

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Biodiesel

Biodiesel merupakan bahan bakar alternatif untuk mesin diesel yang diproduksi dengan reaksi transesterifikasi dan esterifikasi minyak nabati atau lemak hewani dengan alkohol rantai pendek seperti metanol. Reaksinya membutuhkan katalis yang umumnya merupakan basa kuat, sehingga akan memproduksi senyawa kimia baru yang disebut metil ester (Van Gerpen, 2005).



Gambar 1. Biodiesel

Kelebihan biodiesel dibandingkan dengan petrodiesel antara lain: (1) Biodiesel berasal dari sumber daya alam yang dapat diperbaharui; (2) Biodiesel memiliki kandungan aromatik dan sulfur yang rendah (Ma & Hanna, 1999); (3) Biodiesel memiliki cetane number yang tinggi (Zhang et al., 2003).

Karena bahan bakunya berasal dari minyak tumbuhan atau lemak hewan, biodiesel digolongkan sebagai bahan bakar yang dapat diperbarui (Knothe 2005). Komponen karbon dalam minyak atau lemak berasal dari karbon dioksida di udara, sehingga biodiesel dianggap tidak menyumbang pemanasan global sebanyak bahan bakar fosil. Mesin diesel yang beroperasi dengan menggunakan biodiesel menghasilkan emisi karbon monoksida, hidrokarbon yang tidak terbakar, partikulat, dan udara beracun yang lebih rendah dibandingkan dengan mesin diesel yang menggunakan bahan bakar petroleum (Gerpen 2004).

Tabel 1. Karakteristik Biodiesel dan Petrodiesel

Parameter Uji	Persyaratan		Satuan min/max	Metode Uji
	Petrodiesel	Biodiesel		
Viskositas kinematik (40°C)	1,3-4,1	1,9-6,0	cst	ASTM 1298
Massa jenis (40°C)	0,82-0,845	0,860-0,900	kg/m ³	ASTM 445
Angka Setane	45	51	min	ASTM 613
Titik Nyala	100	100	°C min	ASTM 93
Titik Kabut	18	18	°C maks	ASTM 2500
Air dan sedimen	0,05	0,05	max % vol	ASTM 2709
Abu sulfat	0,02	0,02	max % mass	ASTM 874
Sulfur	0,05	0,05	max % mass	ASTM 5453
Fosfor	10	10	mg/kg/ max	AOCS Ca 12-55
Angka Asam	0,6	0,6	mg-KOH/gr	AOCS Cd 3d-63
Residu karbon	0,35	0,05	max% vol	ASTM 4530

Sumber : Demirbas : 2009 dan PERTAMINA (SNI 7128 :2012)

Biodiesel penting untuk dikembangkan karena beberapa alasan antara lain:

1. Menyediakan pasar bagi kelebihan produksi minyak tumbuhan dan lemak hewan
2. Biodiesel dapat diperbarui dan siklus karbonnya yang tertutup tidak menyebabkan pemanasan global (Dunn 2005). Analisa siklus kehidupan memperlihatkan bahwa emisi CO₂ secara keseluruhan berkurang sebesar 78% dibandingkan dengan mesin diesel yang menggunakan bahan bakar petroleum.
3. Untuk mengurangi ketergantungan pada bahan bakar fosil
4. Emisi yang keluar dari karbon monoksida, hidrokarbon yang tidak terbakar, dan partikulat dari biodiesel lebih rendah dibandingkan bahan bakar petroleum untuk diesel.
5. Bila ditambahkan ke bahan bakar diesel biasa dengan jumlah sekitar 1-2%, biodiesel ini dapat mengubah bahan bakar dengan kemampuan pelumas yang rendah, seperti modern ultra low sulfur diesel fuel , menjadi bahan bakar yang dapat diterima umum (Gerpen 2004).

Metil ester asam lemak memiliki rumus molekul $C_{n-1}H_{2(n-r)-1}CO-OCH_3$ dengan nilai n yang umum adalah angka genap antara 8 sampai dengan 24 dan nilai r yang umum 0, 1, 2, atau 3. Beberapa metil ester asam lemak yang dikenal adalah :

1. Metil stearat, $C_{17}H_{35}COOCH_3$ [n = 18 ; r = 0]
2. Metil palmitat, $C_{15}H_{31}COOCH_3$ [n = 16 ; r = 0]
3. Metil laurat, $C_{11}H_{23}COOCH_3$ [n = 12 ; r = 0]
4. Metil oleat, $C_{17}H_{33}COOCH_3$ [n = 18 ; r = 1]
5. Metil linoleat, $C_{17}H_{31}COOCH_3$ [n = 18 ; r = 2]
6. Metil linolenat, $C_{17}H_{29}COOCH_3$ [n = 18 ; r = 3]

Kelebihan metil ester asam lemak dibanding asam-asam lemak lainnya :

1. Ester dapat diproduksi pada suhu reaksi yang lebih rendah.
2. Gliserol yang dihasilkan dari metanolisis adalah bebas air.
3. Pemurnian metil ester lebih mudah dibanding dengan lemak lainnya karena titik didihnya lebih rendah.
4. Metil ester dapat diproses dalam peralatan karbon steel dengan biaya lebih rendah daripada asam lemak yang memerlukan peralatan stainless steel.
5. Metil ester asam lemak tak jenuh memiliki bilangan setana yang lebih kecil dibanding metil ester asam lemak jenuh (r = 0). Meningkatnya jumlah ikatan rangkap suatu metil ester asam lemak akan menyebabkan penurunan bilangan setana. Dengan demikian dapat disimpulkan bahwa untuk komponen biodiesel lebih dikehendaki metil ester asam lemak jenuh seperti yang terdapat dalam fraksi stearin minyak sawit.

2.2 Minyak Jelantah

Minyak jelantah adalah minyak yang dihasilkan dari sisa penggorengan, baik dari minyak kelapa maupun minyak sawit. Minyak jelantah dapat menyebabkan minyak berasap atau berbusa pada saat penggorengan,, meninggalkan warna coklat, serta *flavor* yang tidak disukai dari makanan yang digoreng. (Hambali, E 2007).

