

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Tanaman Nyamplung

Tanaman Nyamplung (*Colophyllum Inophyllum*) tumbuh di area dengan curah hujan 1000-5000 mm pertahun pada ketinggian 0-200 m diatas permukaan laut. Tanaman Nyamplung sangat potensial bila digunakan sebagai bahan baku pembuatan biodiesel dikarenakan kadar minyak yang tinggi pada biji (40-73% (w/w)). Minyak yang dapat dihasilkan sebesar 4680 kg/ha serta merupakan non-edible oil sehingga tidak bersaing dengan kebutuhan pangan (Atabani, dkk 2016).

Klarifikasi botani tanaman *nyamplung* adalah sebagai berikut (Wahyudi dkk, 2015) :

- Kingdom : *Plantae* (Tumbuhan)
- Divisi : *Magnoliophyta* (Tumbuhan berbunga)
- Kelas : *Dicotylodena*
- Ordo : *Guttiferales*
- Famili : *Guttiferae*
- Genus : *Calophyllum*
- Spesies : *Calophyllum Inophyllum L*

2.2. Tamanu Oil

Minyak tamanu adalah minyak hasil ekstraksi dari biji nyamplung menggunakan mesin pres, yang mana bisa dilakukan dengan dua macam mesin pres yaitu mesin pres hidrolik manual dan mesin pres ekstruder (sistem ulir). Minyak yang keluar dari mesin pres berwarna hitam/gelap karena relatif banyak mengandung pengotor-pengotor dari kulit dan senyawa kimia seperti alkaloid, fosfatida, karotenoid, klorofil, dan lain lain. Agar minyak nyamplung dapat digunakan untuk proses produksi biodiesel maka perlu dilakukan proses degumming untuk menghilangkan getah (gum) dan pengotor-pengotor yang lain (Atabani dkk, 2016). Berikut ini merupakan komposisi Minyak Nyamplung :

Tabel 2.1 Kandungan Minyak Biji Nyamplung (Muderawan dan Daiwataningsih, 2016)

Komponen	Persentase (%)
FFA (Asam Lemak Bebas)	5,1
TGA (Trigliserida)	76,7
DGA (Digliserida)	7,0
<i>Impurities</i>	11,2

Tabel 2.2 Karakteristik Minyak Nyamplung (Handayani dkk., 2020)

Parameter	Nilai
Minyak	54,96%
Bilangan Iod	160.31 Iod/100 gr minyak
Bilangan Asam	64.141 mg-KOH/gr minyak
Bilangan Penyabunan	153.293 mg-KOH/gr minyak
Densitas	0.822 g/ml
Inti Buah	38,66%
Selulosa	-
Viskositas	0,35 cSt

Minyak nyamplung mempunyai keunggulan kompetitif dimasa depan antara lain biodiesel nyamplung dapat digunakan sebagai pencampur solar dengan komposisi tertentu, bahkan dapat digunakan 100% apabila teknologi pengolahan tepat, kualitas emisi lebih baik dari solar, dapat digunakan sebagai biokerosen pengganti minyak tanah (Muderawan dan Daiwataningsih, 2016). Berikut tabel perbandingan biodiesel dari berbagai bahan baku dengan katalis enzim lipase yang telah dilakukan oleh beberapa peneliti:

Tabel 2.3 Perbandingan biodiesel dari berbagai bahan baku

Bahan Baku	Katalis	%Konversi	Referensi
Tamanu oil (<i>Callophyllum</i> <i>Inophyllum</i>)	Enzim Lipase	83,40%	Muderawandan Daiwataningsih,2016
<i>Palmoil</i>	Enzim Lipase	95%	Kareem dkk.,2017
Minyak Biji Karet	Enzim Lipase	67,40%	Arifan dkk.,2018
Minyak Biji Carica	Enzim Lipase	65,86%	Istiningrum dkk.,2018
POME	Enzim Lipase	81,87%	Suharyanto dkk, 2017
Minyak Jelantah Biji Bunga Matahari	Enzim Lipase Amobil	96%	Chourasia dkk.,2017

