

BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Biodiesel

Biodiesel adalah alkil ester yang terbuat dari bahan yang tidak beracun, terbuat dari sumber biologi seperti minyak nabati, lemak hewan bahkan minyak goreng jelantah. Biodiesel dapat disintesis melalui transesterifikasi dengan menggunakan katalis basa dan melalui esterifikasi dengan menggunakan katalis asam. Minyak nabati yang digunakan dapat berupa minyak yang dapat dikonsumsi, tidak dapat dikonsumsi dan minyak jelantah.

Sumber biodiesel yang berasal dari minyak nabati yang dapat dikonsumsi antara lain minyak kelapa sawit, minyak kelapa, minyak jagung, minyak kedelai, minyak biji bunga matahari, cannola dan rapessed oil. Sedangkan sumber biodiesel yang berasal dari minyak yang tidak dapat dikonsumsi antara lain jatropha curcas, pongamina pinnata, sea mango, palanga dan tallow oil (Leung dkk., 2010). Minyak nabati yang dapat dikonsumsi banyak digunakan untuk sintesis biodiesel dikarenakan sumber minyak nabati mudah diperoleh, dapat diperbarui (renewable), nontoksik dan dapat diurai secara alami (biodegradable) (Rahayu, 2005). Selain itu, biodiesel dapat diproduksi dalam skala besar dengan penggunaan minyak nabati sebagai sumbernya (Patil dkk., 2009).

Hal ini disebabkan karena minyak nabati diprodubeksi oleh banyak negara dan sifat biodiesel yang diproduksi mendekati sifat bahan bakar diesel (Gui dkk., 2008). Kekurangan minyak nabati yang tidak dapat dikonsumsi adalah minyak ini mengandung kadar asam lemak bebas yang tinggi sehingga dibutuhkan tahapan bertingkat untuk memproduksi biodiesel dengan yield yang besar. Hal ini dapat meningkatkan biaya produksi biodiesel (Haas, 2005; Patil dkk, 2009). Lemak hewan juga dapat digunakan sebagai bahan baku untuk pembuatan biodiesel. Akan tetapi lemak hewan ini mengandung asam lemak jenuh yang tinggi dan berwujud padat pada suhu ruang sehingga dapat menimbulkan masalah pada proses produksi biodiesel. Selain itu, biaya pembuatan biodiesel dari lemak hewan lebih tinggi dari pada minyak nabati (Singh dkk., 2009). Sehingga

pembuatan biodiesel lebih banyak menggunakan minyak nabati yang dapat dikonsumsi. Minyak nabati dan lemak mengandung gliserol dan asam lemak yang disebut gliserida atau trigliserida.

Biodiesel yang akan digunakan sebagai alternatif bahan bakar diesel harus memenuhi standar mutu yang telah ditetapkan oleh Badan Standarisasi Nasional (BSN) agar dalam penggunaannya dapat maksimal dan dapat menarik minat masyarakat untuk menggunakan biodiesel. Kualitas biodiesel dilihat dari berbagai aspek seperti bilangan asam, kadar air, viskositas, densitas dan lain-lain. berikut ini Table 1 menunjukkan standar mutu biodiesel menurut Standar Nasional Indonesia (SNI) (BSN, 2015).

Tabel 2.1. Standar mutu biodiesel menurut SNI 7182 : 2015

Parameter	Satuan	Nilai
Massa jenis pada 40°C	kg/m ³	850 – 890
Viskositas kinematik pada 40°C	mm ² /s (CSt)	2,3 – 6,0
Angka setana		min. 51
Titik nyala (mangkok tertutup)	°C	min. 100
Titik kabut	°C	maks. 18
Korosi lempeng tembaga (3 jam pada 50°C)		maks no.3
Residu karbon	%-massa	
- Dalam contoh asli atau		maks.0,05
- Dalam 10% ampasdistilasi		maks0,30
Air dan sedimen	%-vol	maks 0,05*
Temperatur distilasi 90 %	°C	maks. 360
Abu tersulfatkan	%-massa	maks. 0,02
Belerang	ppm-m (mg/kg)	maks. 100
Fosfor	ppm-m (mg/kg)	maks. 10
Angka asam	mg- KOH/g	maks. 0,8
Gliserol bebas	%-massa	maks. 0,02
Gliserol total	%-massa	maks. 0,24
Kadar ester alkil	%-massa	min. 96,5
Angka iodium	%-massa	maks. 115
Uji Halphen		Negatif

