

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Tanaman Nyamplung (*Calophyllum Inophyllum L*)

Tanaman nyamplung memiliki nama latin yaitu *Calophyllum inophyllum Linn.* Tanaman ini termasuk dalam *famili Guttiferae*. Tanaman buah nyamplung memiliki karakteristik pohon dengan ketinggian mencapai 25 – 35 meter yang memiliki panjang cabang sampai 21 meter dan diameter batang dapat mencapai sekitar 150 cm, batang pohon berditi tegak dan berbentuk lurus dengan percabangan mendatar serta tidak berbanir. Tanaman nyamplung menghasilkan buah yang berbentuk bulat dengan diameter 2,5 – 3,5 cm.. Buah nyamplung yang masih muda berwarna hijau, sedangkan buah yang sudah tua berwarna kekuningan atau seperti kayu jika sudah dipetik dan dibiarkan lama.

Tanaman nyamplung berbuah sepanjang tahun dan tersebar cukup luas di indonesia. Tanaman Nyamplung tumbuh di area dengan curah hujan 1000-5000 mm pertahun pada ketinggian 0-200 m diatas permukaan laut. Rata – rata setiap pohon nyamplung dapat menghasilkan biji kurang lebih sebanyak 250 kg. Tanaman nyamplung sangat potensial bila digunakan sebagai bahan baku pembuatan biodiesel dikarenakan tanaman ini memiliki kadar minyak yang tinggi pada biji (40-73% (w/w)), minyak yang dapat dihasilkan sebesar 4680 kg/ha serta merupakan *non-edibble oil* sehingga tidak bersaing dengan kebutuhan pangan (Atabani dkk.,2011).

Klasifikasi botani tanaman nyamplung adalah sebagai berikut :

Kingdom : *Plantae* (Tumbuhan)
Divisi : *Magnoliophyta* (Tumbuhan berbunga)
Kelas : *Dicotylodenae*
Ordo : *Guttiferales*
Famili : *Guttiferae*
Genus : *Calophyllum*
Spesies : *Calophyllum inophyllum L*

2.2 Minyak Biji Nyamplung

Minyak nyamplung atau *tamanu oil* 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. Berikut ini merupakan komposisi *Tamanu oil*:

Tabel 2. 1 Kandungan Tamanu Oil (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 g Minyak
Bilangan Asam	64.141 mg-KOH/g Minyak
Bilangan Penyabunan	153.293 mgKOH/g Minyak
Densitas	0.822 g/ml
Inti Buah	38,66%
Selulosa	-
Viskositas	0,35 cSt

Tabel 2. 3 Komposisi Asam Lemak Penyusun Minyak Biji Nyamplung

Asam Lemak	Kategori	Nilai (%) Crane
Asam Miristat	Asam Lemak Jenuh	<0,1
Asam Palmintat	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
Asam Linolenat	Asam Lemak Tak Jenuh	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	Asam Lemak Jenuh	0,2
Asam Nervonic	Asam Lemak Tak Jenu	<0,1

(Crane dan Sylvie, 2017)

Minyak nyamplung mempunyai keunggulan kompetitif di masa 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. 4 Perbandingan Biodiesel dar Berbagai Bahan Baku

Bahan baku	Katalis	% Konversi	Referensi
Tamanu Oil (Calophyllum Inophyllum)	Enzim Lipase	83,40 %	Muderawan dan Daiwataningsih, 2016
Palm Oil	Enzim Lipase	95%	Kareem dkk.,2017
Minyak Biji Karet	Enzim Lipase	67,40%	Arifan dkk.,2018
Minyak Biji Carica	Enzim Lipase	65,86%	Istianingrum dkk.,2018
POME	Enzim Lipase	81,87%	Suharyanto dkk.,2017
Minyak Jelantah	Enzim Lipase Amobil	96%	Chourasia dkk.,2017

2.3 Metanol

Metanol merupakan bahan bakar yang ramah terhadap lingkungan bila dibandingkan dengan bahan bakar fosil, sehingga metanol akhir-akhir ini mulai diminati serta dikembangkan dalam penggunaannya sebagai solusi energi alternatif. Metanol merupakan bentuk alkohol yang paling sederhana. Metanol juga sering dikenal dengan metil alkohol, *wood alcohol* adalah senyawa dengan rumus kimia CH_3OH . Biasanya methanol digunakan sebagai bahan anti beku, pelarut, bahan bakar, dan bahan additif bagi industri etanol. Metanol memiliki sifat berbentuk cairan yang ringan, mudah menguap, tidak berwarna, dan beracun pada keadaan atmosfer. Salah satu kelemahan metanol sebagai bahan bakar adalah sifat korosi terhadap beberapa logam termasuk aluminium. Penggunaan methanol terbanyak adalah sebagai bahan pembuat bahan kimia lainnya.

