

## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

#### 3.1. Biodiesel

Biodiesel adalah bahan bakar yang terbuat dari minyak tumbuh-tumbuhan atau lemak hewan. Biodiesel merupakan nama yang diberikan untuk bahan bakar yang terdiri dari *mono-alkyl ester* yang berasal dari asam lemak yang sumbernya *renewable limit*, dikenal sebagai bahan bakar yang ramah lingkungan dan menghasilkan emisi gas buang yang relatif lebih bersih dibandingkan bahan bakar konvensional. Biodiesel tidak beracun, bebas dari belerang, aplikasinya sederhana dan berbau harum (*Haryahto,2002*).

Biodiesel dapat diperoleh melalui reaksi transesterifikasi trigliserida atau reaksi esterifikasi asam lemak bebas. Transesterifikasi adalah proses yang mereaksikan trigliserida dalam minyak nabati atau lemak hewani dengan alkohol rantai pendek seperti metanol atau etanol (pada saat ini sebagian besar produksi biodiesel menggunakan metanol) menghasilkan metil ester asam lemak (Fatty Acids Methyl Esters / FAME) atau biodiesel dan gliserol (gliserin) sebagai produk samping. Katalis yang digunakan pada proses transesterifikasi adalah basa/alkali, biasanya digunakan natrium hidroksida (NaOH) atau kalium hidroksida (KOH), untuk bahan baku refined oil atau minyak nabati dengan kandungan FFA rendah. Esterifikasi adalah proses yang mereaksikan asam lemak bebas (FFA) dengan alkohol rantai pendek (metanol atau etanol) menghasilkan metil ester asam lemak (FAME) dan air. Katalis yang digunakan untuk reaksi esterifikasi adalah asam, biasanya asam sulfat ( $H_2SO_4$ ) atau asam fosfat ( $H_2PO_4$ ), untuk minyak nabati

dengan kandungan FFA tinggi dilanjutkan dengan transesterifikasi dengan katalis basa..

Proses pembuatan biodiesel dari minyak dengan kandungan FFA rendah secara keseluruhan terdiri dari reaksi transesterifikasi, pemisahan gliserol dari metil ester, pemurnian metil ester (netralisasi, pemisahan methanol, pencucian dan pengeringan/dehidrasi), pengambilan gliserol sebagai produk samping (asidulasi dan pemisahan metanol) dan pemurnian metanol tak bereaksi secara distilasi/rectification. Proses esterifikasi dengan katalis asam diperlukan jika minyak nabati mengandung FFA di atas 5%. Jika minyak berkadar FFA rendah (<5%) langsung ditransesterifikasi dengan katalis basa maka FFA akan bereaksi dengan katalis membentuk sabun. Terbentuknya sabun dalam jumlah yang cukup besar dapat menghambat pemisahan gliserol dari metil ester dan berakibat terbentuknya emulsi selama proses pencucian. Jadi esterifikasi digunakan sebagai proses pendahuluan untuk mengkonversikan FFA menjadi metil ester sehingga mengurangi kadar FFA dalam minyak nabati dan selanjutnya ditransesterifikasi dengan katalis basa untuk mengkonversikan trigliserida menjadi metil ester.

Tabel 2.1 Standar mutu Biodiesel SNI 7182-2015

No	Parameter	Satuan	Nilai	Metode Uji
1	Massa jenis pada 40 °C	kg/m <sup>3</sup>	850 – 890	ASTM D 1298
2	Viskositas kinematik pada 40 °C	mm <sup>2</sup> /s (cSt)	2,3 – 6,0	ASTM D 445
3	Angka Setana	Min	51	ASTM D 613
4	Titik nyala (mangkok tertutup)	°C, min	100	ASTM D 93

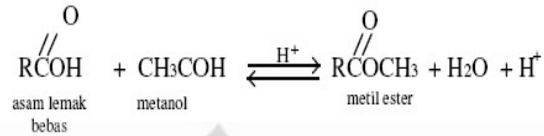
5	Titik kabut	°C, maks	18	ASTM D 2500
6	Air dan sedimen	%-volume, maks	0,05	ASTM D 2709 atau ASTM D 1796
7	Angka Asam	Mg-KOH/g, maks	0,5	AOCS Cd 3d-63 atau ASTM D 664
8	Angka iodium	%-massa (g- I <sub>2</sub> /100g),maks	115	AOCS Cd 1-25