Biodiesel dapat diperoleh melalui beberapa metode, antara lain yaitu :

1. *Direct use and blending* Metode ini didasarkan penggunaan langsung minyak nabati ataupun lemak hewan menjadi bahan bakar atau mencampurkannya dengan bahan bakar diesel. Keuntungan dari metode ini adalah mudah didapat, sederhana. Akan tetapi, kekurangan metode ini adalah viskositas yang tinggi, tingkat volatil yang rendah (Kaya dkk., 2009).
2. *Micro-emulsions* Metode ini merupakan metode yang didasarkan disperse koloid dari fluida mikrostruktur yang mempunyai ukuran pada kisaran 1-150 nm yang terbentuk secara spontan dari 2 cairan yang tidak bercampur dan dari 1 atau lebih ionik atau non ionik. Kelebihannya adalah viskositas bahan bakar yang rendah sedangkan kekurangannya adalah angka setana yang rendah (Sahoo dkk., 2009).

2.2 Minyak Jelantah

Minyak goreng jelantah merupakan minyak goreng yang digunakan beberapa kali pemakaian oleh konsumen. Minyak jelantah kaya akan asam lemak bebas (Pakpahan dkk., 2013). Menurut Mahreni (2010), minyak goreng bekas adalah minyak makan nabati yang telah digunakan untuk menggoreng dan biasanya dibuang setelah warna minyak berubah menjadi cokelat tua. Proses pemanasan selama minyak digunakan merubah sifat fisika-kimia minyak. Pemanasan dapat mempercepat hidrolisis trigliserida dan meningkatkan kandungan asam lemak bebas (FFA) di dalam minyak. Berat molekul dan angka iodin menurun sementara berat jenis dan angka penyabunan semakin tinggi (Marmesat dkk., 2008).

Tabel 2.2 Sifat dan Komposisi Asam Lemak Bebas dari Minyak Jelantah untuk Produksi Biodiesel (Maneerung dkk.,2016)

Sifat	Minyak Fresh	Minyak Jelantah (Maneerung dkk.,2016)
Bilangan Penyabunan (mg KOH / g)	-	201.5
Bilangan Asam (mg KOH / minyak g)	0.5	1.9
%FFA	0.3	1
%Kandungan air	0.1	2.6
Densitas pada 15°C (g/cm ³)	892	902
Viskositas pada 40 °C (mm ² /s)	25.6	32
Warna	Kuning Terang	Kuning Gelap
Komposisi %FFA massa		
Oleic (C ₁₈ H ₃₄ O ₂)	43.9	43.2
Linoleic (C ₁₈ H ₃₂ O ₂)	30.4	30.1
Palmitic (C ₁₆ H ₃₂ O ₂)	20.3	19.4
Linolenic (C ₁₈ H ₃₀ O ₂)	4.8	4.7
Stearic (C ₁₈ H ₃₆ O ₂)	2.9	2.6
Rata – rata massa molar	993.5	989.3

