

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Minyak Kelapa Sawit (Minyak Goreng)

Minyak goreng adalah minyak yang berasal dari lemak tumbuhan atau hewan yang dimurnikan dan berbentuk cair dalam suhu kamar dan biasanya digunakan untuk menggoreng bahan makanan (Wikipedia, 2009). Minyak goreng berfungsi sebagai penghantar panas, penambah rasa gurih, dan penambah nilai kalori bahan pangan. Sifat minyak goreng dibagi menjadi sifat fisik dan sifat kimia (S.Ketaren, 2005), yaitu :

1. Sifat Fisik

a. Warna

Terdiri dari 2 golongan, golongan pertama yaitu zat warna alamiah, yaitu secara alamiah terdapat dalam bahan yang mengandung minyak dan ikut terekstrak bersama minyak pada proses ekstraksi. Zat warna tersebut antara lain α dan β karoten (berwarna kuning), *xantofil*, (berwarna kuning kecoklatan), klorofil (berwarna kehijauan) dan *antosyanin* (berwarna kemerahan). Golongan kedua yaitu zat warna dari hasil degradasi zat warna alamiah, yaitu warna gelap disebabkan oleh proses oksidasi terhadap *tokoferol* (vitamin E), warna coklat disebabkan oleh bahan untuk membuat minyak yang telah busuk atau rusak, warna kuning umumnya terjadi pada minyak tidak jenuh.

b. *Odor* dan *flavor*,

Odor dan flavor pada minyak atau lemak selain terdapat secara alami, juga terjadi karena pembentukan asam-asam yang berantai sangat pendek sebagai hasil penguraian dari kerusakan minyak atau lemak, akan tetapi umumnya *odor dan flavor* ini disebabkan oleh komponen bukan minyak, sebagai contoh bau khas dari minyak kelapa sawit dikarenakan terdapatnya *betaionone*, sedangkan bau khas dari minyak kelapa ditimbulkan oleh *nonyl methylketon*.

- c. Kelarutan, minyak tidak larut dalam air kecuali minyak jarak (*castor oil*), dan minyak sedikit larut dalam alkohol, etil eter, karbon disulfide dan pelarut-pelarut *halogen*.
- d. Titik cair dan *polymorphism*, minyak tidak mencair dengan tepat pada suatu nilai temperatur tertentu. *Polymorphism* adalah keadaan dimana terdapat lebih dari satu bentuk kristal.
- e. Titik didih (*boiling point*), titik didih akan semakin meningkat dengan bertambah panjangnya rantai karbon asam lemak tersebut.
- f. Titik lunak (*softening point*), dimaksudkan untuk identifikasi minyak tersebut.
- g. Sliping point, digunakan untuk pengenalan minyak serta pengaruh kehadiran komponen komponennya.
- h. Titik leleh, yaitu temperatur pada saat terjadi tetesan pertama dari minyak atau lemak.
- i. Bobot jenis, biasanya ditentukan pada temperatur 25°C, dan juga perlu dilakukan pengukuran pada temperatur 40°C.
- j. Titik asap, titik nyala dan titik api, dapat dilakukan apabila minyak dipanaskan. Merupakan kriteria mutu yang penting dalam hubungannya dengan minyak yang akan digunakan untuk menggoreng.
- k. Titik kekeruhan (*turbidity point*), ditetapkan dengan cara mendinginkan campuran minyak dengan pelarut lemak.

2. Sifat Kimia

- a. Hidrolisa, dalam reaksi hidrolisa, minyak akan diubah menjadi asam lemak bebas dan gliserol. Reaksi hidrolisa yang dapat menyebabkan kerusakan minyak atau lemak terjadi karena terdapatnya sejumlah air dalam minyak tersebut.
- b. Oksidasi, proses oksidasi berlangsung bila terjadi kontak antara sejumlah oksigen dengan minyak. Terjadinya reaksi oksidasi akan mengakibatkan bau tengik pada minyak dan lemak.

- c. Hidrogenasi, proses hidrogenasi bertujuan untuk menumbuhkan ikatan rangkap dari rantai karbon asam lemak pada minyak.
- d. Esterifikasi, proses esterifikasi bertujuan untuk mengubah asam-asam lemak dari trigliserida dalam bentuk ester. Dengan menggunakan prinsip reaksi ini hidrokarbon rantai pendek dalam asam lemak yang menyebabkan bau tidak enak, dapat ditukar dengan rantai panjang yang bersifat tidak menguap.

Jumlah asam lemak alami yang telah diketahui ada dua puluh jenis asam lemak yang berbeda. Tidak ada satu pun minyak atau lemak tersusun atas satu jenis asam lemak, selalu dalam bentuk campuran dari banyak asam lemak. Proporsi campuran perbedaan asam-asam lemak tersebut menyebabkan lemak dapat berbentuk cair atau padat, bersifat sehat atau membahayakan kesehatan, tahan simpan, atau mudah tengik. Pada Tabel 1 menampilkan komposisi asam lemak dari minyak goreng (minyak sawit).

Tabel 1. Komposisi Asam Lemak Minyak Goreng
(Minyak Kelapa Sawit)

Asam Lemak	Jumlah (%)
Asam Kaprilat	-
Asam Kaproat	-
Asam Miristat	1,1 – 2,5
Asam Palmitat	40 – 46
Asam Stearat	3,6 – 4,7
Asam Oleat	30 – 45
Asam Laurat	-
Asam Linoleat	7 – 11

Sumber: Ketaren, 2005

Sebagian besar lemak dalam makanan (termasuk minyak goreng) berbentuk trigliserida. Jika terurai, trigliserida akan berubah menjadi satu molekul gliserol dan tiga molekul asam lemak bebas. Semakin banyak trigliserida yang terurai semakin banyak asam lemak bebas yang dihasilkan (Morton dan Varela, 1988), pada proses oksidasi lebih lanjut, asam lemak bebas ini akan menyebabkan lemak atau minyak menjadi bau tengik (Ketaren, 1986). Biasanya untuk menghilangkan atau memperlambat oksidasi

yang menyebabkan bau tengik ini, minyak goreng ditambah dengan vitamin A, C, D atau E (Luciana, 2005). Standar mutu minyak goreng dapat dilihat di Tabel 2.

