

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Biodiesel

Biodiesel merupakan bahan bakar yang terdiri dari campuran mono-alkyl ester dari rantai panjang asam lemak, yang dipakai sebagai alternatif bagi bahan bakar mesin diesel dan terbuat dari sumber terbarui seperti minyak nabati (Nurfadillah, 2011). Trigliserida minyak nabati memiliki kandungan 90 - 98% dan sejumlah kecil monogliserida dan digliserida. Trigliserida adalah ester dari tiga asam lemak rantai panjang yang terikat pada satu gugus gliserol. Minyak nabati pada umumnya terdapat lima jenis asam lemak yaitu asam stearat, asam palmitat, asam oleat, asam linoleat dan asam linolenat. Asam stearat dan asam palmitat termasuk jenis asam lemak jenuh, asam oleat, asam linoleat, asam linolenat termasuk asam lemak tak jenuh, jika asam lemak terlepas dari trigliseridanya maka akan menjadi lemak asam bebas (Tim Departemen Teknologi Pertanian, 2005).

Biodiesel dihasilkan dari reaksi transesterifikasi trigliserida (minyak) dengan alkohol ringan menggunakan katalis basa. Alkohol yang digunakan biasanya metanol atau etanol, sedangkan katalis yang digunakan adalah KOH, NaOH atau senyawa basa yang lain (Widianto dan Bagus, 2010). Faktor yang perlu diperhatikan dalam pembuatan biodiesel adalah kandungan FFA (*Free Fatty Acid*) dalam minyak goreng bekas penggorengan ikan sardin. FFA dalam minyak goreng bekas penggorengan ikan sardin akan menyebabkan

terbentuknya sabun akibat reaksi dengan katalis basa pada reaksi transesterifikasi.

Bahan baku minyak nabati ditambahkan katalis dalam larutan metanol, sedangkan produk utama proses transesterifikasi adalah biodiesel yang masih memerlukan proses pencucian dan pemurnian sehingga diperoleh biodiesel yang memenuhi syarat sebagai bahan bakar (Tim Departemen Teknologi Pertanian, 2005). Spesifikasi biodiesel yang akan dicampur harus sesuai dengan standar yang telah ditetapkan karena standar tersebut dapat memastikan bahwa biodiesel yang dihasilkan dari reaksi pemrosesan bahan baku minyak nabati sempurna yaitu bebas gliserol, katalis, alkohol, dan asam lemak bebas (Boedoyo, 2006). Sehingga pada pengolahan atau pada proses transesterifikasi diperlukan ketelitian dan prosedur perlakuan analisis dengan prosedur yang baku.

Kriteria biodiesel yang baik pada saat pengolahan adalah menghasilkan rendemen yang tinggi dan memenuhi standar biodiesel yang telah ditetapkan sehingga dapat dijadikan alternatif pengganti bahan bakar minyak. Menurut Haryanto (2002), Kelebihan biodiesel dibandingkan bahan bakar petroleum yaitu, bahan bakar yang tidak beracun dan dapat dibiodegradasi, memiliki setana yang tinggi, dapat mengurangi emisi karbon monoksida, hidrokarbon dan NO_x, dan terdapat dalam fase cair. Bahan bakar diesel sendiri relatif mudah terbakar (tanpa harus dipicu dengan letikan api busi) apabila disemprotkan ke dalam udara panas yang memiliki tekanan.

Berdasarkan Badan Standarisasi Nasional (BSN, 2015) Melalui Standar Nasional Indonesia syarat mutu biodiesel seperti terlihat pada tabel 2.1 :

Tabel 2.1 Syarat mutu biodiesel

No	Parameter uji	Satuan, min / maks	Persyaratan
1	Massa jenis pada 40 °C	kg/m ³	850 - 890
2	Viskositas kinematik pada 40 °C	mm/s (cSt)	2,3 - 6,0
3	Angka setana	min	51
4	Titik nyala (mangkok tertutup)	°C, min	100
5	Titik kabut	°C, maks	18
6	korosi lempeng tembaga (3 jam pada 50 °C) residu karbon	%-massa, maks	nomor 1
7	Air dan sedimen	%-Volume, maks	0,05
8	Temperature distilasi 90%	°C, maks	360
9	Abu tersulfurkan	%-massa, maks	0,02
10	Belerang	mg/kg, maks	50
11	Fosfor	mg/kg, maks	4
12	Angka asam	mg-KOH/g, maks	0,5
13	Gliserol bebas	%-massa, maks	0,02
14	Gliserol total	%-massa, maks	0,24