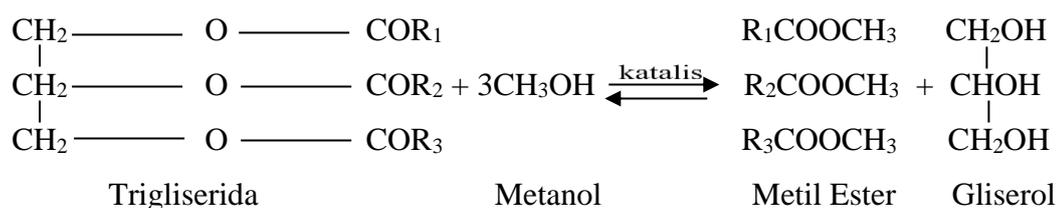
Methanol diharapkan mampu menjadi solusi energi alternatif untuk saat ini. Namun ketersediaan metanol saat ini masih sangat sedikit karena tidak banyak industri yang memproduksi metanol dalam jumlah besar. Karena ketersediaan metanol masih sangat sedikit maka penghematan perlu dilakukan yaitu dengan peningkatan efisiensi pembakaran. Dalam meningkatkan efisiensi pembakaran maka perlu dibuat desain dan bentuk ruang bakar yang tepat agar tidak banyak panas yang terbuang dan konsumsi bahan bakar menjadi lebih efektif.

Sifat fisik Metanol

- Flash point : 52 °F (11 °C)
- Titik Nyala : 867 °F (464 °C)
- Warna : Bening, tidak berwarna
- Keadaan Fisik (fase) : *Liquid*
- Specific gravity : 0,792 g/cm³
- Kelarutan dalam air : - 100 %
- Titik didih : 145,8 °F (64,7 °C)
- Tekanan uap : 97 mmHg
- Densitas uap (udara:1,0) : 1,11

2.4 Transesterifikasi

Reaksi transesterifikasi adalah proses yang mereaksikan trigliserida ataupun digliserida dalam minyak nabati atau lemak hewani dengan alkohol rantai pendek seperti metanol atau etanol (pada saat ini sebagian besar produksi biodiesel menggunakan metanol dikarenakan lebih ekonomis) menghasilkan *Fatty Acids Methyl Esters* (FAME) atau biodiesel dan gliserol sebagai produk samping (Mustadkk., 2017). Berikut reaksi trigliserida:



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 (Musta dkk., 2017).

Reaksi transesterifikasi menggunakan enzim termasuk kedalam reaksi transesterifikasi langsung. Keuntungan dari proses transesterifikasi langsung yaitu produk ester yang dihasilkan dapat langsung diambil tanpa perlu melalui tahap pemurnian terlebih dahulu (Shodiq, 2017).

2.5 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 (Rachmadona 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), (Rachmadona 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)

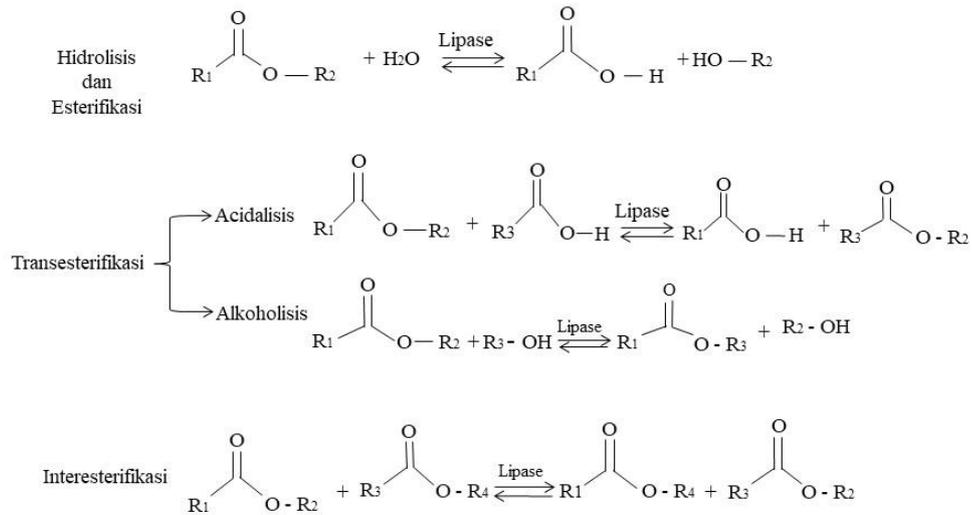
Faktor suhu juga cukup menentukan kualitas aktivitas enzim lipase sebagai biokatalis. Kenaikan suhu dalam reaksi enzimatik akan meningkatkan laju reaksi, sehingga jumlah produk yang dihasilkan meningkat. Kenaikan suhu pada batas maksimum akan menyebabkan enzim terdenaturasi. Sebagai biokatalis enzim pada umumnya mempunyai aktivitas optimum pada suhu $30 - 40^\circ\text{C}$ dan mulai terdenaturasi diatas 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 (Su'i M, dkk.,2015).