Tabel 2. Standar Mutu Minyak Goreng

No	Kriteria Uji	Persyaratan
1	Bau	Normal
2	Rasa	Normal
3	Warna	Muda Jenuh
4	Cita Rasa	Hambar
5	Kadar Air	Max 0,3 %
6	Asam Lemak Bebas	Max 0,3%
7	Titik Asap	Max 200 ⁰ C
8	Bilangan Iodin	45-51

sumber : SNI 3741 – 1995

Faktor-faktor yang dapat menyebabkan kerusakan pada minyak goreng adalah sebagai berikut:

a. Lamanya Pemanasan

Berdasarkan penelitian terhadap minyak jagung, pada pemanasan 10-12 jam pertama, bilangan iod berkurang dengan kecepatan konstan, sedangkan jumlah oksigen dalam lemak bertambah dan selanjutnya menurun setelah pemanasan 4 jam kedua berikutnya. Kandungan persenyawaan karbonil bertambah dalam minyak selama proses pemanasan, kemudian berkurang sesuai dengan berkurangnya jumlah oksigen.

b. Suhu

Pengaruh suhu terhadap kerusakan minyak telah diselidiki dengan menggunakan minyak jagung yang dipanaskan selama 24 jam pada suhu 120°C 160°C dan 200°C. Minyak dialiri udara pada 150 ml/menit/kilo. Minyak yang dipanaskan pada suhu 160°C dan 200°C menghasilkan bilangan peroksida lebih rendah dibandingkan dengan pemanasan pada suhu 120°C. Hal ini merupakan indikasi bahwa persenyawaan peroksida bersifat tidak stabil terhadap panas. Kenaikan nilai kekentalan dan indek

bias paling besar pada suhu 200°C, karena pada suhu tersebut jumlah senyawa polimer yang terbentuk relatif cukup besar.

c. Kecepatan Aerasi

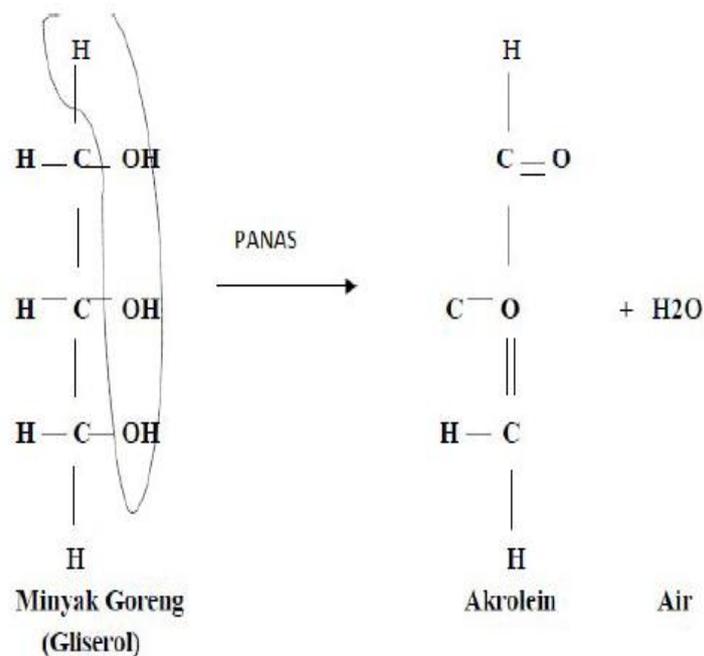
Kecepatan aerasi juga memegang peranan penting dalam menentukan perubahan-perubahan selama oksidasi thermal. Nilai kekentalan naik secara proporsional dengan kecepatan aerasi, sedangkan bilangan iod semakin menurun dengan bertambahnya kecepatan aerasi. Konsentrasi persenyawaan karbonil akan bertambah dengan penurunan kecepatan aerasi. Senyawa karbonil dalam lemak-lemak yang telah dipanaskan dapat berfungsi sebagai pro-oksidan atau sebagai akselerator pada proses oksidasi.

2.1 Minyak Jelantah

Minyak goreng biasa diproduksi dari tanaman kelapa serta bisa juga berasal dari tanaman kelapa sawit (*Elaeis guineensis*), yang termasuk famili palmae. Ada dua macam minyak dari buah kelapa sawit, yaitu minyak yang berasal dari sabut (*mesokarpium*) yang disebut minyak sawit kasar (*crude palm oil*) dan minyak dari daging buah yang disebut ninti sawit (*palm kernel oil*). Minyak jelantah (*waste cooking oil*) merupakan limbah sisa penggorengan dan bila dilihat dari komposisi kimianya, minyak jelantah mengandung senyawa - senyawa kimia yang bersifat merusak. Biodiesel yang terbuat dari minyak jelantah digunakan sebagai pengganti untuk *petroleum-based diesel*, karena biodiesel adalah sumber daya energi yang dapat diperbahurui dan sumber energi yang ramah energi.

Minyak goreng setelah dipakai menggoreng beberapa kali telah menjadi dekomposisi senyawa sehingga kualitasnya menurun tajam. Minyak goreng bekas (jelantah) disebabkan karena minyak mengalami kerusakan selama proses penggorengan dan pemanasan secara berulang-ulang, yang akan mempengaruhi mutu dan nilai gizi dari bahan pangan yang digoreng (Angga, dkk 2012). Pada umumnya, minyak jelantah mengandung senyawa-senyawa antara lain, polimer, aldehida, asam lemak, senyawa aromatik, dan

lakton. Di samping itu, minyak jelantah juga tidak baik untuk kesehatan apabila senyawa polar mencapai 25–27 %. Sebagai 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 (Ketaren,2005). Berikut skema terbentuknya akrolein :



Gambar 1. Skema Terbentuk Akrolein

Sumber : (Ketaren,2005).

Minyak goreng sangat mudah untuk mengalami oksidasi (Ketaren, 2005). Minyak jelantah telah mengalami penguraian molekul-molekul, sehingga titik asapnya turun drastis, dan bila disimpan dapat menyebabkan minyak menjadi berbau tengik. Bau tengik dapat terjadi karena penyimpanan yang salah dalam jangka waktu tertentu menyebabkan pecahnya ikatan trigliserida menjadi gliserol dan FFA (*free fatty acid*) atau asam lemak jenuh. Sifat fisik dan kimia minyak jelantah dapat dilihat pada Tabel 3.