(Sumber : SNI 04-7182-2015 Syarat Mutu Biodiesel)

Pembuatan biodiesel pada proses transesterifikasi diharapkan menghasilkan rendemen yang tinggi. Menurut Freedman *et al.* (1984) Beberapa kondisi reaksi yang mempengaruhi konversi serta perolehan biodiesel melalui transesterifikasi adalah sebagai berikut:

1. Pengaruh air dan asam lemak bebas

Semua bahan yang akan digunakan harus bebas dari air. Air akan bereaksi dengan katalis, sehingga jumlah katalis menjadi berkurang. Katalis harus terhindar dari kontak dengan udara agar tidak mengalami reaksi dengan uap air dan karbon dioksida.

2. Pengaruh perbandingan molar alkohol dengan bahan mentah.

Secara stoikiometri, jumlah alkohol yang dibutuhkan untuk reaksi adalah 3 mol untuk setiap 1 mol trigliserida untuk memperoleh 3 mol alkil ester dan 1 mol gliserol. Perbandingan alkohol dengan minyak nabati 4,8:1 dapat menghasilkan konversi 98% (Burt and Meuly, 1944). Secara umum ditunjukkan bahwa semakin banyak jumlah alkohol yang digunakan, maka konversi yang diperoleh juga akan semakin bertambah. Pada rasio molar 6:1, setelah 1 jam konversi yang dihasilkan adalah 98 - 99%, sedangkan pada 3:1 adalah 74 - 89%. Nilai perbandingan yang terbaik adalah 6:1 karena dapat memberikan konversi yang maksimum (Encinar *et al.*, 2005).

3. Pengaruh jenis alkohol

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

4. Pengaruh jenis katalis

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

5. Jenis minyak nabati

Perolehan metil ester akan lebih tinggi jika menggunakan minyak nabati murni (*refined*) dibandingkan minyak kasar (*crude*). Namun apabila produk metil ester akan digunakan sebagai bahan bakar mesin diesel, cukup digunakan bahan baku berupa minyak yang telah dihilangkan getahnya dan disaring.

6. Pengaruh temperatur

Reaksi transesterifikasi dapat dilakukan pada temperatur 30 - 65°C (titik didih metanol sekitar 65°C). Semakin tinggi temperatur, konversi yang diperoleh akan semakin tinggi untuk waktu yang lebih singkat.

7. Pengadukan

Pengadukan akan menambah frekuensi tumbukan antara molekul zat pereaksi dengan zat yang bereaksi. Hal tersebut dapat mempercepat reaksi dan reaksi terjadi secara sempurna. Semakin besar tumbukan maka semakin besar pula harga konstanta laju reaksi.

8. Waktu reaksi

Semakin lama waktu reaksi maka kemungkinan kontak antar zat semakin besar sehingga akan menghasilkan konversi yang besar. Jika kesetimbangan reaksi sudah tercapai maka dengan bertambahnya waktu reaksi tidak akan menguntungkan karena tidak memperbesar hasil.