2.3 Katalis

Katalis adalah suatu zat yang meningkatkan laju reaksi tanpa dirinya sendiri terlibat reaksi secara permanen sehingga padaakhir reaksi katalis tidak bergabung dengan senyawa produk reaksi. Ketika reaksi selesai maka akan didapatkan massa katalis yang sama. Untuk meningkatkan laju reaksi yaitu dengan meningkatkan jumlah tumbukan – tumbukan pada reaksi. Tumbukan – tumbukan akan menghasilkan reaksi jika partikel – partikel yang bertumbukan dengan energi yang cukup untuk memulai suatu reaksi. Hal ini dapat dilakukan dengan menurunkan energi aktivasi. Energi aktivasi adalah energi minimum yang diperlukan untuk memulai suatu reaksi. Katalis dapat dibagi menjadi 3 bagian besar yaitu sebagai berikut :

1. Katalis Homogen Katalis homogen merupakan katalis yang mempunyai fasa yang sama dengan reaktannya. Contohnya adalah ZnCl₂, ZnBr₂,

AlCl_3 , NiO , ZnO , Cr_2O_3 dan lain – lain. Katalis homogen dapat dengan mudah ditambahkan pada suatu reaksi, mudah diproduksi kembali dan memiliki selektivitas yang tinggi namun sulit untuk dipisahkan dari produknya (Thomas dan Thomas, 1997).

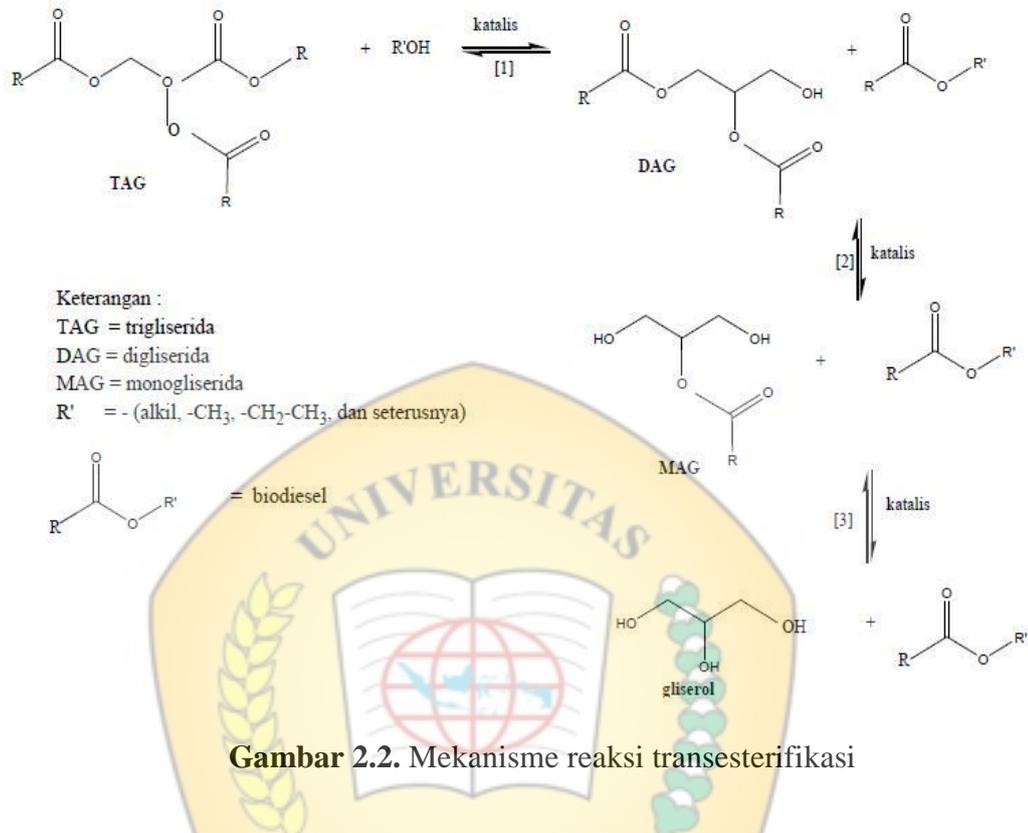
2. Katalis Heterogen Katalis heterogen merupakan katalis yang mempunyai fasa yang berbeda dengan reaktannya. Misalnya katalis ruah (bulk catalyst) dan katalis pendukung (supported catalyst). Katalis ruah sebagian besar terdiri dari material yang aktif, seperti silika, alumina, katalis Zn-Cr oksida dan besi Molibdat (Perego and Villa, 1997). Sedangkan katalis pendukung dapat dibedakan menjadi supported logam, oksida, sulfida dan supported basa. Katalis heterogen mempunyai kelebihan mudah dipisahkan dari produknya tetapi terkadang yield yang diperoleh tidak terlalu besar. Pengaruh massa katalis kurang begitu penting dibandingkan dengan pengaruh surface areanya (Thomas dan Thomas, 1977). Mekanisme yang terjadi pada katalis heterogen, melibatkan proses adsorpsi dan desorpsi. Proses adsorpsi akan membawa molekul reaktan pada sisi aktif dari katalis yang akan merubah sifat dari reaktan, membentuk intermediet tertentu, kemudian produk dilepaskan dari permukaan melalui proses desorpsi (Whyman, 1994).
3. Biokatalis Biokatalis merupakan katalis ada pada makhluk hidup, seperti enzim, proses biokatalitik dalam sel dan immobilized enzim (Thomas dan Thomas, 1997).