Tabel 3. Sifat Fisik Dan Kimia Minyak Jelantah

Sifat Fisik Minyak Jelantah	Sifat Kimia Minyak Jelantah
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: Anonim, 2015

Keuntungan biodiesel minyak jelantah dibandingkan dengan bahan bakar solar adalah biodiesel mempunyai kadar belerang yang jauh lebih kecil (sangat ramah lingkungan karena kadar belerang kurang dari 15 ppm) dan biodiesel dapat meningkatkan daya pelumasan karena viskositasnya yang lebih tinggi (Shilvia Vera Sinaga, 2013). Karakteristik minyak jelantah setelah proses penyaringan dapat dilihat pada Tabel 4.

Tabel 4. Karakteristik Minyak Jelantah Setelah Proses Penyaringan

Karakteristik	Minyak Jelantah Setelah Penyaringan
Asam lemak bebas (FFA) (%)	4,9
Nilai Peroksida (P.V) (Meq/Kg)	1,8
Komponen gliserida (MG, DG, TG) (%)	73,8
Lain – lain (komponen non-gliserida) (%)	20,0
Waktu Induksi (suhu pada 120°C) (jam)	1,45
Komposisi asam lemak (% berat metil ester)	
C14 : 0, (CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH)*	0,9
C16 : 0, (CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH)*	39,2
C18 : 0, (CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH)*	5,3
C18 : 1, (CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH)*	46,4
C18 : 2, (CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH)*	8,1

Sumber: Kheang et al., (2003)

Catatan : (*Biodiesel atau metil ester dengan rumus bangunnya RCOOCH₃ merupakan senyawa alkil ester, dan mempunyai senyawa karbon rantai lurus jenuh, kecuali C17 yang mempunyai rantai lurus rangkap, Shilvia Vera Sinaga dkk, 2013).

Pemilihan minyak jelantah (*waste cooking oil*) sebagai bahan baku biodiesel dikarenakan beberapa alasan berikut ini: (Rahchimoellah, 2011)

1. Murah

Pada Tabel 5 dapat dilihat perbandingan harga rata-rata bahan baku dalam produksi biodiesel 2007 (US\$/ton).

Tabel 5. Perbandingan Harga Rata-Rata Bahan Baku dalam Produksi Biodiesel 2007 (US\$/ton)

<i>Jenis Feedstock</i>	<i>Price</i>
<i>Crude Palm Oil</i>	703
<i>Rapesses Oil</i>	824
<i>Soybean</i>	771
<i>Waste Cooking Oil</i>	224
<i>Yellow Grease</i>	412

(*Sumber: Demirbas, 2009*)

2. Jumlah Penghasil Minyak Jelantah

Minyak jelantah memiliki potensi yang cukup besar untuk diolah menjadi minyak biodiesel mengingat konsumsi minyak goreng yang sangat tinggi, sehingga sisa minyak yang telah digunakan (minyak jelantah) juga banyak. Pada Tabel 6 menampilkan jumlah penghasil minyak jelantah pada tahun 2007.

Tabel 6. Jumlah Penghasil Minyak Jelantah Tahun 2007

Sektor Penghasil Minyak Jelantah	Jumlah (ton/tahun)
Rumah Tangga	305.050,14
Industri Pengolahan Makanan	2.079.417,56
Restauran & Hotel	1.502.218,93
Total	3.886.686,63

Sumber : Rahchimoellah, 2011

3. Limbah Minyak Jelantah

Minyak jelantah merupakan limbah hasil penggorengan dimana limbah tersebut biasanya dibuang ke saluran begitu saja sehingga akan berdampak terhadap lingkungan.

2.3 Biodiesel

Menurut SNI-04-7182-2006 biodiesel adalah ester alkil (metil, etil, isopropil dan sejenisnya) dari asam-asam lemak. Menurut Tyson K.S (2006) biodiesel adalah bahan bakar pengganti solar yang dibuat dari minyak nabati, minyak bekas hasil penggorengan, atau lemak hewan. Sedangkan untuk pembuatan biodiesel dapat melalui proses transesterifikasi, esterifikasi ataupun, proses esterifikasi-transesterifikasi. Biodiesel merupakan satu nama dari Alkil Ester atau rantai panjang asam lemak yang berasal dari minyak nabati maupun lemak hewan. Menurut Muryanto (2011) bahan baku untuk pembuatan biodiesel dapat berupa minyak nabati, lemak binatang, dan alga. Zat utama penyusun minyak-lemak (nabati-hewani) adalah trigliserida yaitu triester gliserol dengan asam-asam lemak. Menurut Ketaren (1986) Komposisi atau jenis asam lemak dan sifat kimia-fisika tiap jenis minyak berbeda-beda hal ini dikarenakan oleh perbedaan sumber, iklim, keadaan tempat tumbuh, dan pengolahan.

Biodiesel dapat digunakan sebagai bahan bakar pada mesin yang menggunakan Diesel sebagai bahan bakarnya tanpa memerlukan modifikasi mesin. Biodiesel tidak mengandung *Petroleum Diesel* atau Solar. Biodiesel merupakan senyawa Mono Alkyl Ester yang diproduksi melalui reaksi Transesterifikasi antara Trigliserida (minyak nabati seperti Minyak Sawit, Minyak Jarak dan Minyak Biji Karet). Dengan Metanol menjadi Metal Ester dan Gliserol dengan bantuan katalis basa. Biodiesel mempunyai rantai karbon antara 12-20 serta mengandung Oksigen. Adanya Oksigen pada Biodiesel membedakannya pada *Petroleum Diesel* (Solar) yang komponen utamanya hanya dari Hidrokarbon. Jadi komposisi Biodiesel dan Petroleum sangat berbeda. Agar dapat digunakan sebagai bahan bakar pengganti solar, biodiesel harus mempunyai kemiripan sifat fisik dan kimia dengan minyak solar. Salah satu sifat fisik yang penting adalah viskositas. Sebenarnya, minyak lemak nabati sendiri dapat dijadikan bahan bakar, namun, viskositasnya terlalu tinggi sehingga tidak memenuhi persyaratan untuk dijadikan bahan bakar mesin diesel. Untuk

dapat digunakan sebagai bahan bakar pengganti solar, biodiesel harus mempunyai kemiripan sifat fisik dan kimia dengan minyak solar. Salah satu sifat fisik yang penting adalah viskositas. Sebenarnya, minyak lemak nabati sendiri dapat dijadikan bahan bakar, namun viskositasnya terlalu tinggi sehingga tidak memenuhi persyaratan untuk dijadikan bahan bakar mesin diesel. Perbandingan sifat fisik dan kimia biodiesel dengan minyak solar disajikan pada Tabel 7.