Minyak goreng yang baik mempunyai sifat tahan panas, stabil pada cahaya matahari, tidak merusak *flavor* hasil gorengan, menghasilkan produk-produk dengan tekstur dan rasa yang bagus, asapnya sedikit setelah digunakan berulang-ulang, serta menghasilkan produk keemasan pada produk (Trubusagrisarana, 2005).



Gambar 2. Minyak Jelantah

Selama proses penggorengan, terjadi perubahan fisik dan kimia, baik pada makanan yang digoreng maupun minyak yang dipakai sebagai media untuk menggoreng, dapat digunakan kembali untuk keperluan kuliner akan tetapi bila ditinjau dari komposisi kimianya, minyak jelantah mengandung senyawa-senyawa yang bersifat karsinogenik yang dapat merusak kesehatan manusia, menimbulkan penyakit kanker, dan akibat selanjutnya dapat mengurangi kecerdasan generasi berikutnya.

Tabel 2. Mutu Minyak Jelantah

Parameter	Mutu
Kadar Air (%)	1,2412
Kadar Kotoran (%)	3,2779
Bilangan Peroksida (mg O ₂ / 100 g)	0,0168
Bilangan Asam	1,0037

Sumber : (La Ode, 2008)

Minyak jelantah jelas sangat tidak baik untuk kesehatan. Seharusnya minyak goreng yang digunakan untuk menggoreng ikan atau makanan yang lainnya tidak boleh melebihi sampai tiga kali penggorengan. Karena setiap dipakai minyak akan mengalami kekurangan mutu. Kadar lemak tak jenuh dan Vitamin A, D, E, dan K yang terdapat di minyak semakin lama akan semakin berkurang dan yang tersisa tinggal asam lemak jenuh yang dapat menyebabkan penyakit seperti penyakit jantung koroner dan *stroke*. Beberapa penelitian menyatakan bahwa minyak jelantah mengandung senyawa *karsinogenik* yang dapat menyebabkan penyakit kanker (Nani, 2005).

Tabel 3. Komposisi Asam Lemak Minyak Jelantah

Asam Lemak	Nilai (%)
Lauric	9,95
Myristic	0,19
Palmitic	8,9
Palmitoleic	0,22
Searic	3,85
Oleic	30,71
Linoleic	54,35
Linonelic	0,27
Arachidic	0,29
Gidoleic	0,18
Bahenic	0,61
Total	100

Sumber : (Mahreni, 2010)

Diperlukan penanganan yang tepat agar limbah minyak jelantah ini dapat bermanfaat dan tidak menimbulkan kerugian dari aspek kesehatan manusia dan lingkungan. Salah satu bentuk pemanfaatan minyak jelantah agar dapat bermanfaat dari berbagai macam aspek ialah dengan mengubahnya secara proses kimia menjadi biodiesel. Hal ini dapat dilakukan karena minyak jelantah juga merupakan minyak nabati, turunan dari CPO (crude palm oil). Biodiesel dari substrat minyak jelantah merupakan alternatif bahan bakar yang ramah lingkungan sebagaimana biodiesel dari minyak nabati lainnya. Hasil uji gas buang menunjukkan keunggulan FAME dibanding solar, terutama penurunan partikulat/debu sebanyak 65%. Biodiesel dari minyak jelantah ini juga memenuhi persyaratan SNI untuk Biodiesel.

2.3 Metanol

Alkohol merupakan senyawa seperti air yang satu hidrogennya diganti oleh rantai atau cincin hidrokarbon. Sifat fisis alkohol, alcohol mempunyai titik didih yang tinggi dibandingkan alkana-alkana yang jumlah atom C nya sama. Hal ini disebabkan antara molekul alkohol membentuk ikatan hidrogen. Rumus umum alkohol $R - OH$, dengan R adalah suatu alkil baik alifatis maupun siklik. Dalam alkohol, semakin banyak cabang semakin rendah titik didihnya. Sedangkan dalam air, metanol, etanol, propanol mudah larut dan hanya butanol yang sedikit larut. Alkohol dapat berupa cairan encer dan mudah bercampur dengan air dalam segala perbandingan (Brady, 1999).

Metanol lebih sering digunakan sebagai sumber biofuel dibandingkan dengan etanol. Etanol adalah sumber biofuel utama saat ini. Etanol dan metanol dapat

dibuat dari reaktan yang sama yaitu glukosa (Pratiwi dkk., 2006). Ada dua cara pembuatan metanol. Pertama, melalui metode pirolisis produk biomas berbasis selulosa tanaman seperti kayu. Kedua, melalui reaksi metana dengan uap air pada suhu tinggi (Kuncorojati, 2010).

Pirolisis dimulai dengan memanaskan serpihan serbuk kayu tanpa udara dalam bejana besi dalam temperatur 500°C. Hal ini mengakibatkan ikatan menjadi renggang dan dapat terputus. Akibatnya, selulosa dapat terurai menjadi glukosanya kemudian glukosa akan terurai lagi menjadi gas CO dan H₂ (Kuncorojati, 2010). Hal ini karena terjadi perubahan fasa dari padat ke gas. Dalam keadaan gas, jarak antara molekul-molekul cukup besar sehingga molekul bergerak secara bebas ke segala arah dalam garis lurus (Atkins dan Paula, 2006).

Metanol juga dikenal sebagai metil alkohol, *wood alcohol* atau spiritus, adalah senyawa kimia dengan rumus kimia CH₃OH. Ia merupakan bentuk alkohol paling sederhana. Pada keadaan atmosfer ia 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 aditif 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.

Metanol sering digunakan sebagai bahan adiktif bagi pembuatan alkohol untuk penggunaan industri karena sifatnya yang beracun. Dalam pemanfaatannya, Methanol merupakan jenis alkohol yang dapat digunakan sebagai solvent dan reaktan pada proses pembuatan biodiesel melalui proses esterifikasi dan transesterifikasi dengan bantuan katalis. Methanol yang direaksikan dengan bahan baku minyak jelantah akan membentuk senyawa metil ester (biodiesel) yang merupakan sumber bahan bakar alternative menyerupai bahan bakar solar.