2.4 Reaksi Transesterifikasi

Transesterifikasi adalah reaksi pembentukan trigliserida, digliserida dan monogliserida yang termodifikasi ke dalam gliserol dengan menggunakan katalis basa (Marchetti dkk., 2010). Reaksi transesterifikasi merupakan reaksi reversible dan alkohol berlebih bergeser ke kesetimbangan menuju sisi produk. Semakin lama waktu transesterifikasi menyebabkan trigliserida minyak semakin banyak yang terkonversi menjadi metil ester.

2. Pengaruh air dan asam lemak, Minyak nabati yang akan direaksikan dengan alkohol menggunakan katalis basa, harus memiliki angka asam yang lebih kecil dari 1. Kandungan asam lemak bebas yang disarankan yakni lebih kecil dari 0,5% (<0,5%). Semakin banyak air yang terdapat di dalam minyak, maka akan semakin menurunkan metil ester yang dihasilkan karena air akan bereaksi dengan katalis sehingga jumlah sisi aktif dari katalis akan semakin berkurang (Freedman, 1984).
3. Perbandingan mol alkohol dan minyak Semakin banyak jumlah alkohol yang digunakan maka semakin tinggi konversi yang didapatkan. Perbandingan mol alkohol dan minyak yaitu 6 : 1 setelah 1 jam waktu reaksi menghasilkan metil ester yaitu 98-99% sedangkan pada perbandingan 3:1 menghasilkan 74-89%. Sehingga perbandingan alkohol dan minyak 6:1 merupakan perbandingan terbaik karena dapat mengkonversi metil ester yang maksimum (Freedman, 1984).
4. Jenis alkohol, Penggunaan metanol dengan rasio alkohol:minyak adalah 6:1 memberikan metil ester yang lebih besar dibandingkan dengan penggunaan etanol atau butanol (Freedman, 1984).
5. Jenis katalis, Katalis yang digunakan untuk reaksi transesterifikasi antara lain natrium hidroksida (NaOH), kalium hidroksida (KOH), natrium metoksida (NaOCH₃) dan kalium metoksida (KOCH₃). Ion yang berperan aktif dalam katalis tersebut adalah ion metoksida. Reaksi transesterifikasi akan menghasilkan jumlah metil ester pada penggunaan jumlah katalis 0,5-1,5% berat minyak nabati. Untuk natrium metoksida, penggunaan katalis maksimum pada berat 0,5% dari minyak nabati sedangkan untuk natrium hidroksida adalah 1% berat minyak nabati (Freedman, 1984).
6. Suhu reaksi. Reaksi transesterifikasi dilakukan pada suhu 50°C, 60°C, 70°C dengan menggunakan metanol. Semakin tinggi suhu maka jumlah metil ester yang didapatkan akan semakin sedikit. Suhu rendah akan menghasilkan konversi yang lebih tinggi akan tetapi pada waktu reaksi yang lebih lama (Destianna, 2007). Selain mengandung ester, pada minyak nabati dan lemak hewan juga mengandung sedikit asam lemak bebas.