*Sumber: BPPT, 2015*

## 2.2 Minyak Goreng Bekas ( Minyak Jelantah)

Minyak yang telah dipakai menggoreng biasa disebut minyak jelantah. Kebanyakan minyak jelantah sebenarnya merupakan minyak yang telah rusak. Minyak yang tinggi kandungan LTJ (Lemak Tak Jenuh)-nya memiliki nilai tambah hanya pada gorengan pertama saja, sementara yang tinggi ALJ (Asam Lemak Jenuh)-nya bisa lebih lama lagi, meski pada akhirnya akan rusak juga. Oleh proses penggorengan sebagian ikatan rangkap akan menjadi jenuh. Penggunaan yang lama dan berkali-kali dapat menyebabkan ikatan rangkap teroksidasi, membentuk gugus peroksida dan monomer siklik yang biasa mengakibatkan penyakit kanker, dan dapat mengurangi kecerdasan generasi berikutnya. Untuk itu perlu penanganan yang tepat agar limbah minyak jelantah dapat bermanfaat dan tidak menimbulkan kerugian dari aspek kesehatan manusia dan lingkungan, kegunaan lain dari minyak jelantah adalah sebagai bahan baku pembuatan biodiesel. Minyak goreng bekas mengandung asam lemak bebas

(Free Fatty Acid, FFA) yang dihasilkan dari reaksi oksidasi dan hidrolisis (Gambar 1) pada saat penggorengan.



Gambar 2.1. Reaksi hidrolisis

Minyak jelantah merupakan minyak nabati turunan dari minyak kelapa sawit (*palm oil*). Minyak kelapa sawit dapat dihasilkan dari inti kelapa sawit yang dinamakan minyak inti kelapa sawit. Komposisi beberapa asam lemak minyak kelapa sawit.

Tabel 2.2 Komposisi Asam Lemak Minyak Kelapa Sawit

Asam Lemak	Majalah Sasaran No.4, 1996	Ketaren, 2005	Mahreni, 2010
Oleat	38-50	30 – 45	30,71
Linoleat	5-14	7 – 11	54,35
Miristat	1-2	1,1 – 2,5	0,19
Palmitat	32-47	40 – 46	8,9
Stearat	4-10	3,6 – 4,7	3,85
Laurat	1	1	9,95
Linolenat	1	1	0,27

### 2.3 Metanol

Metanol juga dikenal sebagai metil alkohol, wood alcohol atau spiritus, adalah senyawa kimia dengan rumus kimia CH<sub>3</sub>OH. Metanol merupakan bentuk alkohol paling sederhana. Pada keadaan atmosfer, metanol berbentuk cairan yang ringan, mudah menguap, tidak berwarna, mudah terbakar, dan beracun dengan bau yang khas (berbau lebih ringan daripada etanol). Metanol digunakan sebagai bahan pendingin anti beku, pelarut, bahan bakar dan sebagai bahan additif bagi etanol industri. Metanol diproduksi secara alami oleh metabolisme anaerobik oleh bakteri. Hasil proses tersebut adalah uap metanol (dalam jumlah kecil) di udara. Setelah beberapa hari, uap metanol tersebut akan teroksidasi oleh oksigen dengan bantuan sinar matahari menjadi karbon dioksida dan air. Reaksi kimia metanol yang terbakar di udara dan membentuk karbon dioksida dan air adalah sebagai berikut:



Api dari metanol biasanya tidak berwarna. Oleh karena itu, kita harus berhati-hati bila berada dekat metanol yang terbakar untuk mencegah cedera akibat api yang tak terlihat. Karena sifatnya yang beracun, metanol sering digunakan sebagai bahan additif bagi pembuatan alkohol untuk penggunaan industri. Penambahan racun ini akan menghindarkan industri dari pajak yang dapat dikenakan karena etanol merupakan bahan utama untuk minuman keras (minuman beralkohol). Metanol kadang juga disebut sebagai wood alcohol karena ia dahulu merupakan produk samping dari distilasi kayu. Saat ini metanol dihasilkan melalui proses multi tahap. Secara singkat, gas alam dan uap air dibakar dalam tungku untuk

membentuk gas hidrogen dan karbon monoksida, kemudian, gas hidrogen dan karbon monoksida ini bereaksi dalam tekanan tinggi dengan bantuan katalis untuk menghasilkan metanol. Tahap pembentukannya adalah endotermik dan tahap sintesisnya adalah eksotermik.

## 2.4 Katalis

Katalis dalam proses produksi biodiesel merupakan suatu bahan yang berfungsi untuk mempercepat reaksi dengan jalan menurunkan energi aktivasi (*activation energy, Ea*). Proses produksi akan berlangsung sangat lambat dan membutuhkan suhu dan tekanan yang tinggi tanpa menggunakan katalis. Jika minyak mempunyai nilai FFA < 5 % maka bisa langsung diproses dengan transesterifikasi dengan katalis basa, bila kandungan FFA > 5 % maka proses harus dilakukan dengan Es-trans (esterifikasi-transesterifikasi). Katalis asam digunakan dalam rangka mensintesis minyak yang mempunyai nilai FFA tinggi. Katalis asam dilakukan dalam rangka mensintesis minyak yang mempunyai nilai FFA tinggi. Katalis asam seperti asam sulfat, asam phospat, asam klorida cocok untuk reaksi yang mempunyai bilangan asam lemak bebas tinggi.