2.4 Katalis Dalam Pembuatan Biodiesel

Dalam reaksi pembuatan biodiesel diperlukan katalis karena reaksi cenderung berjalan lambat. Katalis berfungsi menurunkan energi aktivasi reaksi sehingga reaksi dapat berlangsung lebih cepat. Katalis yang digunakan dalam pembuatan

biodiesel dapat berupa katalis basa maupun katalis asam. Dengan katalis basa reaksi berlangsung pada suhu kamar sedangkan dengan katalis asam reaksi baru berjalan baik pada suhu sekitar 100°C. Bila tanpa katalis, reaksi membutuhkan suhu minimal 250°C (Kirk & Othmer, 1980).

2.4.1 Katalis Basa

Terdapat dua jenis katalis basa yang umum digunakan dalam pembuatan biodiesel, yaitu katalis basa homogen dan heterogen. Katalis basa homogen merupakan katalis basa yang memiliki fasa yang sama dengan reaktan dan produk reaksinya. Katalis basa homogen memiliki kelebihan yakni suhu dan tekanan yang dibutuhkan dalam reaksi relatif rendah. Katalis basa homogen yang biasa digunakan dalam pembuatan biodiesel adalah NaOH (natrium hidroksida) dan KOH (kalium hidroksida). Beberapa katalis basa heterogen yang juga dapat digunakan dalam pembuatan biodiesel adalah CaZrO_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}$, Li/MgO , $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KI}$, $\text{KOH/Al}_2\text{O}_3$, KOH/NaY dan K_2CO_3 tersuport alumina/silika.

Keuntungan dari katalis basa adalah kemampuan katalisatornya yang tinggi dan harganya yang relatif lebih murah dibandingkan dengan katalis asam. Akan tetapi untuk mendapatkan performa proses yang optimum, penggunaan katalis basa dalam reaksi transesterifikasi memiliki beberapa persyaratan penting, diantaranya alkohol yang digunakan harus dalam keadaan anhidrous dengan kandungan air < 0,1–0,5%. Selain itu, minyak yang digunakan harus memiliki kandungan asam lemak bebas < 0,5%. Keberadaan air dalam reaksi transesterifikasi sangat penting untuk diperhatikan karena dengan adanya air, alkil ester yang terbentuk akan terhidrolisis menjadi asam lemak bebas. Lebih lanjut, kehadiran asam lemak bebas dalam sistem reaksi dapat menyebabkan reaksi penyabunan yang sangat mengganggu dalam proses pembuatan biodiesel.

Beberapa jenis minyak nabati yang memiliki kualitas yang rendah dengan kandungan asam lemak bebas sangat tinggi akan menyebabkan reaksi penyabunan. Reaksi penyabunan dapat terjadi ketika umpan dengan kandungan asam lemak bebas tinggi bereaksi dengan katalis basa atau alkali membentuk sabun dan air.

Akibat reaksi samping ini, katalis basa harus terus ditambahkan karena sebagian katalis basa habis bereaksi membentuk produk samping berupa sabun. Kehadiran sabun akan menjadi penghambat dalam pemisahan produk biodiesel dari campuran karena menyebabkan terjadinya pembentukan emulsi. Hal ini secara signifikan menurunkan keekonomian proses pembuatan biodiesel dengan menggunakan katalis basa.

2.4.2 Katalis Asam

Katalis yang dapat digunakan untuk pembuatan biodiesel dengan umpan yang mengandung asam lemak bebas tinggi adalah dengan menggunakan katalis asam. Selain berfungsi untuk mengkatalisis reaksi transesterifikasi dalam pembuatan biodiesel, katalis asam juga dapat mengkatalisis reaksi esterifikasi asam lemak bebas menjadi biodiesel.

Katalis asam yang biasa digunakan dalam pembuatan biodiesel juga terbagi dalam dua jenis, yaitu katalis asam homogen dan heterogen. Katalis asam homogen yang biasa digunakan dalam pembuatan biodiesel adalah asam sulfat. Terdapat beberapa kekurangan pada katalis asam homogen yang menyebabkan katalis jenis ini relatif jarang dipakai dalam pembuatan biodiesel antara lain: bersifat sangat korosif, sulit dipisahkan dari produk dan dapat ikut terbuang dalam pencucian sehingga tidak dapat digunakan kembali sekaligus dapat menyebabkan terjadinya pencemaran lingkungan. Katalis heterogen merupakan katalis yang memiliki fasa yang berbeda dengan reaktan dan produk reaksinya. Katalis asam heterogen seperti Zeolit, La/Zeolit beta, MCM-41, Amberlyst-15, dan Nafion adalah katalis yang dapat digunakan dalam proses pembuatan biodiesel (Shu et al., 2010).

Masalah yang timbul akibat penggunaan katalis asam homogen secara umum dapat diatasi dengan menggunakan katalis asam heterogen. Keuntungan penggunaan katalis asam heterogen dalam pembuatan biodiesel dapat diringkas sebagai berikut (Shu et al., 2010): (1) Katalis dapat digunakan kembali; (2) Tidak terbentuk produk samping berupa sabun dari asam lemak bebas; (3) Meningkatkan perolehan dan kemurnian produk; (4) Pemurnian jauh lebih mudah dan dapat menekan biaya peralatan, karena peralatan

pemurnian dapat banyak berkurang; dan (5) Tidak banyak katalis yang hilang dalam proses pembuatan biodiesel.

Namun terdapat kendala dalam penggunaan katalis asam heterogen yakni harganya yang relatif mahal. Selain itu katalis ini biasanya bersifat hidrofilik dan merupakan padatan asam oksida inorganik dengan gugus hidroksil –OH yang berperan sebagai asam kuat Bronsted. Keaktifan katalis asam ini akan berkurang akibat hidrasi –OH oleh air yang terbentuk dalam reaksi esterifikasi asam lemak bebas.