Tabel 2.4 Komposisi Asam Lemak Penyusun Minyak Biji Nyamplung

Asam lemak	Kategori	Nilai (%) Crane
Asam Miristat	Asam Lemak Jenuh	<0,1
Asam palmitat	Asam Lemak Jenuh	13,7 ± 0,8
Asam Palmitoleat	Asam Lemak Tak Jenuh	0,2
Asam stearat	Asam Lemak Jenuh	14,3 ± 0,8
Asam Oleat	Asam Lemak Tak Jenuh	39,1 ± 0,8
Asam Linoleat	Asam Lemak Tak Jenuh	31,1 ± 0,8
AsamLinolenat	Asam Lemak TakJenuh	0,3 ± 0,8
Asam arachidic	Asam Lemak Jenuh	0,6 ± 0,8
Asam Gondoic	Asam Lemak Tak Jenuh	0,1
Asam Behenic	Asam Lemak Jenuh	0,2
Asam Erucic	Asam Lemak Tak Jenuh	<0,1
Asam Lignoceric	AsamLemak Jenuh	0,2
Asam Nervonic	Asam Lemak Tak Jenuh	<0,1

(Crane dan Sylvie, 2017)

2.3. Metanol

Metanol merupakan jenis alkohol yang paling sering digunakan dalam produksi biodiesel secara komersial. Metanol merupakan turunan alkohol yang memiliki berat molekul paling rendah sehingga kebutuhan untuk proses transesterifikasi relatif sedikit lebih murah. Selain itu, metanol memiliki daya reaksi lebih tinggi dibandingkan etanol dan metanol juga mudah di recovery.

- **Sifat Fisik**

Flash Point	: 52 ⁰ F (11 ⁰ C)
Titik Nyala	: 867 ⁰ F (464 ⁰ C)
Warna	: Bening, tidak berwarna
Keadaan Fisik (fase)	: Liquid
Spesific Gravity	: 0,792 g/cm ³
Kelarutan dalam air	: -100%
Titik didih	: 145,8 ⁰ F (64,7 ⁰ C)
Tekanan uap	: 97 mmHg
Densitas uap	: 1,11

2.4. Enzim Lipase

Lipase merupakan biokatalis yang dapat mengkatalis berbagai macam reaksi, seperti hidrolisis, esterifikasi, alkoholisis, acidolisis dan aminolisis. Saat ini lipase memiliki banyak banyak potensi dalam berbagai bidang, seperti teknologi pangan, biomedis, dan industri kimia (Agaian dkk., 2017)

Lipase mampu memecah ikatan ester dari trigliserida menjadi asam lemak bebas, digliserida, monogliserida dan gliserol. Lipase juga dapat mengkatalis reaksi pembentukan ester pada kondisi dengan kadar air rendah. Meskipun pembentukan ester dapat dilakukan secara kimiawi dengan katalis asam atau basa, penggunaan teknologi enzim lebih menguntungkan pada kondisi normal (tidak asam dan tidak basa) dan dapat mengurangi terbentuknya reaksi samping (Kareem dkk., 2017).

Biodiesel yang menggunakan katalis enzim lipase dapat terpisahkan dengan produk secara mudah karena perbedaan fasa antara reaktan dengan enzim baik dalam kondisi terimmobilisasi maupun pada kondisi *free enzyme* (tanpa terimmobilisasi) serta mampu mengarahkan reaksi secara spesifik tanpa adanya reaksi samping. Beberapa penelitian mengenai penggunaan lipase pada produksi biodiesel telah banyak dilakukan (Kareem dkk., 2017), (Suharyanto dkk, 2017) dan (Istiningrum dkk., 2018). Sifat yang dimiliki lipase bergantung terhadap substrat dan asal lipase tersebut. Lipase yang dihasilkan dari mikroba yang satu akan memiliki aktivitas optimum yang berbeda dari mikroba yang lainnya. Aktivitas lipase biasanya dipengaruhi oleh faktor pH, suhu, serta waktu.