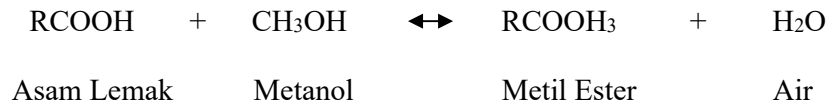
Reaksi transesterifikasi menggunakan katalis basa dipengaruhi beberapa faktor yaitu internal dan eksternal. Faktor internal yaitu kualitas bahan baku minyak itu sendiri seperti kadar air serta asam lemak bebas yang sangat mempengaruhi reaksi. Faktor eksternal yaitu rasio mol antara alcohol dan minyak, jenis katalis, waktu reaksi, suhu, dan parameter-parameter lainnya pasca transesterifikasi. NaOH adalah katalis basa yang banyak digunakan dibandingkan dengan katalis asam seperti KOH, hal ini disebabkan karena logam Natrium (Na) memiliki

kereaktifan yang lebih tinggi dibandingkan Kalium (K). Persentase NaOH sebanyak 0,6% dengan metanol 20% menghasilkan rendemen ester maksimum yaitu sebesar 87,3%. Penggunaan NaOH untuk minyak bekas sebanyak 1 liter adalah sekitar 4,5 gram atau lebih, kelebihan penggunaan katalis ini diperlukan untuk menetralkan asam lemak bebas atau FFA yang banyak pada minyak goreng bekas

## 2.5 Teknik Pembuatan Biodiesel

### 2.5.1 Esterifikasi

Esterifikasi adalah tahap konversi dari asam lemak bebas menjadi ester. Esterifikasi mereaksikan minyak lemak dengan alkohol. Katalis-katalis yang cocok adalah zat berkarakter asam kuat, dan karena ini, asam sulfat, asam sulfonat organik atau resin penukar kation asam kuat merupakan katalis-katalis yang biasa terpilih dalam praktek industrial (Soerawidjaja,2006). Untuk mendorong agar reaksi bisa berlangsung ke konversi yang sempurna pada temperatur rendah (misalnya paling tinggi 120° C), reaktan metanol harus ditambahkan dalam jumlah yang sangat berlebih (biasanya lebih besar dari 10 kali nisbah stoikhiometrik) dan air produk ikutan reaksi harus disingkirkan dari fasa reaksi, yaitu fasa minyak. Melalui kombinasi-kombinasi yang tepat dari kondisi-kondisi reaksi dan metode penyingkiran air, konversi sempurna asam-asam lemak ke ester metilnya dapat dituntaskan dalam waktu 1 sampai beberapa jam. Reaksi esterifikasi dari asam lemak menjadi metil ester adalah :



Esterifikasi biasa dilakukan untuk membuat biodiesel dari minyak berkadarnya asam lemak bebas tinggi (berangka-asam P 5 mg-KOH/g). Pada tahap ini, asam lemak bebas akan dikonversikan menjadi metil ester. Tahap esterifikasi biasa diikuti dengan tahap transesterifikasi. Namun sebelum produk esterifikasi diumpungkan ke tahap transesterifikasi, air dan bagian terbesar katalis asam yang dikandungnya harus disingkirkan terlebih dahulu.

#### 2.5.1.1 Hal – hal yang mempengaruhi Reaksi Esterifikasi

Faktor-faktor yang berpengaruh pada reaksi esterifikasi antara lain :

##### a. 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. Waktu optimum esterifikasi adalah 60 menit dengan konversi 45 % berdasarkan penelitian oleh Maharani Nurul Hikmah.dkk (2010) dan menurut Jing - juan Qi.dkk (2016) waktu optimum 60 menit dengan konversi 95%

##### b. Pengadukan

Pengadukan akan menambah frekuensi tumbukan antara molekul zat pereaksi dengan zat yang bereaksi sehingga mempercepat reaksi dan reaksi terjadi sempurna. Sesuai dengan persamaan Arrhenius :

$$k = A e^{(-E_a/RT)} \quad (1)$$

dimana, T = Suhu absolut ( °C)

R = Konstanta gas umum (cal/gmol °K)

E = Tenaga aktivasi (cal/gmol)

A = Tenaga rata-rata reaktan (t-1)

k = Konstanta kecepatan reaksi (t-1)

Semakin besar tumbukan maka semakin besar pula harga konstanta kecepatan reaksi. Sehingga dalam hal ini pengadukan sangat penting mengingat larutan minyak katalis metanol merupakan larutan yang immiscible. Dari penelitian A. Gnanaprakasam.dkk (2013) kecepatan optimal dari pengaduk dipertahankan di kisaran 200-250 rpm.