Tabel 7. Perbandingan Sifat Fisik dan Kimia Biodiesel dan Minyak Solar

Sifat fisik / kimia	Biodiesel	Solar
Komposisi	Ester Alkil	Hidrokarbon
Densitas, g/ml	0,8624	0,875
Viskositas, cSt	5,55	4,6
Titik kilat, °C	172	98
Angka setana	62,4	53
Energi yang dihasilkan	40,1 MJ/kg	45,3 MJ/kg

Sumber : Hanif, (2009)

Saat membandingkan biodiesel dengan solar, hal yang perlu diperhatikan juga adalah pada tingkat emisi bahan bakar. Biodiesel menghasilkan tingkat emisi hidrokarbon yang lebih kecil, sekitar 30% dibanding dengan solar, emisi CO juga lebih rendah sekitar 18%, emisi *particulate* molecul lebih rendah 17%, sedang untuk emisi NOx lebih tinggi sekitar 10%, sehingga secara keseluruhan, tingkat emisi biodiesel lebih rendah dibandingkan dengan solar, sehingga lebih ramah lingkungan (Firdaus, 2010). Kadar polusi yang ditimbulkan biodiesel lebih rendah dibandingkan solar, dan emisi gas buang lokal lebih aman. Emisi langsung kendaraan diesel dengan bahan bakar biodiesel lebih tidak beracun dibandingkan dengan bahan bakar solar. Efek pengurangan karbon monoksida yang sangat beracun, dan emisi hidrokarbon tak terbakar (unburn hydrocarbon) adalah keuntungan pemakaian biodiesel secara langsung karena membantu pengurangan efek pemanasan global yang sangat berbahaya bagi kehidupan manusia (Encinar et al., 2005). Biodiesel memiliki efek pelumasan yang sangat tinggi, sehingga membuat mesin diesel lebih awet. Biodiesel juga mampu mengurangi ketukan pada mesin sehingga

mesin bekerja lebih mulus, memiliki flash point yang lebih tinggi dibandingkan dengan solar, tidak menimbulkan bau yang berbahaya sehingga lebih mudah dan aman untuk ditangani, tidak mengandung sulfur dan benzene yang mempunyai sifat karsinogen. Perbandingan emisi pembakaran biodiesel dengan minyak solar disajikan pada Tabel 8.

Tabel 8. Perbandingan Emisi Pembakaran Biodiesel dengan Minyak Solar

Senyawa emisi	Biodiesel	Solar
SO ₂ , ppm	0	78
NO, ppm	37	64
NO ₂ , ppm	1	1
CO, ppm	10	40
Partikulat, mg/Nm ³	0,25	5,6
Benzen, mg/Nm ³	0,3	5,01
Toluen, mg/Nm ³	0,57	2,31
Xilen, mg/Nm ³	0,73	1,57
Etil Benzen, mg/Nm ³	0,3	0,73

Sumber: Setyadi dkk., (2007)

Dimana Istilah N dari satuan mg/Nm³ merupakan singkatan dari normal. Normal, dalam hubungan ini, berarti suhu 0 °C dan tekanan 1.013 bar, kondisi dimana 1 mol gas ideal memiliki volume 22.413837 liter. Jadi dari hal tersebut ada hubungannya dengan pengukuran gas buang. Satuan mg/Nm³ itu merupakan pengukuran konsentrasi gas dalam keadaan normal (V = 22.4, P = 1.013, T = 0 °C).

2.4 Reaksi Pembuatan Biodiesel

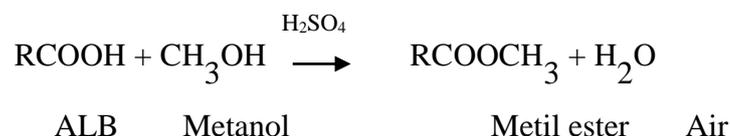
Dalam penentuan proses pembuatan biodiesel kandungan FFA (Kandungan Asam lemak bebas) merupakan faktor penentu jenis proses pembuatan biodiesel yang akan dilakukan apakah dengan menggunakan proses transesterifikasi, esterifikasi atau esterifikasi - transesterifikasi.

2.4.1 Esterifikasi

Menurut SNI-04-7182-2006 biodiesel adalah ester alkil (metil, etil, isopropil dan sejenisnya) dari asam-asam lemak. Menurut Tyson

K.S (2006) biodiesel adalah bahan bakar pengganti solar yang dibuat dari minyak nabati, minyak bekas hasil penggorengan, atau lemak hewan. Sedangkan untuk pembuatan biodiesel dapat melalui proses transesterifikasi, esterifikasi ataupun, proses esterifikasi-transesterifikasi. Biodiesel merupakan satu nama dari Alkil Ester atau rantai panjang asam lemak yang berasal dari minyak nabati maupun lemak hewan. Menurut Muryanto (2011) bahan baku untuk pembuatan biodiesel dapat berupa minyak nabati, lemak binatang, dan alga. Zat utama penyusun minyak-lemak (nabati-hewani) adalah trigliserida yaitu triester gliserol dengan asam-asam lemak. 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. 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 stoikiometrik) dan air produk ikutan reaksi harus disingkirkan dari fasa reaksi, yaitu fasa minyak.

Reaksi esterifikasi tidak hanya mengkonversi asam lemak bebas menjadi metil ester tetapi juga mengubahnya menjadi trigliserida meskipun dengan kecepatan reaksi yang lebih rendah dibandingkan dengan katalis basa (Freedman *et al.*, 1984). Untuk mendorong reaksi dapat mengkonversi sempurna pada suhu rendah (65°C) reaktan metanol.



Reaksi esterifikasi dari asam lemak menjadi metil ester

Esterifikasi biasa dilakukan untuk membuat biodiesel dari minyak berkadar asam lemak bebas tinggi (berangka-asam ≥ 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 diumpankan ke tahap transesterifikasi, air dan bagian terbesar katalis asam yang dikandungnya harus disingkirkan terlebih dahulu. Berikut faktor-faktor yang mempengaruhi reaksi esterifikasi, faktor-faktor tersebut antara lain (Angga Hariska dkk, 2012) :

1. Keadaan pereaksi dan luas permukaan

Pada umumnya, makin kecil partikel pereaksi makin besar permukaan pereaksi yang bersentuhan dalam reaksi, sehingga reaksi makin cepat.