Amobilisasi enzim merupakan metode untuk membuat enzim tidak bergerak, sehingga enzim dapat digunakan secara berulang-ulang pada proses biokonversi secara *batch*. Enzim amobil juga dapat digunakan pada biokonversi secara kontinu sampai periode tertentu tergantung stabilitas enzim amobil. Sementara teknik yang dapat diterapkan agar enzim dapat dipergunakan berulang adalah dengan menggunakan teknik amobilisasi enzim. Keuntungan amobilisasi enzim diantaranya dapat digunakan berulang, proses dapat dihentikan secara cepat, enzim dapat diperbaiki. (Kurniawan, 2014).

2.6 Mekanisme Reaksi Enzim Lipase

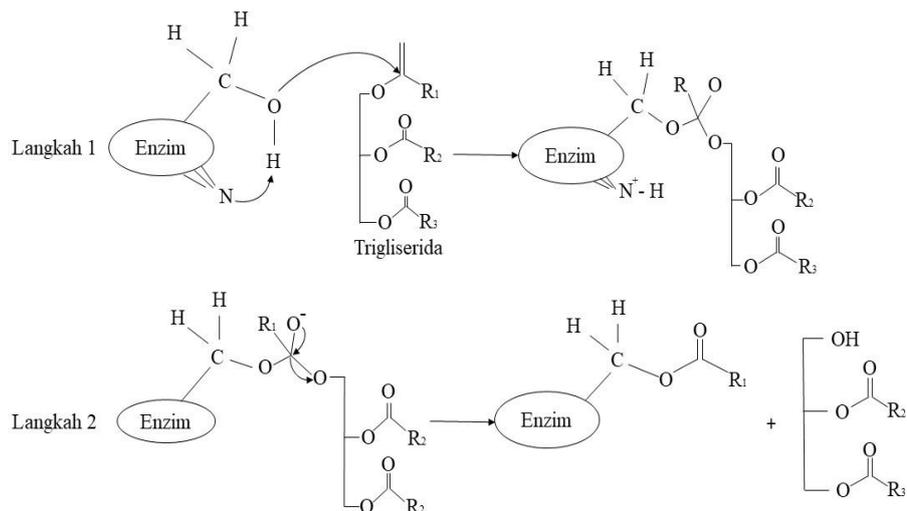
Minat dalam sintesis biodiesel terus meningkat, khususnya dalam hal produksi *biofuel*. Enzim yang aktif untuk reaksi transesterifikasi tipikal saat ini adalah lipase yang diperoleh dari mikroorganisme.

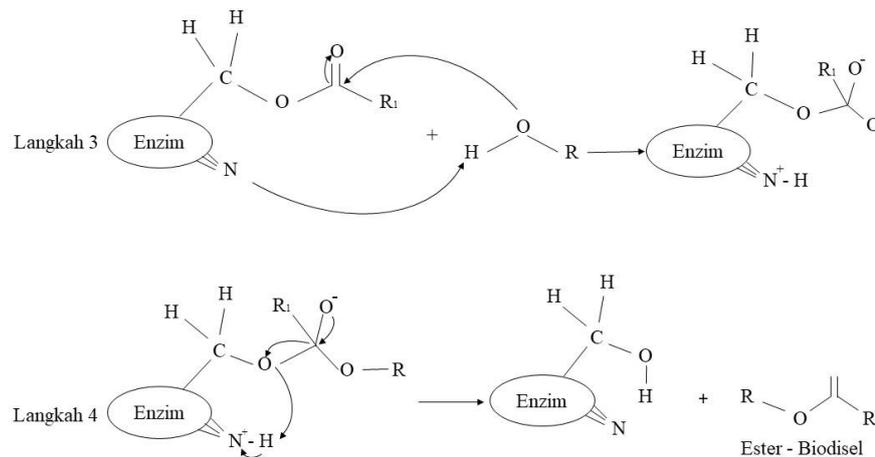
Memang, berbagai lipase telah dipelajari untuk produksi enzimatik. Lipase (triasilgliserol hidrolase, EC 3.1.1.3) bekerja pada antarmuka berair-organik, mengkatalisis hidrolisis ester karboksilat. Gambar 2.1 menunjukkan reaksi utama yang dikatalisis oleh lipase, yaitu hidrolisis, esterifikasi, trans dan interesterifikasi.



