0,02; 0,02 (MG): 0,11; 0,14 (DG): 0,80; 0,93 (TG): 0,0001; 0,0001 (densitas);

Tabel 2. Standar eror kalibrasi, standar eror validasi, koefisien korelasi dan jumlah faktor dengan metode PLS pada spektroskopi NIR.

Parameter	Biodiesel			
	SEC	SEV	R^2	Faktor
Gliserol	0,02	0,03	0,94	6
Ester	0,39	0,47	0,99	3
MG	0,02	0,02	0,90	5
DG	0,11	0,14	0,98	2
TG	0,80	0,93	0,99	2
Densitas	0,0001	0,0001	0,99	4
Viskositas	0,10	0,12	0,99	3

Keterangan: SEC = *standard error of calibration*, SEV = *standard error of validation*, R2 = koefisien korelasi, * = model predicted *residual error sum of squares* (PRESS)

dan 0,10; 0,12 (viskositas). Ini menunjukkan bahwa metode PLS pada setiap parameter di atas cukup valid.

Model PLS didasarkan pada hubungan antara intensitas signal dan data dari sampel. Pendekatan metode ini menggunakan daerah spektra yang mengindikasikan ikatan dari gugus fungsi. Evaluasi dari kesalahan pada kalibrasi dibandingkan dengan data faktual diprediksi secara komputerisasi yang disebut dengan *standard error of calibration* (SEC) (Cox *et al.,* 2000; Li *et al.,* 2000a; Manley and Eberle, 2006; Galtier *el al.*, 2007).

Analisis sampel *unknown*

Meskipun validasi hasil analisis menggunakan NIR telah dilakukan terhadap beberapa sampel yang terkalibrasi namun untuk meyakinkan hasilnya perlu dilakukan pengujian terhadap sampel yang lain dan belum diketahui kadarnya (Li *et al.,* 2000b). Untuk menentukan keakuratan dan ketelitian dari model kalibrasi yang dihasilkan data NIR dibandingkan dengan metode standar sehingga diperoleh standar deviasi.

Tabel 3 menunjukkan hasil yang diperoleh untuk sampel dari biodiesel hasil transesterifikasi minyak sawit dengan metanol. Data analisis yang dihasilkan dengan metode NIR tidak berbeda signifikan dari metode standar. Standar deviasi prediksi dari sampel *unknown* hampir sama dengan SEC maupun SEV dari sampel kalibrasi. Ini menunjukkan bahwa kalibrasi dari sampel kalibrasi cukup baik. Secara umum, kalibrasi dengan *Partial Least Square* (PLS) menghasilkan keakuratan yang tinggi sehingga dapat menganalisa sampel dengan karakteristik yang lebih lebar. Selain itu, hasil analisa dengan NIR lebih konsisten karena tingkat kesalahannya relatif lebih rendah. Berdasarkan hasil yang diperoleh di atas menunjukkan bahwa NIR dapat digunakan untuk menentukan kualitas biodiesel.

KESIMPULAN

Kajian ini menunjukkan bahwa spektroskopi NIR dapat digunakan untuk menganalisa kualitas biodiesel secara cepat, akurat dan simultan dengan parameter antara lain kadar gliserol, ester, monogliserida, digliserida, trigliserida, densitas dan viskositas. Hal ini dibuktikan dengan tingginya koefisien korelasi yang dihasilkan pada setiap parameter dengan kisaran ($0,90<R^2<0,99$) dan standar eror kalibrasi rendah yang nilainya hampir sama dengan standar eror validasi. Uji validasi juga menunjukkan bahwa metode NIR memberikan hasil yang tidak berbeda dari metode standar. Dengan demikian, alat NIR dapat digunakan untuk monitoring terhadap proses transesterifikasi dalam pembuatan biodiesel.

UCAPAN TERIMAKASIH

Ucapan terima kasih ditujukan kepada teknisi laboratorium pengolahan hasil dan mutu (Warnoto dan Alida) serta laboratorium pelayanan (Leli Susanti) yang memungkinkan kegiatan penelitian ini dapat berjalan.

Tabel 3. Mutu biodiesel sampel *unknown*

Sampel	Gliserol,%			Ester, %			MG, %			DG, %			TG, %			Densitas, kg/m^3 (20 °C)			Viskositas, Cst (40°C)		
	NIR	Lab	Stdev	NIR	Lab	Stdev	NIR	Lab	Stdev	NIR	Lab	Stdev	NIR	Lab	Stdev	NIR	Lab	Stdev	NIR	Lab	Stdev
1	0,59	0,51	0,05	89,24	90,12	0,62	0,04	0,04	0	0,68	0,58	0,07	9,46	8,78	0,48	872	871	4,00E-04	6,35	6,34	0,007
2	0,26	0,25	0,01	65,83	67,12	0,91	0,07	0,06	0,01	3,11	3,21	0,07	30,73	29,38	0,95	882	882	1,00E-04	8,9	8,87	0,021
3	0,1	0,1	0	99,78	99,83	0,04	0,12	0,11	0,01	0	0	0	0	0	0	868	867	5,00E-04	4,45	4,43	0,014
4	0,55	0,59	0,03	99,43	99,23	0,14	0,02	0,02	0	0	0	0	0	0,06	0,04	867	865	0,002	4,91	4,9	0,007
5	0,51	0,47	0,03	95,15	95,67	0,37	0,01	0,01	0	0,14	0,17	0,02	4,19	3,68	0,36	870	867	0,002	5,62	5,62	0
6	0,47	0,43	0,03	99,48	99,32	0,11	0,05	0,05	0	0	0,09	0,06	0	0,01	0,01	868	867	5,00E-04	4,85	4,87	0,014
7	0,46	0,53	0,05	99,52	99,48	0,03	0,02	0,02	0	0	0,02	0,01	0	0	0	866	865	4,00E-04	4,29	4,31	0,014
8	0,33	0,42	0,07	83,89	83,56	0,23	0,06	0,05	0,01	1,27	1,78	0,36	14,45	14,25	0,14	875	873	0,001	6,84	6,85	0,007
9	0,44	0,48	0,03	93,33	93,98	0,46	0,06	0,07	0,01	0,31	0,54	0,16	5,86	4,97	0,63	711	714	0,002	5,82	5,8	0,014
10	0,22	0,39	0,12	74,45	74	0,32	0,08	0,06	0,02	2,19	3,21	0,72	23,06	22,38	0,48	879	881	0,002	8,06	8,05	0,007