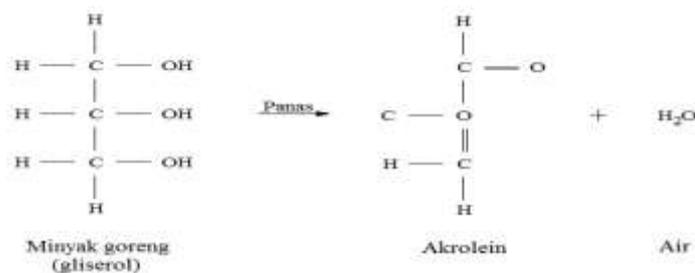
2.2 Minyak Goreng Bekas

Minyak goreng bekas (*waste cooking oil*) adalah minyak limbah yang bisa berasal dari jenis - jenis minyak goreng seperti halnya minyak jagung, minyak sayur, minyak samin dan sebagainya. Minyak ini merupakan minyak bekas pemakaian kebutuhan rumah tangga, umumnya dapat digunakan kembali untuk keperluan kuliner. Menurut Julianus (2006) minyak goreng bekas mengandung bahan kimia dengan senyawa yang bersifat karsinogenik, pada proses pemanasan atau pemakaian yang terus menerus dapat merusak kesehatan dan mengurangi kecerdasan manusia. Proses pemanasan yang terus menerus akan berpengaruh terhadap minyak goreng. Pada suhu penggorengan 200 °C rantai kimia minyak akan terurai. (*Department of Food Science and Technology, 2005*).

Minyak goreng sering kali dipakai untuk menggoreng secara berulang-ulang, bahkan sampai warnanya coklat tua atau hitam dan kemudian dibuang. Penggunaan minyak goreng secara berulang-ulang akan menyebabkan oksidasi asam lemak tidak jenuh yang kemudian membentuk gugus peroksida dan monomer siklik. Hal tersebut dapat menimbulkan dampak negatif bagi yang mengkonsumsinya, yaitu menyebabkan berbagai gejala keracunan. Beberapa penelitian pada binatang menunjukkan bahwa gugus peroksida dalam dosis yang besar dapat merangsang terjadinya kanker kolon. Karena itu, penggunaan minyak goreng bekas secara berulang-ulang sangat berbahaya bagi kesehatan (Handayani, 2010). Minyak jelantah kaya akan asam lemak bebas, terlalu sering mengkonsumsi minyak goreng bekas dapat menyebabkan potensi kanker

meningkat dan juga dapat menimbulkan penyakit yang membuat tubuh kita kurang sehat dan stamina menurun. Minyak goreng bekas mengandung asam lemak bebas yang tinggi antara 3% - 40% (Marchetti dkk., 2007).

Tanda awal dari kerusakan minyak goreng adalah terbentuknya akrolein pada minyak goreng. Akrolein ini menyebabkan rasa gatal pada tenggorokan pada saat mengkonsumsi makanan yang digoreng menggunakan minyak goreng berulang kali. Akrolein terbentuk dari hidrasi gliserol yang membentuk aldehida tidak jenuh atau akrolein. Reaksi kimia terbentuknya akrolein dapat dilihat pada gambar 2.1 di bawah ini.



Gambar 2.1 Skema terbentuknya akrolein (Ketaren, 2005).

Adapun sifat fisik dan sifat kimia dari minyak goreng bekas ditunjukkan pada tabel berikut :

Tabel 2.2 Sifat fisik dan kimia minyak goreng bekas

Sifat fisik minyak goreng bekas	Sifat kimia minyak goreng bekas
Warna coklat kekuning-kuningan	Hidrolisa, minyak akan diubah menjadi asam lemak bebas dan gliserol.
Berbau tengik	Proses oksidasi berlangsung bila terjadi kontak antara sejumlah oksigen dengan minyak.
Terdapat endapan	Proses hidrogenasi bertujuan untuk menumbuhkan ikatan rangkap dari rantai karbon asam lemak pada minyak.

Sumber : Afriyani, 2014.

Pembuatan biodiesel merupakan salah satu cara untuk memanfaatkan minyak goreng bekas, dengan mengubahnya melalui proses kimia. Hal ini dapat dilakukan karena minyak goreng bekas juga merupakan minyak nabati, turunan dari CPO (*crude palm oil*). Adapun pembuatan biodiesel dari minyak goreng bekas ini menggunakan reaksi transesterifikasi seperti pembuatan biodiesel pada umumnya dengan *pretreatment* untuk menurunkan angka asam (*Free Fatty Acid*) jika nilai FFA-nya lebih dari 2% pada minyak goreng bekas (Listiadi dan Putra, 2013). Tabel berikut adalah perbandingan emisi yang dihasilkan oleh biodiesel dari minyak goreng bekas (*Altfett Methyl Ester/AME*) dan solar:

Tabel 2.3 Perbandingan emisi biodiesel dari minyak goreng bekas dengan solar

Hal	Minyak goreng bekas	Solar
Emisi NO	1005,8 ppm	1070 ppm
Emisi CO	209 ppm	184 ppm
Emisi CH	13,7 ppm	18,4 ppm
Emisi Partikulat/debu	0,5	0,93
Emisi SO ₂	Tidak ada	ada

Sumber : Margaretha, 2007

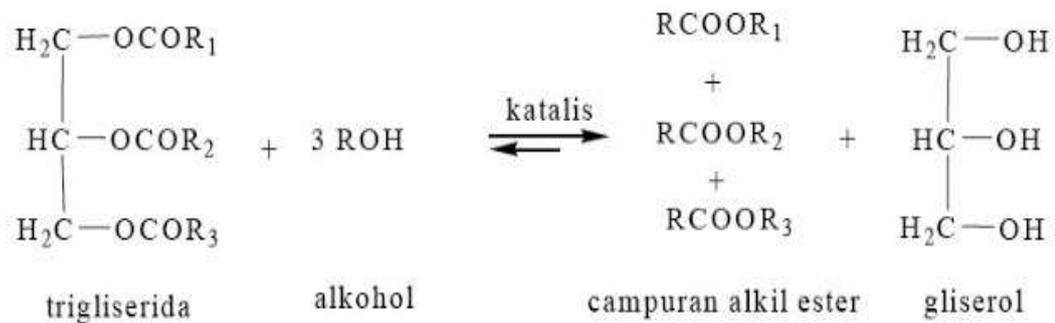
Dari tabel 2.3 terlihat bahwa biodiesel dari minyak goreng bekas merupakan alternatif bahan bakar yang ramah lingkungan sebagaimana biodiesel dari minyak nabati lainnya. Hasil uji gas buang menunjukkan keunggulan minyak goreng bekas/FAME dibandingkan dengan solar, terutama penurunan partikulat/debu sebanyak 65%. Biodiesel dari minyak goreng bekas ini juga memenuhi persyaratan SNI untuk biodiesel (Margaretha, 2007). Pemanfaatan minyak jelantah sebagai bahan bakar motor diesel merupakan suatu cara penanggulangan limbah (minyak goreng bekas) yang menghasilkan

nilai ekonomis serta menciptakan bahan bakar alternatif pengganti bahan bakar solar yang bersifat ekonomis, dan sekaligus ekologis (Kahar, 2009).

2.3 Transesterifikasi

Transesterifikasi (reaksi alkoholis) adalah lemak atau minyak nabati direaksikan dengan alkohol yang akan menghasilkan ester dan gliserol sebagai produk samping dengan bantuan katalis basa. Katalis digunakan untuk meningkatkan laju reaksi dan jumlah produk (Listiadi dan Putra, 2013). Metanol ataupun etanol merupakan alkohol yang umumnya digunakan. Reaksi ini cenderung lebih cepat menghasilkan metil ester daripada reaksi esterifikasi dengan bantuan katalis asam. Namun, penggunaan bahan baku pada reaksi transesterifikasi harus mempunyai angka asam lemak bebas yang kecil ($< 2\%$) untuk menghindari pembentukan sabun (Pristiyani, 2015).

Pada reaksi transesterifikasi ini, sebagai reaktan dapat digunakan metanol atau etanol. Pada proses ini dipilih metanol sebagai reaktan karena merupakan alkohol yang paling reaktif. Reaksi transesterifikasi merupakan reaksi yang bersifat *reversible*. Karena sifatnya yang *reversible*, maka pergeseran reaksi ke kanan (ke arah produk) biasanya dilakukan dengan menggunakan alkohol secara berlebih dari kesetimbangan stoikhiometri (Julianus, 2006).



Gambar 2.2 Reaksi Transesterifikasi (Mahreni, 2010).

Reaksi ini akan berlangsung dengan menggunakan katalis alkali pada tekanan atmosfer tertentu dan temperatur antara 60 – 70°C dengan menggunakan alkohol. Proses transesterifikasi dipengaruhi oleh beberapa faktor penting antara lain :

1. Lama Reaksi

Semakin lama waktu reaksi semakin banyak produk yang dihasilkan karena keadaan ini akan memberikan kesempatan terhadap molekul - molekul reaktan untuk bertumbukan satu sama lain. Namun setelah kesetimbangan tercapai tambahan waktu reaksi tidak mempengaruhi reaksi.