Gambar 2. 1 Reaksi organik yang di katalisis oleh lipase (Batista,2013).

Dalam reaksi kation transesterifikasi, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.1, lipase juga mengkatalis esterifikasi asam karboksilat, yang berarti bahwa lipase bertindak secara sinergis sebagai katalis untuk dua proses pada adopsi rasio molar alkohol/air yang sesuai, menghasilkan hasil yang baik. Untuk sampel dengan kandungan minyak yang tinggi





Gambar 2. 2 Mekanisme reaksi untuk reaksi transesterifikasi yang dilakukan dengan katalisis enzimatik (Batista,2013).

Mekanisme reaksi yang diusulkan untuk kation transesterifikasi enzimatik digambarkan pada Gambar 2.2. Reaksi dimulai dengan serangan nukleofilik gugus hidroksil residu asam amino (serin) pada atom karbon gugus karbonil, Menghasilkan kompleks enzim-substrat (langkah 1). Kemudian, atom oksigen gliserol diprotonasi dengan proton yang berasal dari gugus amino enzim. Menghasilkan pemutusan ikatan CO dan pembentukan molekul diasilgliserida dan asil-enzim intermediet (langkah 2). Selanjutnya zat antara enzim asli diserang oleh alkohol, menghasilkan kompleks enzim terasilasi alkohol (langkah 3). Pada langkah terakhir (langkah 4), enzim dilarutkan, dan molekul ester (biodiesel) diproduksi.

2.7 Biodiesel

Biodiesel adalah bahan bakar alternatif yang dihasilkan dari senyawa metil-ester hasil proses esterifikasi/transesterifikasi minyak nabati atau lemak hewani, sehingga biodiesel tidak mengandung bahan bakar minyak bumi tapi dapat dicampur sesuai perbandingan tertentu. Biodiesel mudah digunakan dapat diuraikan secara alami dan tidak beracun (Musta, dkk.,2017).

Biodiesel yang dihasilkan dari *tamanu oil* harus memenuhi Standar Nasional Indonesia (SNI) untuk dapat dipasarkan. Adapun standar nasional biodiesel berdasarkan SNI No. 7182-2015 dapat dilihat pada Tabel 2.3

Tabel 2. 5 Standar Nasional Biodiesel No.7182-2015

Parameter	Satuan	Batas Nilai	Mode Uji
Massa jenis pada 40°C	Kg/m ³	850 – 890	ASTM D 1298
Viskositas kinematik pada 40°C	Mm ² /s (cSt)	2,3-6,0	ASTM D 445
Angka setana	Min	51	ASTM D 613
Titik nyala	°C, Min	100	ASTM 93
Titik kabut	°C, Maks	18	ASTM D 2500
Residu karbon	%-Massa, Maks	0,05	ASTM 2709 874 ASTM D 2709 atau
Air sedimen	%-Volume,Maks	0,05	ASTM D1266
Temperatur distilasi 90%	°C, Maks	360	ASTM D 1160
Abu tersulfatkan	%-Massa, Maks	0,02	ASTM 874
	Ppm – m (mg/kg),		ASTM D 5453 atau
Belerang	Maks	100	ASTM D 1266
Fosfor	(mm/kg), Maks	10	AOCS Ca 12-55
	Mg-KOH/g,		AOCS Cd 3d-63
Angka asam	Maks	0,8	atau ASTM D 664
Gliserol total	%-Massa, Maks	0,024	AOCS Ca 14-56
Kadar ester alkil	%-Massa, Min	96,5	Dihitung*
Angka iodium	%-Massa, Maks	115	AOCS 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, Viskositas, Angka Iodium, Angka Saponifikasi, dan Angka Setana.