Keberadaan asam lemak bebas pada reaksi transesterifikasi dengan katalis alkali perlu diperhatikan.



Gambar 2.2. Mekanisme reaksi transesterifikasi

Hal ini karena asam lemak bebas akan bereaksi dengan katalis alkali membentuk sabun seperti ditunjukkan pada persamaan 2.1. $\text{R}-\text{COOH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{R}-\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$ (2.1) (Asam Lemak Bebas) (Alkali) (Sabun) (Air) Selain itu, keberadaan air dalam reaksi transesterifikasi sangat penting untuk diperhatikan karena dengan adanya air, alkil ester yang terbentuk akan terhidrolisis menjadi asam lemak bebas. Reaksi penyabunan ini sangat mengganggu dalam karena menurunkan yield biodiesel yang diperoleh. Akibat reaksi samping ini, katalis basa harus terus ditambahkan karena sebagian katalis basa akan habis bereaksi membentuk produk samping berupa sabun.

Kehadiran sabun dapat menyebabkan meningkatnya pembentukan gel dan viskositas pada produk biodiesel serta menjadi penghambat dalam pemisahan produk biodiesel dari campuran reaksi karena menyebabkan terjadinya pembentukan emulsi. Hal ini secara signifikan akan menurunkan keekonomisan

proses pembuatan biodiesel dengan menggunakan katalis basa (Van Gerpen dkk., 2004).

Reaksi esterifikasi adalah reaksi antara asam karboksilat dengan senyawa alkohol yang membentuk ester. Ester asam karboksilat ialah suatu senyawa yang mengandung gugus $-CO_2 R'$ dan R dapat berupa alkil maupun aril. Esterifikasi dapat dilangsungkan dengan katalis asam dan bersifat reversible (Fessenden & Fessenden, 1982). Reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut:



Gliserol + as. karboksilat → ester-gliserol + air

2.5 Karakterisasi

1. Metode standar kalibrasi

Untuk analisis dengan metode ini harus disiapkan beberapa larutan standar yang komposisinya sama dengan analit. Kemudian tiap larutan standar diukur dengan kromatografi gas sehingga diperoleh kromatogram untuk tiap larutan standar. Selanjutnya diplot area puncak atau tinggi puncak sebagai fungsi konsentrasi larutan standar.

2. Metode normalisasi area

Metode analisis ini bertujuan untuk mengurangi kesalahan yang berhubungan dengan injeksi cuplikan. Dengan metode ini diperlukan elusi yang sempurna, semua komponen campuran harus keluar dari kolom. Area setiap puncak dihitung, kemudian area – area puncak tersebut dikoreksi terhadap respon detektor untuk jenis senyawa yang berbeda. Selanjutnya konsentrasi analit ditentukan dengan membandingkan area suatu puncak terhadap total area semua komponen (Handayana, 2006).

3. Metode standar internal

Metode ini merupakan cara yang paling baik untuk mendapatkan hasil yang akurat. Metode ini diawali dengan penambahan senyawa standar yang diketahui beratnya ke dalam cuplikan. Senyawa standar tersebut harus yang tidak terdapat di dalam cuplikan. Untuk menghitung berat masing – masing komponen

dalam cuplikan, luas puncak dari senyawa standar dipakai sebagai pembanding. Syarat utama senyawa standar adalah senyawa tersebut terelusi terisah dari masing – masing komponen penyusun cuplikan, tetapi letak puncaknya tidak jauh dari puncak komponen dan sebaiknya ada diantaranya. Senyawa standar harus mempunyai gugus fungsional yang serupa atau merupakan senyawa yang serupa dengan komponen dalam cuplikan. Selain itu harus stabil dalam kondisi analisis dan tidak bereaksi dengan cuplikan yang dianalisis