2. Konsentrasi

Makin besar konsentrasi makin cepat laju reaksi meskipun tidak terlalu demikian. Pereaksi yang berbeda, konsentrasinya dapat mempengaruhi laju reaksi tertentu dengan cara yang berbeda.

3. Temperatur

Pada umumnya, jika temperatur dinaikkan laju reaksi bertambah.

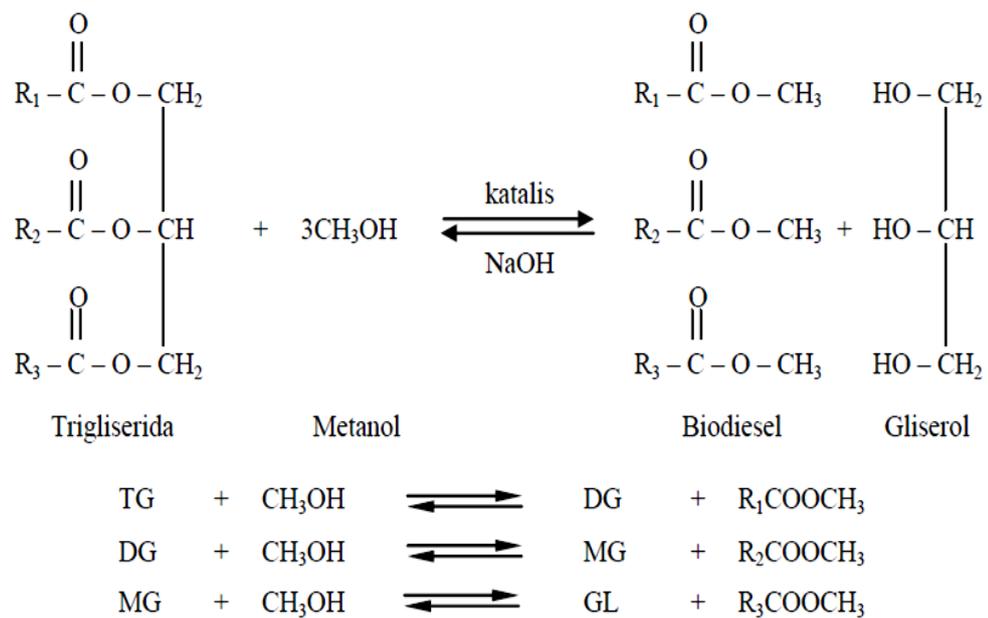
4. Penambahan katalis

Katalis adalah zat yang dapat mempercepat suatu reaksi, tetapi tidak ikut bereaksi. Sebagai contoh, campuran hidrogen dan oksigen kita tambahkan serbuk platina sebagai campuran katalis, maka akan segera reaksi yang sangat eksplosif.

2.4.2 Transesterifikasi

Transesterifikasi biasa disebut dengan alkoholisis adalah tahap konversi dari trigliserida (minyak nabati) menjadi metil ester, melalui reaksi dengan alkohol, dan menghasilkan produk samping yaitu gliserol. Proses transesterifikasi biasanya ditunjukkan untuk membuat biodiesel dengan menggunakan bahan baku yang memiliki kadar FFA rendah yaitu 2%. Tujuan dari proses transesterifikasi ini adalah untuk menurunkan viskositas atau kekentalan minyak sehingga mendekati viskositas dari solar. Hal ini dikarenakan nilai viskositas yang tinggi.

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 stoikiometrik) dan air produk ikutan reaksi harus disingkirkan dari fasa reaksi, yaitu fasa minyak.



Gambar 2. Reaksi Transesterifikasi

Menurut Hambali *et al* (2007) Metode transesterifikasi terdiri dari 4 tahapan :

1. Pencampuran katalis alkali umumnya NaOH atau KOH dengan alkohol biasanya metanol dan etanol pada konsentrasi katalis antara 0,5 – 1 wt% dan dan 10-20 wt % metanol terhadap minyak.
2. Pencampuran alkohol dan katalis dengan minyak pada temperatur 55°C dengan kecepatan pengadukan konstan. Reaksi dilakukan sekitar 30 – 40 menit.
3. Setelah reaksi berhenti pencampuran didiamkan hingga terjadi pemisahan antara metil ester dan gliserol. Metil ester yang dihasilkan pada tahap ini sering disebut sebagai crude biodiesel, karena metil ester yang dihasilkan mengandung zat pengotor seperti sisa metanol, sisa katalis,

gliserol dan sabun.

4. Metil ester yang dihasilkan pada tahap ini dicuci menggunakan air hangat untuk memisahkan zat-zat pengotor dan kemudian dilanjutkan dengan drying untuk menguapkan air yang terkandung didalam biodiesel.

2.5 Faktor – Faktor Yang Mempengaruhi Pembentukan Biodiesel

Reaksi transesterifikasi dipengaruhi oleh faktor internal dan eksternal. Faktor Internal merupakan kondisi yang berasal dari minyak, seperti kandungan air dan asam lemak bebas. Sedangkan faktor eksternal merupakan kondisi yang tidak berasal dari minyak, meliputi kecepatan pengadukan, suhu reaksi, rasio metanol dan jenis katalis. Menurut Hikmah dkk. (2010), faktor - faktor yang yang mempengaruhi hasil perolehan biodiesel dari proses transesterifikasi yaitu :

1. Pengaruh air dan asam lemak bebas

Minyak nabati yang akan ditransesterifikasi harus memiliki angka asam yang lebih kecil dari Banyak peneliti yang menyarankan agar kandungan asam lemak bebas lebih kecil dari 0.5% (<0.5%). Apabila bahan baku memiliki kandungan asam lemak bebas tinggi (> 1%) harus dilakukan perlakuan awal terlebih dahulu. Hal ini dikarenakan katalis basa akan bereaksi dengan asam lemak bebas membentuk sabun dan air (Joelianingsih, Tambunan, H.A., *et al*). Selain itu, semua bahan yang akan digunakan harus bebas dari air, karena katalis basa bersifat higroskopis atau mudah menyerap air. Jika penyerapan air terlalu banyak mengakibatkan katalis tidak bekerja optimal.

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.

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%.