#### c. Katalisator

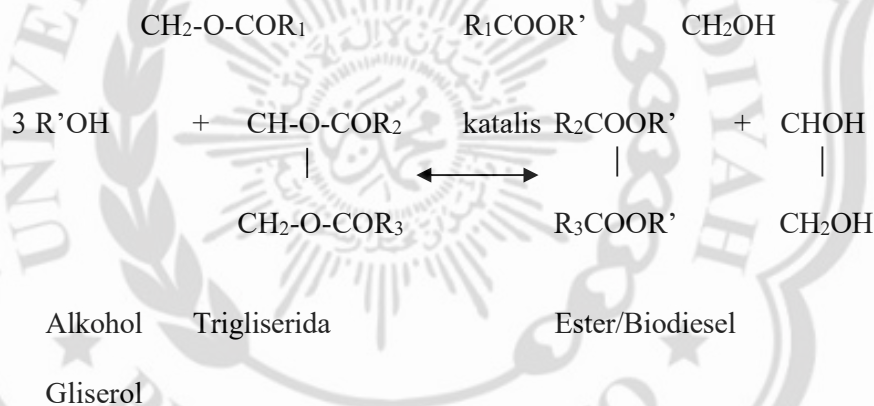
Katalisator berfungsi untuk mengurangi tenaga aktivasi pada suatu reaksi sehingga pada suhu tertentu harga konstanta kecepatan reaksi semakin besar. Pada reaksi esterifikasi yang sudah dilakukan oleh Abdulah.dkk (2010) jumlah optimum katalis H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2% b / b adalah 0,5 ml dan KOH adalah 1,0 g minyak adalah 50 ml.

#### d. Suhu Reaksi

Semakin tinggi suhu yang dioperasikan maka semakin banyak konversi yang dihasilkan, hal ini sesuai dengan persamaan Archenius. Bila suhu naik maka harga k makin besar sehingga reaksi berjalan cepat dan hasil konversi makin besar. Berdasarkan Penelitian oleh Faisal Ramadhan Nur.dkk (2014) dimana kondisi optimum yang diperoleh adalah suhu operasi 40°C.

### 2.5.2 Transesterifikasi

Transesterifikasi (biasa disebut dengan alkoholisis) adalah tahap konversi dari trigliserida (minyak nabati) menjadi alkyl ester, melalui reaksi dengan alkohol, dan menghasilkan produk samping yaitu gliserol. Di antara alkohol-alkohol monohidrik yang menjadi kandidat sumber/pemasok gugus alkil, metanol adalah yang paling umum digunakan, karena harganya murah dan reaktifitasnya paling tinggi (sehingga reaksi disebut metanolisis). Jadi, di sebagian besar dunia ini, biodiesel praktis identik dengan ester metil asam-asam lemak (Fatty Acids Metil Ester, FAME). Reaksi transesterifikasi trigliserida menjadi metal ester adalah:



Transesterifikasi juga menggunakan katalis dalam reaksinya. Tanpa adanya katalis, konversi yang dihasilkan maksimum namun reaksi berjalan dengan lambat (Mittlebatch,2004). Katalis yang biasa digunakan pada reaksi transesterifikasi adalah katalis basa, karena katalis ini dapat mempercepat reaksi. Produk yang diinginkan dari reaksi transesterifikasi adalah ester metil asam-asam lemak. Terdapat beberapa cara agar kesetimbangan lebih ke arah produk, yaitu:

- Menambahkan metanol berlebih ke dalam reaksi
- Memisahkan gliserol

- c. Menurunkan temperatur reaksi (transesterifikasi merupakan reaksi eksoterm)

### 2.5.2.1 Hal-hal yang Mempengaruhi Reaksi Transesterifikasi

Tahapan reaksi transesterifikasi pembuatan biodiesel selalu menginginkan agar didapatkan produk biodiesel dengan jumlah yang maksimum. Beberapa kondisi reaksi yang mempengaruhi konversi serta perolehan biodiesel melalui transesterifikasi adalah sebagai berikut (Freedman, 1984):

- a. Pengaruh air dan asam lemak bebas

Minyak nabati yang akan ditransesterifikasi harus memiliki angka asam yang lebih kecil dari 1. Banyak peneliti yang menyarankan agar kandungan asam lemak bebas lebih kecil dari 0.5% ( $<0.5\%$ ). Selain itu, semua bahan yang akan digunakan harus bebas dari air. Karena 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.

- b. 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% (Bradshaw 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.

c. Pengaruh jenis alkohol

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

d. 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 (NaOCH<sub>3</sub>), dan kalium metoksida (KOCH<sub>3</sub>). 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.

e. Metanolisis Crude dan Refined Minyak Nabati

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

f. Pengaruh temperatur

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