Kestabilan lipase sangat bergantung pada derajat keasaman (pH), jika kondisi faktor ini jauh dari optimum akan menyebabkan inaktivasi, karena terjadinya kerusakan struktur protein enzim. Kondisi keasaman yang terlalu rendah mengakibatkan ion H^+ akan berikatan dengan NH_2^- membentuk NH_3^+ . Proses pengikatan tersebut menyebabkan ikatan hidrogen antara atom nitrogen dengan atom hidrogen terputus, sehingga enzim terdenaturasi. Kondisi pH yang tinggi mengakibatkan ion OH^- berikatan dengan atom hidrogen dan gugus $COOH$ enzim membentuk H_2O . Hal tersebut mengakibatkan rusaknya ikatan antara atom hidrogen dengan nitrogen atau oksigen, sehingga struktur enzim mengalami kerusakan (Ren dkk, 2013).

Faktor suhu juga cukup menentukan kualitas aktivitas enzim lipase sebagai biokatalis. Kenaikan suhu dalam reaksi enzimatik akan meningkatkan laju reaksi, sehingga jumlah produk yang dihasilkan meningkat. Kenaikan suhu pada batas maksimum akan menyebabkan enzim terdenaturasi. Sebagai biokatalis enzim pada umumnya mempunyai aktivitas optimum pada suhu 30 - 40°C dan mulai terdenaturasi di atas suhu 45°C. Seperti yang telah dijelaskan pada teori sebelumnya, kekurangan katalis ini adalah harganya yang relatif mahal dan sulitnya merecovery terutama pada media cair.

2.5. Karbon Aktif

Karbon aktif merupakan senyawa amorf yang dihasilkan dari bahan-bahan yang mengandung karbon atau arang yang diperlukan secara khusus untuk mendapatkan daya adsorpsi yang tinggi. Karbon aktif dapat mengadsorpsi gas dan senyawa-senyawa kimia tertentu atau sifat adsorpsinya selektif, tergantung pada besar atau volume pori-pori dan luas permukaan. Daya serap karbon aktif sangat besar, yaitu 25-100% terhadap berat karbon aktif. Karbon aktif dapat dibuat dari semua bahan yang mengandung karbon baik berasal dari tumbuh-tumbuhan, binatang ataupun bahan tumbang. Bahan-bahan tersebut antara lain berbagai jenis kayu, serbuk gergaji, sekam padi, tempurung kelapa, tulang/cangkang binatang, batubara dan lain-lain.

Bahan karbon yang telah sering digunakan sebagai penyangga katalis. Karbon aktif telah sering digunakan pada beberapa proses katalitik heterogen. Karbon aktif memiliki sifat yang baik sebagai penyangga karena bersifat inert, permukaan yang dapat dimodifikasi dan memiliki pori yang sangat besar (Budiono., 2016).

2.6. Reaksi Esterifikasi

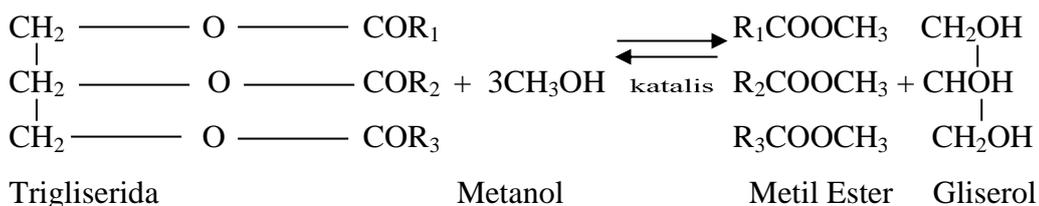
Esterifikasi adalah proses yang mereaksikan antara metanol dengan asam lemak bebas (FFA) yang terkandung dalam minyak nabati membentuk metil ester dan air menggunakan katalis asam. Katalis asam yang sering digunakan adalah asam kuat seperti asam sulfat (H_2SO_4) dan asam klorida (HCl). Reaksi esterifikasi tidak hanya mengkonversi asam lemak bebas menjadi metil ester tetapi juga trigliserida menjadi metil ester walaupun dengan kecepatan yang lebih rendah dibandingkan dengan katalis basa (Hikmah dkk,2016). Faktor yang mempengaruhi reaksi esterifikasi adalah jumlah pereaksi, waktu reaksi, suhu, konsentrasi katalis dan kandungan air pada

minyak. Metil ester hasil reaksi esterifikasi harus bebas air dan sisa katalis sebelum reaksi transesterifikasi (Sudrajat, dkk 2017).