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

Katalis adalah bahan yang ditambahkan ke dalam reaksi dengan tujuan mempercepat jalannya reaksi. Katalis dapat digolongkan menjadi katalis asam, katalis basa dan, katalis enzim.

a. Katalis asam

Beberapa contoh katalis asam adalah asam klorida (HCl) , asam sulfat (H₂SO₄) dan asam fosfat (H₃PO₄). Katalis asam memberikan waktu reaksi yang lebih lama dan kebutuhan metanol yang lebih banyak (20 : 1). Katalis asam biasanya digunakan dalam proses esterifikasi asam lemak bebas atau sabun menjadi ester, dan digunakan dalam perlakuan awal untuk bahan baku dengan asam lemak bebas (FFA) tinggi.

b. Katalis basa

Jenis-jenis katalis basa yang dapat digunakan antara lain Natrium hidroksida (NaOH), kalium hidroksida (KOH) dan narium metoksida. KOH lebih mahal tetapi dapat dinetralkan dengan asam fosfat hingga membentuk pupuk K₃PO₄. Reaksi transesterifikasi akan menghasilkan konversi yang maksimum dengan jumlah katalis 0,5-1,5%(w/w) minyak nabati.

5. Pengaruh Kecepatan Pengadukan

Kecepatan pengadukan pada proses reaksi berkaitan dengan kehomogenan campuran reaksi agar reaksi berlangsung sempurna. Semakin tinggi kecepatan pengadukan maka semakin cepat terjadinya reaksi. Kecepatan pengadukan optimum untuk proses transesterifikasi CPO adalah 150 rpm (Choo 2004), berbeda dengan Sahirman (2009) menyatakan bahwa kecepatan pengadukan optimum dari proses transesterifikasi adalah 300 rpm.

Pada proses konvensional kecepatan pengadukan di atas 400 rpm tidak memberikan pengaruh yang signifikan terhadap hasil transesterifikasi. Berdasarkan hasil penelitian Nouredini dan Zhu (1997) menunjukkan bahwa terdapat perbedaan yang signifikan terhadap *yield* yang dihasilkan pada kecepatan pengadukan 150-300 rpm akan tetapi antara 300 dan 600 rpm perbedaannya hanya sedikit. Hal ini menunjukkan bahwa kecepatan pengadukan akan berpengaruh pada hasil proses transesterifikasi, akan tetapi setelah terjadi kesetimbangan tidak akan berpengaruh nyata.

6. Pengaruh Suhu

Suhu reaksi berkaitan dengan panas yang dibutuhkan untuk mencapai energi aktivasi. Semakin tinggi suhu, maka semakin banyak energi yang digunakan reaktan untuk saling bertumbukan dalam mencapai energi aktivasi. Reaksi transesterifikasi dapat dilakukan pada suhu 35-65⁰C (titik didih metanol sekitar 65⁰C).

Semakin tinggi suhu, konversi yang diperoleh akan semakin tinggi untuk waktu yang lebih singkat. Banyak peneliti merekomendasikan suhu optimum untuk reaksi transesterifikasi adalah 60⁰C (Sahirman 2009). Reaksi transesterifikasi dapat dilakukan pada suhu 30-65⁰C (titik didih metanol sekitar 65⁰C).

7. Pengaruh kondisi minyak (kasar dan murni)

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 (*degumming*) dan disaring.

2.6 Standar Mutu Biodiesel

Standar mutu biodiesel di Indonesia sudah dibakukan dalam SNI-04-7182-2006, yang telah disahkan dan diterbitkan oleh Badan Standarisasi Nasional (BSN) tanggal 22 Februari 2006 (Soerawidjaja, UGM 2006). Tabel 9 menyajikan persyaratan kualitas biodiesel yang diinginkan.

Tabel 9. Persyaratan Kualitas Biodiesel menurut SNI-04-7182-2006

No.	Parameter	Satuan	Nilai	Metode Uji
1	Massa jenis pada 40 °C	Kg/m ³	850-890	ASTM D 1298
2	Viskositas kinematik 40 °C	Mm ² /s (cst)	2,3-60	ASTM D 445
3	Angka <i>cetane</i>		Min 51	ASTM D 613
4	Titik nyala	°C	Min 100	ASTM D 92-90
5	Titik kabut	°C	Maks 18	ASTM D 2500
6	Korosi lempeng tembaga (3 jam pada 50 °C)		Maks no 3	ASTM D 130
7	Residu Karbon Dalam contoh asli Dalam 10% ampas Distilasi		Maks 0,05 Maks 0,30	ASTM D 4530 ASTM D 2709 / ASTM D 1796
8	Air dan sediment	% vol	Maks 0,5	-
9	Temperature Distilasi 90%	°C	Maks 360	ASTM D 1160
10	Abu tersulfatkan	% massa	Maks 0,02	ASTM D 874
11	Belerang	Ppm-m (mg/kg)	Maks 100	ASTM D 5453 / ASTM D 1266
12	Fosfor	Ppm-m (mg/kg)	Maks 10	AOCS Ca 12-55
13	Angka asam	Mg-KOH/g	Maks 0,8	AOCS Cd 3d-36 / ASTM D 664
14	Gliserol bebas	% massa	Maks 0,02	AOCS Ca 14-56 / ASTM D 6584
15	Gliserol total	% massa	Maks 0,24	AOCS Ca 14-56 / ASTM D 6584
16	Kadar Ester Alkyl	% massa	Maks 96,5	Dihitung*
17	Angka Iodium	% massa (9g- I ₂ /100)	Maks 115	AOCS Cd 1-25
18	Uji Helphen		Negatif	AOCS Cb 1-25

(Sumber: Persyaratan kualitas biodiesel, Soerawidjaja, 2006)

$$\text{Catatan : (*Kadar Ester (\%-massa))} = \frac{100 (As - Aa - 4,57 Gttl)}{As})$$

Dengan :

- As adalah angka penyabunan yang ditentukan dengan metode AOCS Cd 3-25, mg KOH/g biodiesel

- Aa adalah angka asam yang ditentukan dengan metode AOCS Cd 3d-63 / ASTM D 664, mg KOH/g biodiesel
- Gttl adalah kadar gliserol total dalam biodiesel yang ditentukan dengan metode AOCS Ca 14-56, % massa

Parameter yang menunjukkan keberhasilan pembuatan biodiesel dapat dilihat dari kandungan gliserol total dan gliserol bebas (maksimal 0,24%-b dan 0,02%-b) serta angka asam (maksimal 0,8) dari biodiesel hasil produksi. Terpenuhinya semua persyaratan SNI-04-7182-2006 oleh suatu biodiesel menunjukkan bahwa biodiesel tersebut tidak hanya telah dibuat dari bahan mentah yang baik, melainkan juga dengan tata cara pemrosesan serta pengolahan yang baik pula.