2.5 Esterifikasi

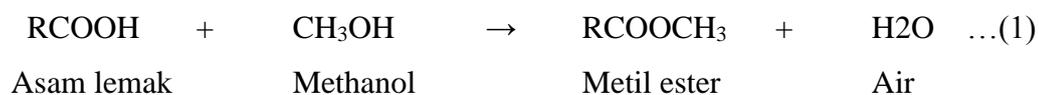
Esterifikasi adalah tahap konversi dari asam lemak bebas menjadi ester. Esterifikasi mereaksikan minyak lemak dengan alkohol. Katalis-katalis yang cocok adalah zat berkarakter asam kuat. Asam sulfat, asam sulfonat organik atau resin penukar kation asam kuat merupakan katalis yang biasa dipilih dalam praktek industri.

Untuk mendorong agar reaksi bisa berlangsung kekonversi 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 stoichiometrik) dan air ikutan reaksi harus disingkirkan dari fasa reaksi, yaitu fasa minyak. Melalui kombinasi-kombinasi yang tepat dari kondisi-kondisi reaksi dan metoda peningkatan air, konversi sempurna asam-asam lemak ke ester metil nya dapat dituntaskan dalam waktu 1 sampai beberapa jam.

Pembuatan biodiesel dengan reaksi esterifikasi antara asam lemak dan metanol dapat dilakukan pada suhu 200°C-250°C di bawah tekanan atmosferik. Untuk memperoleh *yield* yang tinggi, metanol harus berlebihan dan air yang dihasilkan selama reaksi harus dibuang secara kontinyu. Proses ini dapat pula berlangsung secara batch atau kontinyu. Proses secara kontinyu dilakukan dalam kolom reaksi *counter current* menggunakan *superheated* metanol.

Esterifikasi biasa dilakukan untuk membuat biodiesel dari minyak berkadar asam lemak bebas tinggi (berangka asam $\geq 5\%$). Pada tahap ini, asam lemak bebas akan dikonversikan menjadi metil ester. tahap esterifikasi biasanya diikuti dengan tahap transesterifikasi, dimana air dan bagian terbesar katalis harus disingkirkan

terlebih dahulu. Proses ini membutuhkan waktu reaksi yang lebih lama daripada proses transesterifikasi. Reaksi yang terjadi :



Faktor-faktor yang berpengaruh pada reaksi esterifikasi antara lain :

1. 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. Pengadukan

Pengadukan akan menambah frekuensi tumbukan antara molekul zat pereaksi dengan zat yang bereaksi sehingga mempercepat reaksi dan reaksi terjadi sempurna. Sesuai dengan persamaan Archenius : $k = A e^{-E_a/RT}$ dimana, T = Suhu absolut (°C) R = Konstanta gas umum (cal/gmol °K) E = Tenaga aktivasi (cal/gmol) A = Faktor tumbukan (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.

3. 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 biasanya menggunakan konsentrasi katalis antara 1 - 4 % berat sampai 10 % berat campuran pereaksi (Mc Ketta 1978).

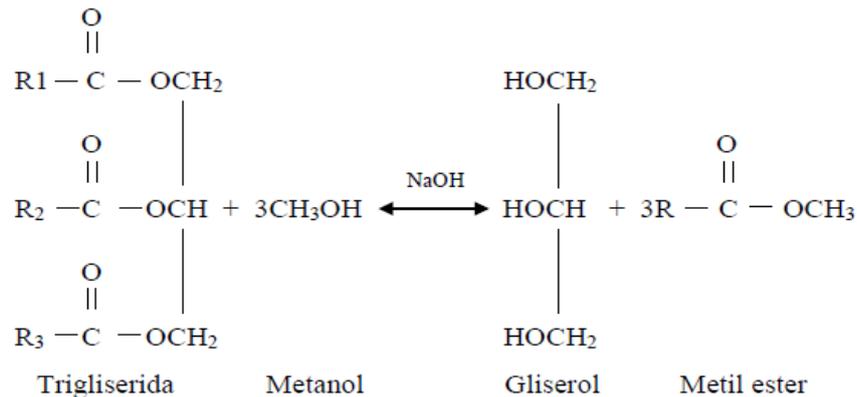
4. Suhu Reaksi

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.

2.6 Transesterifikasi

Pada proses ini biodisel diproduksi melalui reaksi transesterifikasi antara trigliserida dari minyak sawit dan metanol menggunakan katalisator logam., asam, atau basa. Namun, katalisator yang paling baik adalah NaOH dan KOH. Reaksi ini akan menghasilkan gliserol sebagai hasil samping. (Darnoko dan Cheryan, 2000).

Reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut:



Transesterifikasi (biasa disebut dengan alkoholisis) adalah tahap konversi trigliserida (minyak nabati) menjadi alkil ester melalui reaksi dengan alkohol dan menghasilkan produk samping yaitu gliserol. Diantara alkohol-alkohol monohidrik yang menjadi kandidat sumber (pemasok gugus alkil), metanol adalah yang paling umum digunakan, karena harganya murah dan reaktivitasnya paling tinggi, selain itu lebih mudah untuk direcoveri walaupun tidak menutup kemungkinan untuk menggunakan alkohol jenis lainnya seperti etanol.

Transesterifikasi merupakan suatu reaksi kesetimbangan, untuk mendorong reaksi agar bergerak kekanan sehingga dihasilkan metil ester (biodiesel) maka perlu menambahkan alkohol dalam jumlah berlebih atau salah satu produk yang harus dipisahkan. Reaksi transesterifikasi trigliserida dengan metanol untuk menghasilkan metil ester (biodiesel).