2.5.1 Titik Nyala

Sesuai SNI, titik nyala dari biodiesel minimal 100 °C. Titik nyala yang tinggi akan memudahkan penyimpanan bahan bakar, karena tidak akan mudah terbakar pada temperatur ruang (Aziz dkk., 2011). Titik nyala berkaitan dengan keamanan dan keselamatan terutama handling dan storage. Titik nyala mengindikasikan tinggi rendahnya volatilitas dan kemampuan bahan bakar untuk terbakar (Evy dkk., 2012).

2.5.2 Viskositas

Nilai viskositas sesuai SNI biodiesel adalah 2,3-6 CSt pada 40 °C. Viskositas mempunyai peranan penting dalam proses penginjeksian bahan bakar. Viskositas yang terlalu rendah dapat menyebabkan kebocoran pada pompa injeksi bahan bakar sedangkan jika terlalu tinggi akan mempengaruhi kerja cepat alat injeksi dan mempersulit pengabutan bahan bakar (Hardjono, 2001).

2.5.3 Densitas

Nilai densitas sesuai SNI biodiesel adalah 850-890 kg/L pada 40 °C. Densitas berkaitan dengan nilai kalor dan daya yang dihasilkan oleh mesin diesel. Densitas yang rendah akan menghasilkan nilai kalor yang tinggi. Minyak jelantah mempunyai densitas sebesar 887 kg/L pada 40 °C (Aziz dkk., 2011).

2.5.4 Angka Asam

Angka asam adalah jumlah milligram KOH yang diperlukan untuk menetralkan asam lemak bebas yang terdapat dalam 1 gram minyak atau lemak. Sesuai SNI, angka asam maksimal adalah 0,8 mg KOH/g. Minyak jelantah mempunyai bilangan angka asam sebesar 5,26 mg KOH/g (Aziz dkk., 2011).

Rendahnya asam lemak yang dihasilkan menandakan bahwa kandungan asam lemak bebas pada minyak jelantah telan menurun (Evy dkk., 2012).

2.5.5 Nilai Kalor

Nilai kalor adalah jumlah energi yang dilepaskan pada proses pembakaran persatuan volume atau persatuan massanya. Nilai kalor ini berpengaruh terhadap jumlah konsumsi bahan bakar tiap satuan waktu. Semakin tinggi nilai kalornya maka semakin sedikit pemakaian bahan bakar tersebut. Nilai kalor tersebut diukur dengan calorimeter bomb. Prinsip kerja dari calorimeter bomb adalah alat ini mengukur jumlah kalor yang dibebaskan pada pembakaran sempurna dalam oksigen berlebih suatu senyawa (Tazi dan Sulistiana, 2011).

2.5.6 Analisa asam lemak bebas (FFA)

Asam lemak bebas (*Free Fatty Acid*) adalah asam lemak yang sudah lepas dari trigliseraldehida yang dikandung pada minyak. Asam lemak bebas ini dianalisa sebagai angka asam dengan menggunakan metode titrasi alkalimetri. Semakin tinggi nilai angka asam maka semakin banyak asam lemak bebas yang terkandung dalam minyak dan menyebabkan kualitas minyak semakin rendah. Pada prinsipnya, analisa asam lemak bebas (*Free Fatty Acid*) dilakukan dengan menitar sampel menggunakan larutan basa yang telah distandarisasi. Larutan basa yang umumnya digunakan adalah Larutan Natrium Hidroksida (NaOH) atau Kalium Hidroksida (KOH). Volume hasil titrasi akan dimasukkan ke dalam rumus berikut untuk menghitung total asam lemak bebas yang terkandung minyak.