2.7 Karakteristik Bahan Bakar

Beberapa karakteristik bahan bakar (Armand Rannaldi, FT UI 2009) sebagai berikut ;

1. Stabilitas Oksidasi

Oksidasi adalah suatu proses yang dapat berlangsung bila terjadi kontak antara sejumlah oksigen dengan minyak atau lemak. Cara termudah untuk mengetahui bahwa telah terjadi reaksi oksidasi pada minyak atau lemak adalah dengan adanya bau tengik/*rancid* pada minyak atau lemak. Oksidasi biasanya dimulai dengan pembentukan peroksida dan hidroperoksida. Tingkat selanjutnya ialah terurainya asam-asam lemak disertai dengan konversi hidroperoksida menjadi aldehid dan keton serta asam-asam bebas. *Rancidity* terbentuk oleh aldehid bukan oleh peroksida. Jadi kenaikan *peroxide value* (PV) hanya sebagai indikator dan peringatan minyak akan berbau tengik.

Asam lemak pada umumnya bersifat semakin reaktif terhadap oksigen dengan bertambahnya jumlah ikatan rangkap pada rantai molekul. Sebagai contoh asam linoleat lebih mudah daripada asam oleat pada kondisi yang sama. Di samping itu variasi stabilitas asam lemak terhadap oksidasi dipengaruhi juga oleh sumber asam lemak. Dibandingkan dengan minyak bumi, biodiesel mempunyai stabilitas oksidasi lebih rendah. Sebagai bahan bakar otomotif, biodiesel harus memenuhi standar EN 14214 tentang stabilitas oksidasi.

Kerusakan minyak dan lemak karena oksidasi diklasifikasikan menjadi dua, yaitu :

a. *Auto-oxidation*

Terjadi apabila lemak dan minyak terpapar udara pada temperatur ruang, dan proses oksidasi terjadi secara perlahan-lahan sehingga peroksida akan terakumulasi di dalam minyak dan lemak.

b. *Thermal oxidation*

Thermal oxidation adalah suatu fenomena dimana laju reaksi oksidasi meningkat pada lemak dan minyak karena temperatur yang tinggi. Produknya selain hidrogen peroksida juga berupa komponen karbonil seperti aldehid atau polimer sehingga kekentalannya meningkat. Stabilitas oksidasi merupakan parameter yang penting karena sangat berpengaruh terhadap operasional mesin, baik jangka pendek maupun jangka panjang.

Kualitas biodiesel dengan standar stabilitas oksidasi EN 14112 adalah biodiesel yang diuji harus memiliki stabilitas oksidasi minimal 6 jam. Penggunaan biodiesel yang tidak memenuhi standar oksidasi, dalam jangka panjang akan merusak elemen mesin, seperti *injector*, tangki bahan bakar dan pada mesin.

2. Berat spesifik (*specific gravity*)

Adalah berat dari suatu fluida dengan volume tertentu dibandingkan dengan berat air pada volume yang sama yang diukur pada temperatur yang sama.

3. Kekentalan (*viscosity*)

Viskositas atau kekentalan adalah ukuran ketahanan dari suatu fluida untuk mengalir. Viskositas menjadi parameter penting pada bahan bakar karena mempengaruhi proses atomisasi bahan bakar pada saat injeksi, rugi-rugi aliran pada saluran bahan bakar pada komponen pompa injeksi bahan bakar. Dalam produk biodiesel yang dihasilkan yang menunjukkan angka viskositas tinggi disebabkan karena adanya gliserol terdapat pada produk biodiesel.

4. Angka setana (*Cetane number*)

Angka setana adalah kualitas penyalaan dari bahan bakar. Semakin tinggi angka setana semakin mudah bahan bakar menyala. Angka setana berkisar 0-100.

5. Suhu didih (*boiling temperature*)

Suhu didih adalah suhu dimana bahan bakar tersebut mulai mendidih. *Boiling temperature* pada bahan bakar tidak berupa titik, tetapi berupa kurva dimana harganya bergantung kepada % uap bahan bakar.

6. Temperatur penyalaan (*ignition temperature*) : Temperatur penyalaan adalah suhu minimum yang menyebabkan terbakar sendiri (*self ignition*) pada bahan bakar tanpa adanya sumber percikan api dari luar.

7. Titik nyala (*flash point*)

Titik nyala adalah suhu minimum yang menyebabkan bahan bakar pada bejana terbuka mulai menguap membentuk campuran dengan udara yang mudah terbakar (*inflammable mixture*) dapat terbakar karena adanya percikan api.

8. Kualitas penyalaan (*ignition quality*)

Kualitas penyalaan dari bahan bakar mesin diesel dinyatakan oleh angka setana (*cetane number*). Semakin tinggi angka setana semakin mudah bahan bakar menyala, sehingga waktu tunda (*delay period*) dari bahan bakar tersebut semakin kecil.

9. Titik tuang (*pour point*)

Titik tuang adalah suhu tertentu dimana bahan bakar masih dapat dialirkan. Semakin tinggi titik tuang maka semakin sulit bahan bakar tersebut dialirkan. Sifat ini penting pada daerah yang bersuhu rendah.

10. Kemudahan menguap (*volatility*)

Kemudahan untuk menguap adalah ukuran secara tidak langsung dari titik nyala. Kemudahan bahan bakar untuk menguap sangat penting pada saat mesin dinyalakan pada kondisi dingin (*cold start*), kondisi panas (*hot start*), terhambatnya saluran bahan bakar karena uap bahan bakar (*vapour lock*),

kehilangan bahan bakar akibat penguapan di tangki bahan bakar (*evaporation loss*).

11. Kandungan belerang (*sulfur content*)

Kandungan belerang pada bahan bakar merupakan hal yang merugikan karena dapat mempercepat keausan cincin torak dan silinder. Sulfur dapat bereaksi dengan oksigen dari udara dan *hydrogen* dari bahan bakar sehingga membentuk senyawa asam yang bersifat korosif.