Produk yang dihasilkan selanjutnya dipisahkan. Biodisel yang terbentuk selanjutnya dicuci dengan air untuk menghilangkan sisa katalis dan metanol. Proses transesterifikasi dapat dilakukan secara batch atau kontinyu pada tekanan 1 atm dan suhu 50°C-70°C Produk yang diinginkan dari reaksi transesterifikasi adalah ester metil asam-asam lemak. Terdapat beberapa cara agar kesetimbangan lebih ke arah produk, yaitu:

1. Menambahkan metanol berlebih ke dalam reaksi
2. Memisahkan gliserol
3. Menurunkan temperatur reaksi (transesterifikasi merupakan reaksi eksoterm)

Faktor utama yang mempengaruhi rendemen ester yang dihasilkan pada reaksi transesterifikasi adalah:

1. Rasio molar antara trigliserida dan alkohol.

Agar reaksi dapat bergeser ke arah produk, alkohol yang ditambahkan harus berlebih dari kebutuhan stoikiometrinya. Penelitian menyatakan dalam penerapan praktis, perbandingan yang digunakan adalah antara 3,3 sampai 5,25 : 1. Contoh lain menyatakan bahwa perbandingan yang digunakan adalah 4,8 : 1, dengan perolehan metil ester yang dihasilkan 97 - 98,5 %. Dalam industri biasanya digunakan perbandingan 6 : 1 dan diperoleh konversi lebih besar dari 98%. Peningkatan alkohol terhadap trigliserida akan meningkatkan konversi, tetapi menyulitkan pemisahan gliserol.

2. Jenis katalis yang digunakan.

Penggunaan katalisator berguna untuk menurunkan tenaga aktivasi sehingga reaksi berjalan dengan mudah bila tenaga aktivasi kecil maka harga konstanta kecepatan reaksi bertambah besar. Ada tiga golongan katalis yang dapat digunakan yaitu asam, basa, dan enzim. Sebagian besar proses transesterifikasi komersial dijalankan dengan katalis basa, karena reaksinya berlangsung sangat cepat yaitu empat ribu kali lebih cepat dibanding dengan katalis asam.

3. Suhu reaksi

Transesterifikasi dapat dilakukan pada berbagai suhu, tergantung dari jenis trigliserida yang digunakan. Jika suhu semakin tinggi, laju reaksi akan semakin cepat. Konversi akhir trigliserida hanya sedikit dipengaruhi oleh suhu reaksi. Suhu reaksi yang telah digunakan dalam berbagai penelitian adalah antara 20 – 80°C.

4. Kandungan air dan asam lemak bebas.

Terdapatnya air dalam trigliserida menyebabkan terjadinya reaksi saponifikasi, yang dapat menurunkan tingkat efisiensi katalis. Jika kandungan asam lemak bebasnya tinggi maka akan dibutuhkan banyak basa.

5. Kemurnian reaktan.

Pada kondisi reaktan yang sama, konversi untuk reaksi dengan bahan baku minyak nabati mentah berkisar antara 67 – 84 %. Hal ini disebabkan oleh tingginya kandungan asam lemak bebas di minyak nabati mentah, namun masalah ini dapat diselesaikan dengan menggunakan temperatur dan tekanan reaksi yang tinggi.

6. Kecepatan Pengadukan

Setiap reaksi dipengaruhi oleh tumbukan antar molekul yang larut dalam reaksi dengan memperbesar kecepatan pengadukan maka jumlah tumbukan antar molekul zat pereaksi akan semakin besar, sehingga kecepatan reaksi akan bertambah besar. Pada proses transesterifikasi, selain menghasilkan biodiesel, hasil sampingannya adalah gliserin (gliserol). Gliserin dapat dimanfaatkan dalam pembuatan sabun. Bahan baku sabun ini berperan sebagai pelembab (*moisturising*).

2.7 Metode Separasi Tegangan Listrik

Pemurnian dari biodiesel dan gliserol dari proses esterifikasi masih terkendala jika dilakukan secara manual saat proses pemisahan dengan bantuan grafitasi dan perbedaan berdasarkan densitas masing-masing. Waktu pemisahan yang dibutuhkan dalam proses pemisahan manual dengan bantuan perbedaan densitas cukup lama. Hal ini terjadi karena antara biodiesel dan gliserol terjadi gaya tarik menarik molekul (Kohesi sejenis) dan Adesi (berlainan jenis). Melalui teori tegangan permukaan (*Surface Tension Theory*), daya kohesi tiap zat selalu sama, sehingga pada permukaan suatu zat cair (bidang batas antara zat cair dan udara) akan terjadi perbedaan tegangan karena tidak adanya keseimbangan gaya kohesi terhadap tegangan permukaan (Ansel, 1989).

Semakin tinggi perbedaan tegangan yang terjadi pada bidang batas mengakibatkan kedua zat cair atau lebih akan semakin sulit untuk bercampur. Tegangan dapat ditingkatkan dengan memberikan aliran listrik bertegangan listrik dengan diikuti aliran arus yang lemah sebagai bentuk keamanan proses saat proses pemisahan campuran kedua zat cair dan dapat dimanfaatkan dalam proses pemisahan gliserol dan biodiesel.

Pembuatan biodiesel dengan menggunakan bantuan tegangan listrik belum banyak dilakukan. Proses ini dilakukan bertujuan untuk memulai karakteristik pemisahan gliserin tegangan listrik sehingga dapat diterapkan pada proses produksi biodiesel dan untuk menentukan beberapa parameter yang dapat memungkinkan penerapannya dalam proses lainnya. Metode pemisahan yang dilakukan dengan memanfaatkan aliran bertegangan listrik yang mengalir melalui plat besi yang disusun didalam *batch separator* sehingga dapat terjadi pemisahan antara biodiesel dengan gliserol dan zat pengotor lainnya yang lebih cepat [Greg Austic and Scott Shore, 2010].

Salah satu penelitian tentang penggunaan tegangan listrik pada pembuatan biodiesel adalah penelitian yang dilakukan oleh Istadi dkk. (2014). Penelitian dilakukan dengan menggunakan *palm oil* sebagai sumber trigliserida. Reaksi trigliserida dengan metanol dilakukan di dalam reactor plasma jenis dengan kondisi proses yang telah ditentukan.