2. Rasio perbandingan alkohol dengan minyak

Rasio molar antara alkohol dengan minyak nabati sangat mempengaruhi dengan metil ester yang dihasilkan. Semakin banyak jumlah alkohol yang digunakan maka konversi ester yang dihasilkan akan bertambah banyak.

3. Jenis katalis

Katalis berfungsi untuk mempercepat reaksi dan menurunkan energi aktivasi sehingga reaksi dapat berlangsung pada suhu kamar sedangkan

tanpa katalis reaksi dapat berlangsung pada suhu 250°C, katalis yang biasa digunakan dalam reaksi transesterifikasi adalah katalis basa seperti kalium hidroksida (KOH) dan natrium hidroksida (NaOH). Reaksi transesterifikasi dengan katalis basa akan menghasilkan konversi minyak nabati menjadi metil ester yang optimum (94 - 99%) dengan jumlah katalis 0,5% - 1,5% bb minyak nabati. Jumlah katalis KOH yang efektif untuk menghasilkan konversi yang optimum pada reaksi transesterifikasi adalah 1% bb minyak nabati (Tim Departemen Teknologi Pertanian, 2005)

Pada proses transesterifikasi lemak/ minyak direaksikan dengan alkohol dengan bantuan katalis. Katalis merupakan suatu zat yang berfungsi mempercepat laju reaksi dengan menurunkan energi aktivasi, namun tidak menggeser letak keseimbangan. Penambahan katalis bertujuan untuk mempercepat reaksi dan menurunkan kondisi operasi. Tanpa katalis reaksi transesterifikasi baru dapat berjalan pada suhu 250 °C (Darmanto, 2010). Oleh karena itu, dalam proses penggunaannya katalis lebih menghemat energi dan waktu dalam reaksi transesterifikasi.

Katalis yang dapat digunakan menurut Darmanto (2010) dapat berupa katalis homogen atau heterogen.

1. Katalis homogen

Katalis homogen merupakan katalis yang mempunyai fasa sama dengan reaktan dan produk. Katalis homogen yang banyak digunakan pada reaksi transesterifikasi adalah katalis basa/alkali seperti kalium hidroksida (KOH) dan natrium hidroksida (NaOH). Penggunaan katalis homogen ini

mempunyai kelemahan yaitu bersifat korosif, berbahaya karena dapat merusak kulit, mata, paru - paru bila tertelan, sulit dipisahkan dari produk sehingga terbuang pada saat pencucian, mencemari lingkungan, tidak dapat digunakan kembali. Keuntungan dari katalis homogen adalah tidak dibutuhkannya suhu dan tekanan yang tinggi dalam reaksi.

2. Katalis heterogen

Katalis heterogen merupakan katalis yang mempunyai fasa yang tidak sama dengan reaktan dan produksi. Jenis katalis heterogen yang dapat digunakan pada reaksi transesterifikasi adalah CaO dan MgO. Keuntungan menggunakan katalis ini adalah: mempunyai aktivitas yang tinggi, kondisi reaksi yang ringan, masa hidup katalis yang panjang biaya katalis yang rendah, tidak korosif, ramah lingkungan dan menghasilkan sedikit masalah pembuangan, dapat dipisahkan dari larutan produksi sehingga dapat digunakan kembali.

Proses pembuatan biodiesel yaitu salah satunya menggunakan alkohol yang direaksikan dengan trigliserida (minyak). Jenis alkohol yang selalu dipakai pada proses transesterifikasi adalah metanol dan etanol. Metanol merupakan jenis alkohol yang paling disukai dalam pembuatan biodiesel karena metanol (CH_3OH) mempunyai keuntungan lebih mudah bereaksi atau lebih stabil dibandingkan dengan etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) karena metanol memiliki satu ikatan karbon sedangkan etanol memiliki dua ikatan karbon, sehingga lebih mudah memperoleh pemisahan gliserol dibanding dengan etanol. Selain itu, Metanol juga digunakan secara terbatas dalam mesin

pembakaran dalam, dikarenakan metanol tidak mudah terbakar dibandingkan dengan bensin (Ozgul an turkay, 1993).

