

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Kepayang

Tanaman kepayang atau *Pangium edule Reinw* merupakan tanaman pohon yang tumbuh liar di sekitar daerah aliran sungai. Tanaman ini termasuk suku *Achariaceae*. pohon yang tumbuh liar atau setengah liar penghasil bahan bumbu masak sejumlah masakan Nusantara. Orang Sunda menyebutnya *picung* atau *pucung*, orang Jawa menyebutnya *pucung. kluwak*, atau *kluwek*, dan di Toraja disebut *pamarrasan*. Biji keluak dipakai sebagai bumbu dapur masakan Indonesia yang memberi warna hitam pada rawon, daging bumbu keluak, brongkos, serta sup konro. Bijinya, yang memiliki salut biji yang dimanfaatkan, bila mentah sangat beracun karena mengandung asam sianida dalam konsentrasi tinggi. Bila dimakan dalam jumlah tertentu menyebabkan mabuk. Racun pada biji kepayang dapat digunakan sebagai racun untuk mata panah. Bijinya aman diolah untuk makanan bila telah direbus dan direndam terlebih dahulu. Untuk memunculkan warna hitam, biji yang telah direbus dan direndam akan dipendam dalam tanah (setelah dibungkus daun pisang) selama beberapa hari.

Tanaman ini tersebar di seluruh Indonesia, oleh karena itu kepayang memiliki banyak nama di berbagai daerah, seperti : kepayang, kepencueng, kepecong, simaung, pangi (Minang Kabau), kalowa (Bugis, Betawi, Bali, Manado), picung (Sunda), pakem pacung (Jawa), kalowa (Sumbawa, Makasar), negadu (Tanimbar), (PBDAS Jeneberang Wulanae (2006)). Adapun manfaat tanaman kepayang yaitu bumbu penyedap rasa, makanan ringan, minyak goreng, pengawet makanan, obat-obatan tradisional, racun ikan, pestisida alami, tanaman pelindung, serta bahan bakar bbm seperti biodiesel, Dalam satu buah umumnya memiliki 10 – 15 biji. Biji kepayang berukuran 3 – 5 cm, pipih, agak bersudut, tertanam dalam daging buah. Kulit biji keras berkayu, kasar dan beruas seperti urat. Biji kepayang dilindungi cangkang berkayu (tempurung) yang keras sehingga memungkinkan untuk disimpan dalam waktu yang lama. Menurut Aprianti (2011) menyatakan bahwa pada biji buah kepayang terdapat inti biji

(endosperm) yang mengandung banyak lemak, berikut gambar biji kepayang dapat dilihat pada Tabel 2.1.



Gambar 2.1. Biji Kepayang

Menurut penelitian Dewi dkk (2016), hasil analisis proksimat terlihat pada Tabel 2.1. Kemudian Sifat Kimia dapat dilihat pada Tabel 2.2. serta komposisi fatty acid dapat dilihat pada Tabel 2.3. Penelitian Fydel dkk (2015) untuk karakteristik minyak biji kepayang terdapat pada Tabel 2.4.

Tabel 2.1. Analisa Proksimat Biji Kepayang

Komponen	Persen (wet basis)
Water	30,26 ± 0,06
Protein	8,37 ± 0,05
Lipid	8,91 ± 0,08
Ash	1,08 ± 0,00
Crude Fiber	36,88 ± 0,08
Carbohydrate ^b	14,50 ± 0,10

Sumber : Dewi dkk (2016)

Tabel 2.2. Sifat Kimia dari Minyak Biji Kepayang

Sifat Kimia	Minyak Biji Kepayang
Peroxide (meq of O ₂ /kg of oil)	8,53
Iodin (g of I ₂ /100g of oil)	111,49
Saponifaction (mg of KOH/g of oil)	126,44
Acid (mg of KOH/g of oil)	16,64

Sumber : Dewi dkk (2016)