Proses separasi dengan bantuan aliran bertegangan listrik dapat memberikan hasil yang menunjukkan cukup baik karena dapat mempercepat terjadinya proses pemisahan antara biodiesel dari gliserol dan zat lain yang tidak diinginkan. Produk yang didapatkan, akan mengandung bermacam-macam unsur kimia yaitu fatty acid methyl ester (FAME), aldehida, alkuna, alkohol, ester dan asam karboksilat dengan komposisi terbesar ada pada FAME sebesar 75,65% wt. FAME yang terbentuk terdiri dari pentadecanoic acid methyl ester ($C_{17}H_{34}O_2$), 9,12-octadecadienoic acid methyl ester ($C_{19}H_{34}O_2$), 9-octadecenoic acid methyl ester ($C_{19}H_{36}O_2$), dan 9-octadecenoic acid hexyl ester ($C_{24}H_{46}O_2$) [Istadi dkk. , 2014].

Pemisahan biodiesel dengan metode separasi tegangan listrik dapat menjadi teknologi yang menjanjikan untuk sintesa biodiesel dari minyak tumbuhan karena waktu reaksi relatif singkat, tidak terjadi pembentukan sabun dan tidak membentuk gliserol sebagai hasil samping. Namun kerugiannya adalah masih sulitnya mengendalikan mekanisme reaksi karena adanya elektron berenergi tinggi, mengendalikan ikatan mana yang akan dieksitasi atau diionisasi dan mencegah reaksi lanjutan karena aksi dari elektron berenergi tinggi. Penelitian sebelumnya telah menunjukkan bahwa dengan menerapkan tegangan listrik ke dalam campuran biodiesel dan gliserin, akan terjadi pemisahan dengan cepat.

Permasalahan dan variable yang dapat ditinjau adalah waktu, tegangan, jarak elektroda, konfigurasi elektroda, wadah konfigurasi, konsentrasi sabun, asam lemak bebas (FFA) konsentrasi, atau konsentrasi ionic umum [Greg Austic and Scott Shore, 2010].

Tahap pertama dari proses ditandai dengan konduktivitas kedua biodiesel dan gliserin. Tahap kedua untuk menganalisa keterbatasan tegangan listrik untuk gliserin pemisahan. Karakterisasi Pemisahan Tegangan listrik Tahap kedua dari penelitian ini difokuskan pada karakteristik keterbatasan dan kondisi untuk pemisahan tegangan listrik [Greg Austic and Scott Shore, 2010].

Terdapat beberapa hal yang mempengaruhi proses separasi bertegangan listrik antara lain :

1. Pengaruh Jenis *Electode* pada pemisahan gliserin

Dalam penelitian ini, waktu dikonsumsi untuk memisahkan gliserin dari biodiesel ketika menggunakan empat bar elektroda, titik ke titik, berlapis dan jenis kabel dalam berbagai tegangan dan intensitas stabil dan jarak elektroda yang berbeda dievaluasi. Hasil penelitian menunjukkan bahwa kondisi jarak tetap antara elektroda, bila menggunakan titik ke titik jenis elektroda di segala kondisi arus dan tegangan, waktu yang diperlukan untuk pemisahan gliserin dan biodiesel memiliki kisaran terendah, 19-45 s. Juga hasil penelitian menunjukkan bahwa waktu yang diperlukan untuk pemisahan gliserin bila menggunakan jenis elektroda kabel maksimal.

2. Pengaruh tegangan - kondisi saat ini pada pemisahan gliserin

Investigasi tegangan dan kondisi saat ini menunjukkan bahwa dengan meningkatnya tegangan 3400-13600 (V) dan penurunan arus 112-28 mA, jumlah waktu yang diperlukan untuk pemisahan gliserin dan biodiesel telah berkurang. Fenomena ini dapat dijelaskan sehingga peningkatan tegangan mengarah ke penguatan medan elektrostatik dan mempercepat partikel koagulasi atau tetes gliserin dalam campuran biodiesel-gliserin. Hasil penelitian menunjukkan bahwa intensitas elektrostatik lapangan (tegangan listrik dan arus yang lebih rendah) memiliki paling efektif dalam mengurangi gliserin waktu pemisahan tetapi pengamatan menunjukkan bahwa tegangan

yang lebih tinggi dapat menyebabkan dampak negatif pada biodiesel dan keselamatan pertimbangan harus dipertimbangkan lebih lanjut.

3. Pengaruh jarak elektroda pada pemisahan gliserin

Hasil jarak antara elektroda (3, 6, 9 cm) menunjukkan oleh tingkatan dari jarak elektroda 3-9 cm, waktu yang diperlukan untuk proses pemisahan meningkat. Alasannya adalah bahwa peningkatan jarak elektroda hingga 9 cm (penurunan medan elektrostatis) menyebabkan penurunan adhesi gliserin partikel (koagulasi) jadi lebih banyak waktu diperlukan untuk pemisahan mendapatkan lengkap. Sehubungan dengan jarak antara elektroda harus dicatat bahwa pada jarak yang lebih rendah antara elektroda mereka harus direndam dalam campuran biodiesel dan gliserin dan elektroda tidak harus terkena uap air dan metanol. Karena ini mencegah kemungkinan busur terjadi di atmosfer eksplosif.

Hasil penelitian menunjukkan bahwa jenis elektroda, jarak elektroda dan tegangan dan intensitas saat ini adalah faktor penting yang mempengaruhi waktu yang dibutuhkan untuk proses pemisahan. Dengan menggunakan metode Koagulasi elektrostatis dibandingkan dengan metode gravitasi proses pemisahan karena dalam waktu kurang dari satu menit. Hasil menggunakan berbagai elektroda (*point to point*, plat dan kawat), berbagai jarak antara elektroda (3, 6 dan 9 cm) di berbagai tegangan dan arus membuktikan titik ke titik elektroda dengan jarak 3 cm dan intensitas medan elektrostatis tinggi memiliki paling efektif untuk mengurangi waktu pemisahan gliserin. Masalah dengan metode baru ini adalah bagaimana digunakan untuk skala industri tetapi tampaknya menjadi metode yang berlaku dalam waktu pemisahan gliserin mentah dari biodiesel.