2.7. Reaksi Transesterifikasi

Reaksi transesterifikasi adalah proses yang mereaksikan trigliserida ataupun digliserida dalam minyak nabati atau lemak hewani dengan alkohol rantai pendek seperti methanol ataupun ethanol, pada saat ini sebagian besar produksi biodiesel menggunakan methanol dikarenakan lebih ekonomis menghasilkan Fatty Acids Methyl Esters (FAME) atau biodiesel dan gliserol sebagai produk samping. Katalis yang digunakan secara umum biasanya katalis basa homogeny seperti Natrium Hidroksida (NaOH) atau Kalium Hidroksida (KOH) (Antonius dkk,2013). Reaksi transesterifikasi sebenarnya berlangsung dalam 3 tahap. Tahap reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut :

Reaksi dasar dari Transesterifikasi diilustrasikan pada Gambar 2.1

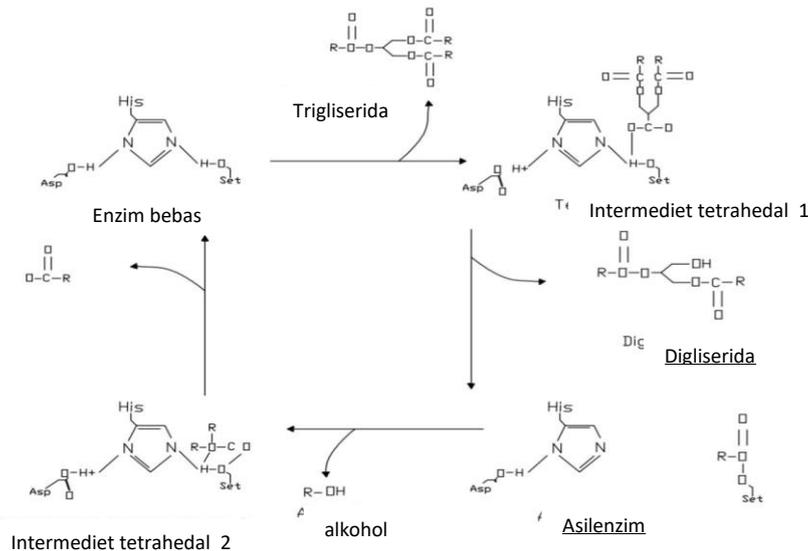


Gambar 2.1 Reaksi dasar dari transesterifikasi

RCOOR adalah fatty acid methyl ester (biodiesel). Produk yang diinginkan dari reaksi Selain merupakan reaksi yang berjalan tiga tahap, reaksi transesterifikasi juga merupakan reaksi reversible (dapat balik) dimana monogliserida dan digliserida terbentuk sebagai intermediate. Reaksi stoikiometris membutuhkan 3 mol alkohol untuk mengkonversi 1 mol trigliserida. Alkohol digunakan secara berlebih untuk meningkatkan yield alkil ester dan untuk memudahkan pemisahan fasanya dari gliserol yang terbentuk (Hikmah dkk,2016). Terdapat beberapa cara agar kesetimbangan reaksi lebih ke arah produk (pembentukan biodiesel), yaitu:

- Menambahkan metanol berlebih ke dalam reaksi
- Memisahkan gliserol
- Menurunkan temperatur reaksi (transesterifikasi merupakan reaksi eksotermis).