Tabel 2.3.. Komposisi *Fatty Acid* dari Minyak Biji Kepayang

Fatty Acids	Nama Trivial	Persen
C12:0	Lauric	0,01 ± 0,01
C14:0	Myristic	0,06 ± 0,01
C14:1	Myristoleic	0,01 ± 0,01
C16:0	Palmitic	7,04 ± 0,39
C16:1	Palmitoleic	7,04 ± 0,04
C18:0	Stearic	12,91 ± 2,14
C18:1	Oleic	38,31 ± 1,28
C18:2	Linoleic	40,79 ± 0,76
C18:3	Linolenic	0,31 ± 0,01
C20:0	Arachidic	0,12 ± 0,07
C22:1	Erucic	0,03 ± 0,02
C24:1	Lignoceric	0,05 ± 0,04

Sumber : Dewi dkk (2016)

Tabel 2.4. Karakteristik Minyak Biji Kepayang

Karakteristik	Satuan	Nilai
Densitas (40°C)	Kg/m ³	917
Viskositas (40°C)	mm ² /s	33,74
Kadar Air	%	0,06
Kadar ALB	%	4,16

Sumber : Fydel dkk (2015)

2.2. Methanol

Alkohol yang biasa digunakan untuk Transesterifikasi adalah methanol, karena harganya lebih murah dan daya reaksinya lebih tinggi dibandingkan dengan alkohol rantai panjang, sehingga methanol ini mampu memproduksi biodiesel yang lebih stabil. Methanol merupakan senyawa methyl alkohol merupakan senyawa paling sederhana dari gugus alkohol. Rumus kimianya adalah CH₃OH. Methanol berwujud cairan yang tidak berwarna, dan mudah menguap. Methanol memiliki berat molekul 32,042, titik leleh -98°C, dan titik didih 64°C (Andi Nur Alam Syah, 2006). Berbeda dengan ethanol, methanol tersedia dalam bentuk absolut yang mudah diperoleh, sehingga hidrolisa dan pembentukan sabun akibat air yang terdapat di dalam alkohol dapat diminimalisirkan. Biaya untuk memproduksi ethanol absolut sangat tinggi. Akibatnya, biodiesel berbasis ethanol tidak dapat berdaya saing secara ekonomis dengan methyl ester asam lemak, sehingga membiarkan bahan bakar diesel fosil bertahan sendiri. Disamping, itu harga alkohol juga tinggi sehingga mengambat penggunaan produksi biodiesel dalam skala industri (Eliza, dkk, 2007).

2.3. Katalis

Katalis adalah suatu bahan yang digunakan untuk memulai reaksi dengan dengan bahan lain. Katalis dimanfaatkan untuk mempercepat suatu reaksi, terlibat dalam reaksi tetapi tidak ikut dikonsumsi, menjadi produk pemilihan katalis ini sangat bergantung pada jenis asam lemak yang terkandung di dalam minyak tersebut. Jenis asam lemak dalam minyak sangat berpengaruh terhadap karakteristik fisik dan kimia biodiesel, karena asam lemak ini yang akan

membentu ester atau biodiesel itu sendiri (Mardiah, dkk, tahun 2006). Biasanya, dalam pembuatan biodiesel yang sering digunakan ialah katalis Natrium Hidroksida (NaOH).

Natrium Hidroksida murni berbentuk putih padat dan tersedia dalam bentuk pelet, serpihan, butiran, ataupun larutan jenuh 50%. Ia bersifat lembab cair dan secara spontan menyerap kabron dioksida dari udara bebas. Ia sangat larut dalam air dan akan melepaskan panas ketika dilarutkan. Ia juga larut dalam ethanol dan methanol, walaupun kelarutan NaOH dalam kedua cairan ini lebih kecil dari pada kelarutan KOH. Ia tidak larut dalam dietil eter dan pelarut non-polar lainnya. Larutan natrium hidroksida akan meninggalkan noda kuning pada kain dan kertas.