2.8 Metode Pemanasan Dengan *Microwave*

Minyak jelantah memiliki viskositas yang tinggi sehingga untuk mempercepat proses pembuatan biodiesel menggunakan minyak jelantah secara konvensional memerlukan pemanasan dan pengadukan. Pemanasan secara konvensional berlangsung melalui konduksi dan konveksi panas, sehingga energi yang diperlukan cukup besar. Pembuatan biodiesel menggunakan pemanas biasa akan berlangsung lambat. Salah satu upaya untuk mengatasi ini dapat dilakukan

dengan memberikan gelombang mikro menggunakan *microwave* agar proses produksi lebih efektif.

Gelombang mikro (*microwave*) adalah gelombang elektromagnetik dengan frekuensi super tinggi (*Super High Frequency*, SHF), yaitu diatas 3GHz (3×10^9 Hz) dengan panjang gelombang 0,3 – 300 cm. Panjang gelombangnya termasuk ultra-short (sangat pendek) sehingga disebut juga mikro, dari sinilah lahir istilah *microwave* (Handayani, 2010). Pemanasan dengan gelombang mikro mempunyai karakteristik yang berbeda dengan pemanasan konvensional, karena panas dibangkitkan secara internal akibat getaran molekul- molekul bahan yang ingin dipanaskan oleh gelombang mikro. Pemanasan dengan gelombang mikro mempunyai kelebihan yaitu pemanasan lebih merata serta pemanasannya juga dapat bersifat selektif artinya tergantung dari dielektrik properties bahan (Handayani, 2010).

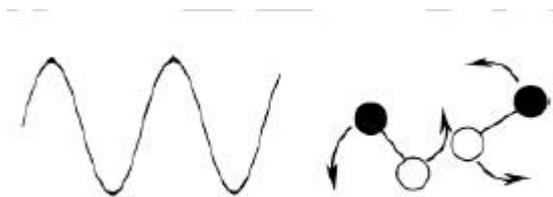
Pindah panas menggunakan *microwave* lebih efektif daripada pemanasan secara konvensional karena panas dipindahkan dari lingkungan (Lertsathapornsuk et.al.,2005). Proses pemanasan dengan *microwave* menggunakan waktu yang lebih singkat untuk memanaskan bahan baku tanpa pemanasan awal (Lertsathapornsuk et.al., 2005). Selain itu penggunaan *microwave* menunjukkan reaksi lebih efisien, dengan lama reaksi dan proses pemisahan yang singkat, menurunkan jumlah produk samping dan dapat menurunkan konsumsi energi (Hernando et.a.,2006 diacu dalam Terigar, 2009). Efisiensi dari transesterifikasi *microwave* berasal dari sifat dielektrik dari campuran polar dan komponen ion dari minyak, pelarut dan katalis. Pemanasan yang cepat dan efisien pada radiasi *microwave* lebih banyak karena gelombang *microwave* berinteraksi dengan sampel pada tingkat molekular, menghasilkan campuran inter molekular dan agitasi yang meningkatkan peluang dari sebuah molekul alkohol bertemu dengan sebuah molekul minyak (Terigar, 2009).

2.8.1 Prinsip Dasar Mekanisme Reaksi dengan Metode Gelombang Mikro

Secara teoritis, ada dua proses mekanisme yang terjadi pada metode gelombang mikro yaitu mekanisme secara polarisasi dipolar dan mekanisme secara konduksi.

a. Mekanisme secara polarisasi dipolar

Prinsip dari mekanisme ini adalah terjadinya polarisasi dipolar sebagai akibat dari adanya interaksi dipol-dipol antara molekul-molekul polar ketika diradiasikan dengan gelombang mikro. Dipol tersebut sangat sensitif terhadap medan listrik yang berasal dari luar sehingga dapat mengakibatkan terjadinya rotasi pada molekul tersebut sehingga menghasilkan sejumlah energi (Lidstrom, 2001). Energi yang dihasilkan pada proses tersebut adalah energi kalor sehingga hal tersebut dikenal dengan istilah efek termal (pemanasan dielektrik) (Perreux, 2001). Ilustrasi suatu pergerakan molekul secara mekanisme polarisasi dipolar saat molekul diradiasi gelombang mikro dapat dilihat pada Gambar 3.



Gambar 3. Pergerakan Molekul Dipolar Teradiasi Gelombang Mikro

(Sumber: Lidstrom, 2001)

Molekul yang dapat dipanaskan dengan gelombang mikro adalah molekul-molekul yang bersifat polar, karena pada molekul-molekul yang bersifat non-polar tidak akan terjadi interaksi dipol-dipol antar molekulnya. Molekul-molekul non-polar tersebut bersifat inert terhadap gelombang mikro dielektrik (Perreux, 2001).

Menurut penelitian Perreux (2001), pada saat diradiasikan dengan gelombang mikro terjadi kenaikan suhu pada molekul air sedangkan pada molekul dioksan perubahan suhu relatif konstan. Hal ini disebabkan oleh adanya perbedaan kepolaran antara air yang bersifat polar dengan dioksan yang bersifat non-polar. Selain sifat kepolarannya, jenis fase suatu molekul juga berpengaruh terhadap pemanasan dengan gelombang mikro. Pada molekul dengan fase gas akan tidak

dapat diradiasikan dengan gelombang mikro, hal ini disebabkan karena jarak antar molekul dalam fase gas sangat berjauhan bila dibandingkan dengan molekul dalam fase cair sehingga molekul-molekul dalam fase gas akan sulit untuk melakukan rotasi antar molekul-molekulnya dalam suatu medan listrik (Lidstrom, 2001).