Metanol termasuk zat beracun dan berbahaya bagi kulit, mata, paru – paru dan pencernaan dan dapat merusak plastik dan karet terbuat dari batu bara metanol berwarna bening seperti air, mudah menguap, mudah terbakar dan mudah bercampur dengan air. Etanol lebih aman, tidak beracun dan terbuat dari hasil pertanian, etanol memiliki sifat yang sama dengan metanol yaitu berwarna bening seperti air, mudah menguap, mudah terbakar dan mudah bercampur dengan air. Metanol dan etanol yang dapat digunakan hanya yang murni 99%. Metanol memiliki massa jenis $0,7915 \text{ gr/cm}^3$, sedangkan etanol memiliki massa jenis $0,79 \text{ gr/cm}^3$ (Tim Departemen Teknologi Pertanian, 2005).

2.4 Angka Asam

Analisa ini dilakukan untuk mendapatkan nilai bilangan asam sampel minyak nabati. Bilangan asam didefinisikan sebagai jumlah milligram KOH yang dibutuhkan untuk menetralkan asam - asam lemak bebas dari satu gram minyak. Bilangan asam yang besar menunjukkan asam lemak bebas yang besar pula, yang berasal dari hidrolisa minyak atau lemak, ataupun karena proses pengolahan yang kurang baik. Makin tinggi bilangan asam, maka makin rendah kualitasnya (Sudarmadji dkk., 1989). Bilangan asam dipergunakan untuk mengukur jumlah asam lemak bebas yang terdapat dalam sampel minyak. Kandungan asam yang besar pada minyak bahan bakar akan

berakibat buruk pada kinerja mesin pembakar. Asam akan menyebabkan korosi pada mesin sehingga menghambat proses pembakaran (Laila dan Oktavia, 2017).

Penentuan bilangan asam dilakukan dengan metode titrasi asam basa. Sampel minyak dilarutkan dengan alkohol dan diberi indikator phenolphthalein. Kemudian dititrasi dengan larutan KOH sampai terjadi perubahan warna merah jambu yang tetap. Senyawa KOH akan bereaksi dengan asam lemak yang berada pada sampel minyak nabati. Titrasi dilakukan untuk mengetahui keadaan dimana semua KOH telah bereaksi dengan asam lemak pada minyak dan kelebihan KOH ditandai dengan perubahan warna pada sampel akibat ditambahi dengan indikator phenolphthalein (Adawiyah dan Nurrobiah, 2010).

2.5 Massa Jenis

Densitas merupakan perbandingan massa dengan volume tertentu dari suatu fluida pada temperatur tertentu. Densitas minyak adalah massa minyak per satuan volum pada suhu tertentu. Berat jenis (specific gravity) minyak adalah perbandingan antara rapat minyak pada suhu tertentu rapat air pada suhu tertentu (Hardjono, 2001). Massa jenis metil ester yang berpotensi sebagai biodiesel yang diperbolehkan yaitu maksimal $0,850 - 0,890 \text{ g/cm}^3$. Jika massa jenis metil ester melebihi ketentuan dapat meningkatkan keausan mesin dan menyebabkan kerusakan mesin (Nurfadillah, 2011).

Tingginya massa jenis biodiesel dapat disebabkan banyaknya zat - zat pengotor, seperti sabun dan gliserol hasil reaksi penyabunan, asam - asam lemak yang tidak terkonversi menjadi metil ester, air, ataupun sisa metanol yang terdapat dalam biodiesel (Setiawati dan Edwar, 2012). Massa jenis menunjukkan perbandingan massa persatuan volume, karakteristik ini berkaitan dengan nilai kalor dan daya yang dihasilkan oleh mesin diesel/biodiesel persatuan volume bahan bakar. Kerapatan suatu fluida (ρ) dapat didefinisikan sebagai massa per satuan volume.

$$\rho = \frac{m}{v}$$

Keterangan:

ρ = rapat massa (kg/m^3)

m = massa (kg)

v = volume (mL)

(Tim Departemen Teknologi Pertanian, 2005).