Laju reaksi transesterifikasi dan yield biodiesel dipengaruhi oleh beberapa faktor, di antaranya yaitu suhu minyak (sebelum dilakukan proses transesterifikasi), suhu reaksi, rasio mol minyak terhadap alkohol, jenis katalis dan konsentrasinya, intensitas pencampuran, dan kemurnian reaktan. Faktor kinetik lain seperti jenis pengadukan dan jenis reaktor juga mempengaruhi laju reaksi.



Gambar 2.2 Mekanisme reaksi enzim lipase

Lipase (triacylglycerol hydrolases) adalah enzim golongan hidrolase yang mengkatalis proses hidrolisis trigliserida menjadi gliserol dan asam lemak bebas. Mekanisme transesterifikasi yang dikatalisis lipase, 1 residu histidin menarik atom hidrogen dari gugus hidroksil serin membangun anion oksigen. Ini menyerang atom karbonil TAG yang menghasilkan intermediet tetrahedron I. 2 proton histidin ditransfer ke DAG pemisah menghasilkan intermediet enzim asil. 3 Ester serin berinteraksi dengan molekul alkohol, pertama atom nitrogen histidin menarik atom hidrogen.

2.8. Biodiesel

Biodiesel merupakan bahan bakar yang terdiri dari campuran mono-alkyl ester dari rantai panjang asam lemak, yang dipakai sebagai alternatif bahan bakar dari mesin diesel dan terbuat dari sumber terbarui seperti minyak sayur atau lemak hewan. Biodiesel dibuat melalui suatu proses kimia yaitu disebut Transesterifikasi, Esterifikasi, ataupun Esterifikasi-Transesterifikasi. Pada

dasarnya biodiesel dipilih karena memiliki sifat yang biodegradable, nontoxic dan rendah emisi (Fatih dkk, 2014). Biodiesel mempunyai rantai karbon berkisar antara 12 hingga 20 serta mengandung oksigen. Hal itulah yang membedakannya dengan petroleum diesel (solar) yang komponen utamanya adalah hidrokarbon. Dengan adanya oksigen, flash point biodiesel menjadi lebih tinggi dibandingkan solar, sehingga lebih sulit terbakar. Standard an mutu (spesifikasi) yang ditetapkan oleh **SNI 04-7182-2006** mengenai karakteristik dari biodiesel (B100) disajikan pada Tabel berikut :

Tabel 2.5 Standar Biodiesel (B100) Berdasarkan SNI 04-7182- 2006

Parameter	SNI 04- 7182-2006	Metode Uji
Massa Jenis pada 40oC (g/cm ³)	0,85 – 0,89	ASTM D1298
Viskositas Kinematik pada 40oC (cSt)	2,3 – 6,0	ASTM D 445
Angka Setana	Min. 51	ASTM D 613
Titik Nyala (oC)	Min. 100	ASTM D 93
Titik Kabut (oC)	Max. 18	ASTM D 2500
Korosi lempeng tembaga (3 jam pada 50 0C)	Max. no.3	ASTM D 130
Residu karbon (%-m) - dalam sampel asli, atau - dalam 10% ampas destilasi	Max. 0,05 Max. 0,03	ASTM D 4530
Kadar Air dan sedimen (% volume)	Max. 0,05	ASTM D 2709
Temperatur distilasi 90 0C (0C)	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 ASTM D-1266
Fosfor (ppm-m atau mg/kg)	Max. 10	AQCS Ca 12- 55
Angka Asam (mg KOH/g)	Max. 0,8	AQCS Ca 12- 55
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)	Max. 0,96,5	Dihitung *)
Bilangan Iodin (gI ₂ /100 g)	Max. 115	AQCS Cd 1-25
Uji Halphen	Negatif	AQCS Cd 1-25

Dari tabel diatas, dapat diketahui karakteristik dari biodiesel yang diharapkan sehingga dalam pembuatan biodiesel dengan bahan baku minyak nabati, standar yang ditetapkan SNI harus dipenuhi. Analisa karakteristik biodiesel yang dilakukan dalam penelitian ini yang dibandingkan dengan biodiesel SNI meliputi : Densitas, dan Viskositas kinemtaik.