12. Kandungan air (*water content*)

Air yang terkandung pada bahan bakar dapat menyebabkan oksidasi pada tangki bahan bakar. Oksidasi ini juga dapat terjadi pada plunyer dan injector.

2.7.1 Karakteristik Biodiesel

Bilangan *setana* yang baik dari minyak diesel lebih besar 30 dengan volatilitas tidak terlalu tinggi supaya pembakaran yang terjadi didalamnya lebih sempurna. Minyak diesel dikehendaki memiliki kekentalan yang relatif rendah agar mudah mengalir melalui pompa injeksi. Untuk keselamatan selama penanganan dan penyimpanan, titik nyala harus cukup tinggi agar terhindar dari bahaya kebakaran pada suhu kamar. Kadar belerang dapat menyebabkan terjadinya keausan pada dinding silinder. Beberapa karakteristik dari biodiesel adalah sebagai berikut : (Departemen Teknologi Petanian, USU 2005)

1. Kandungan sulfur kurang dari 15 ppm.
2. Bebas aromatic.
3. Angka *cetane* yang tinggi (lebih dari 50).
4. Bisa terdegradasi secara alami.
5. Tidak bersifat karsinogen.
6. Flash point yang tinggi (lebih dari 127 °C).
7. Nilai kalor max. 8% lebih rendah dari solar (*Calorific Value* solar :10803 cal/gr)
8. Diperlukan pemanasan pada tangki penyimpanan bio-diesel pada musim dingin.

Berdasarkan hasil penelitian yang Enweremadu dan Rutto pada Tabel 10 ditampilkan perbandingan karakteristik biodiesel dari minyak segar, biodiesel dari minyak jelantah (WCO) dan minyak diesel dengan menggunakan katalis homogen.

Tabel 10. Karakteristik Biodiesel dari Minyak Segar, Minyak Jelantah (WCO) dan Minyak Diesel

Karakteristik	Biodiesel dari Minyak Segar	Biodiesel dari WCO	Minyak Diesel (Fosil)
Densitas pada 40 ⁰ C (kg/m ³)	870,6	876,08	807,3
SPGR pada suhu 15,5 ⁰ C	0,887	0,893	0,825
Suhu destilasi			
10% Produk	324	343	165
50% Produk	335	345	265
90% Produk	159	320	345
Flash Point (⁰ C)	165	160	53
Fire Point	165	164	58
Viskositas			
Kinematik pada 40 ⁰ C (mm/s ²)	2,701	3,658	1,81
Nilai Kalor (kJ/kg)	40120,78	39767,23	42347,94
API Gravity	27,83	26,87	39,51
Indek Cetan	50,025	50,54	56,21
Anilin Point	-	-	77,5

Sumber: Enweremadu dan Rutto, 2010

2.8 Manfaat dan Keunggulan Biodiesel

2.8.1 Manfaat Biodiesel

Beberapa manfaat biodiesel diantaranya adalah :

1. Mengurangi emisi dari mesin.
2. Mempunyai rasio keseimbangan energi yang baik (Minimum 1 – 2,5).
3. Energi lebih rendah 10 – 12% dari bahan bakar diesel minyak bumi, 37 – 38 Mj/Kg. (Menimbulkan peningkatan efisiensi pembakaran biodiesel sebesar 5 – 7%, juga menghasilkan penurunan torsi 5% dan efisiensi bahan bakar).

4. Bahan bakar alternatif pengganti minyak bumi.
5. Produk yang dihasilkan tidak mencemari lingkungan.
6. Jika 0,4 – 5% dicampur dengan bahan bakar diesel minyak bumi otomatis akan meningkatkan daya lumas bahan bakar.
7. Titik nyala tinggi 100 – 150°C (Meletup tidak spontan atau menyala dalam keadaan normal). (Departemen Teknologi Petanian, USU 2005)

2.8.2. Keunggulan Biodiesel

1. Angka *Cetane* tinggi (>50), yakni angka yang menunjukkan ukuran baik tidaknya kualitas Solar berdasarkan sifat kecepatan bakar dalam ruang bakar mesin. Semakin tinggi bilangan *Cetane*, semakin cepat pembakaran semakin baik efisiensi termodinamisnya.
2. Titik kilat tinggi, yakni temperatur terendah yang dapat menyebabkan uap Biodiesel menyala, sehingga Biodiesel lebih aman dari bahaya kebakaran pada saat disimpan maupun pada saat didistribusikan dari pada solar.
3. Tidak mengandung sulfur dan *benzene* yang mempunyai sifat *karsinogen*, serta dapat diuraikan secara alami.
4. Menambah pelumasan mesin yang lebih baik daripada solar sehingga akan memperpanjang umur pemakaian mesin.
5. Dapat dengan mudah dicampur dengan solar biasa dalam berbagai komposisi dan tidak memerlukan modifikasi mesin apapun.
6. Mengurangi asap hitam dari gas asap buang mesin diesel secara signifikan walaupun penambahan hanya 5% - 10% volume biodiesel kedalam solar.

2.8.3 Konsumsi Energi

Reaksi-reaksi kimia dan reaksi organik banyak yang dapat berlangsung apabila mendapatkan energi dari luar. Seringkali energi yang ditambahkan adalah energi panas. Reaksi-reaksi organik umumnya berlangsung lambat, seperti pembuatan biodiesel dari minyak nabati dengan pengaduk mekanis berlangsung beberapa jam, dan hasil yang diperoleh memerlukan pemisahan juga relatif lama. Esterifikasi dan transesterifikasi

minyak nabati umumnya menggunakan pindah panas dari sumber panas secara konvensional seperti *heat exchanger* atau pemanasan langsung dari heater. Metode pemanasan ini mengkonsumsi energi untuk proses pemanasan ketika reaksi berlangsung.

Kebutuhan energi aktual merupakan banyaknya energi listrik yang dikonsumsi selama proses reaksi berlangsung antara FFA dan metanol. Besarnya energi yang dibutuhkan terukur dengan daya heater yang dihasilkan dengan satuan Watt dan waktu dalam detik. Besarnya konsumsi energi aktual adalah sebagai berikut

$$Q_a = P \times t \dots\dots\dots (\text{Sumber : Jurnal Rekayasa Mesin, 2011. Vol 2, No.1, Hal : 39-45})$$

Dimana :

Q_a = Jumlah kalor actual (Joule)

P = Daya Heater (Watt)

t = waktu (detik)