b. Mekanisme secara konduksi

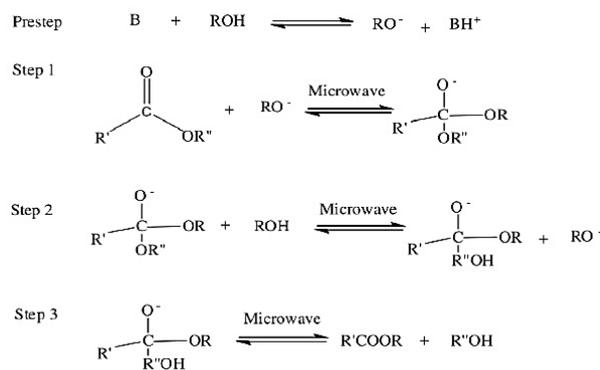
Mekanisme secara konduksi terjadi pada larutan-larutan yang mengandung ion. Bila suatu larutan mengandung partikel bermuatan atau ion diberikan suatu medan listrik maka ion-ion tersebut akan bergerak. Pergerakan tersebut akan mengakibatkan peningkatan kecepatan terjadinya tumbukan sehingga akan mengubah energi kinetik menjadi energi kalor. Larutan-larutan yang mengandung ion akan memberikan energi kalor bila diberi medan listrik dibandingkan dengan larutan-larutan yang tidak mengandung ion.

2.8.2 Transesterifikasi dengan Gelombang Mikro

Mekanisme dari transesterifikasi berkatalis basa menggunakan gelombang mikro dapat dilihat pada Gambar 3. Mekanisme ini melibatkan 3 tahapan, yaitu:

1. Memecah ion alkoksida menjadi karbon karbonil dari molekul trigliserida yang menghasilkan pembentukan dari tetrahedral intermediate.
2. Produksi alkoksida dengan reaksi dari intermediate dan alkohol.
3. Penyusunan kembali dari tetrahedral intermediate memberikan kenaikan pada ester dan digliserida.

Dengan cara yang sama, digliserida ditransesterifikasi untuk membentuk metil ester dan monogliserida yang terkonversi selanjutnya menjadi metil ester dan gliserol. Pada notasi yang digunakan, B adalah katalis basa, R'' adalah gliserida, R' adalah ikatan karbon dari asam lemak, dan R adalah grup alkil dari alkohol.



(Sumber: Cancela, dkk., 2012)

Gambar 4. Mekanisme Reaksi Transesterifikasi dengan Menggunakan Gelombang Mikro

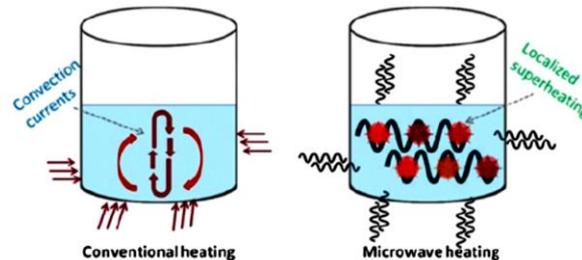
2.8.3 Mekanisme Perpindahan Panas Gelombang Mikro

Mekanisme pemanasan gelombang mikro adalah kompleks. Metode pemanasan gelombang mikro dapat dilihat seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4. Dalam pemanasan konvensional, panas yang dipindahkan ke volume sampel digunakan untuk meningkatkan suhu permukaan reaktor diikuti oleh bahan internal. Hal ini juga disebut wall heating. Oleh karena itu, sebagian besar energi yang dipasok melalui sumber energi konvensional hilang ke lingkungan melalui konduksi material dan arus konveksi. Efek pemanasan pada metode konvensional adalah bersifat heterogen dan tergantung pada konduktivitas termal bahan, panas spesifik, dan kepadatan yang mengakibatkan suhu permukaan yang lebih tinggi menyebabkan panas mentransfer dari permukaan luar untuk volume sampel internal seperti yang terlihat pada Gambar 4. Akibatnya, terjadi suhu sampel yang tidak seragam dan gradien termal yang lebih tinggi (Groisman, dkk., 2008)

Keuntungan dari teknologi gelombang mikro ini memungkinkan untuk dapat menembus bidang bahan. Bahan secara umum dapat diklasifikasikan menjadi tiga kategori berdasarkan interaksi mereka dengan oven microwave:

- (1) Bahan yang memantulkan gelombang mikro, berupa logam dan paduannya, misalnya tembaga;
- (2) Bahan yang dapat ditembus oleh gelombang mikro, seperti kuarsa leburan, gelas yang terbuat dari borosilikat, keramik, Teflon, dan lain-lain;

- (3) Bahan yang menyerap gelombang mikro yang merupakan kelas yang paling penting dari bahan untuk sintesis gelombang mikro, misalnya larutan air, pelarut polar, dan lain-lain.



(Sumber: Gude, dkk., 2008)

Gambar 5. Mekanisme Pemanasan secara Konvensional dan Gelombang Mikro

Gelombang mikro mentransfer energi ke bahan dengan polarisasi dipolar, konduksi ionik, dan mekanisme polarisasi antar muka untuk menghasilkan pemanasan berlebih secara lokal dan cepat pada bahan reaksi. Jika molekul memiliki momen dipol, bila molekul tersebut terkena radiasi gelombang mikro, dipol mencoba untuk menyelaraskan dengan medan listrik yang diterapkan. Karena medan listrik berosilasi, dipol terus mencoba untuk menyelaraskan kembali untuk mengikuti gerakan ini. Pada frekuensi 2,45 GHz, molekul mempunyai waktu untuk menyelaraskan dengan medan listrik tetapi pergerakan yang terjadi tidak terlalu sama mengikuti medan yang berosilasi. Re-orientasi secara terus-menerus dari molekul ini menghasilkan gesekan dan kemudian berupa panas. Jika molekul dibebankan, maka komponen ion medan listrik dari radiasi gelombang mikro bergerak bolak-balik melalui sampel sementara itu mereka juga bergesekan satu sama lain. Gerakan ini juga menghasilkan panas, selain itu karena energi berinteraksi dengan molekul pada tingkat yang sangat cepat, molekul tidak memiliki waktu untuk beristirahat dan bisa menghasilkan panas, untuk waktu yang singkat, jauh lebih besar daripada catatan keseluruhan suhu campuran reaksi. Singkatnya, akan ada pemanasan berlebih yang terjadi pada volume sampel intern.