2.4. Biodiesel

Biodiesel berasal dari dua kata yaitu bio dan diesel. Bio berarti bahan alami yang berasal dari makhluk hidup yang mudah diperbarui serta mudah terurai kembali ke alam. Sedangkan diesel berasal dari nama suatu mesin injeksi yang diciptakan oleh Rudolph Diesel. Jadi biodiesel merupakan bahan bakar alternatif untuk mesin diesel yang diproduksi dengan reaksi transesterifikasi dan esterifikasi minyak tumbuhan atau lemak hewan dengan alkohol rantai pendek seperti methanol. Biodiesel merupakan monoalkyl ester dari asam-asam lemak rantai panjang yang terkandung dalam minyak nabati atau lemak hewani untuk digunakan sebagai bahan bakar mesin diesel. Biodiesel dapat diperoleh melalui reaksi transesterifikasi trigliserida dan atau reaksi esterifikasi asam lemak bebas tergantung dari kualitas minyak nabati yang digunakan sebagai bahan baku. Reaksinya membutuhkan katalis yang pada umumnya merupakan basa kuat, sehingga akan memproduksi senyawa kimia baru yang disebut biodiesel atau metil ester (Van Gerpen, 2005).

Biodiesel merupakan bahan bakar alternatif substitusi solar untuk motor diesel. Biodiesel dapat diaplikasikan baik dalam bentuk murni 100% (B100) atau dicampur dengan bahan bakar diesel minyak bumi dalam berbagai rasio. Campuran 20% biodiesel dan 80% bahan bakar diesel minyak bumi tersebut (B20). Campuran B20 merupakan bahan bakar alternatif yang dikenal di Amerika Serikat terutama untuk bus dan truk (Syah A. 2006; Hambali dkk. 2008).

Biodiesel memproduksi emisi yang lebih rendah, titik nyala yang tinggi, pelumasan yang baik, dan karakteristik kimianya mirip dengan bahan bakar minyak konvensional. Kelebihan lain biodiesel dibandingkan dengan petrodiesel antara lain; (1) Biodiesel berasal dari sumber daya alam yang dapat diperbarui; (2) Biodiesel memiliki kandungan aromatik dan sulfur yang rendah; (3) Biodiesel memiliki kandungan *cetane number* yang tinggi (Zhang, dkk, 2003).

Teknologi biodiesel memiliki beberapa kelebihan yaitu menguatkan security of supply BBD independent dalam negeri, kemungkinan yang tinggi dapat diekspor, meningkatkan kesempatan kerja orang Indonesia di dalam negeri, mengurangi ketimpangan pendapatan antar individu - antar daerah, meningkatkan kemampuan teknologi pertanian dan industri proses di dalam negeri, mengurangi pemanasan global dan pencemaran udara dengan bahan bakar ramah lingkungan, meningkatkan produksi barang modal, memperbesar basis sumber daya bahan bakar cair (Rahman, 2010).

2.4.1. Karakteristik Biodiesel

Biodiesel tidak mengandung nitrogen atau secara aromatik dan hanya mengandung kurang dari 155 ppm (*part per million*) sulfur. Biodiesel mengandung 11% oksigen dalam persen berat yang keberadaannya mengakibatkan berkurangnya kandungan energi namun mengurangi kadar emisi gas buang yang berupa karbon monoksida (CO), hidrokarbon (HC), partikulat dan jelaga kandungan energi biodiesel 10% lebih rendah bila dibandingkan dengan solar, sedangkan efisiensi bahan bakar lebih kurang dapat dikatakan sama dengan solar, yang berarti daya dan torsi yang dihasilkan proporsional dengan kandungan nilai kalor pembakarannya. Kandungan asam lemak dalam minyak nabati yang merupakan bahan baku dari biodiesel menyebabkan bahan bakar biodiesel sedikit kurang stabil dibandingkan dengan solar, suatu yang tidak stabil dapat meningkatkan kandungan asam lemak bebas, menaikkan viskositas, terbentuknya gums, dan terbentuknya sedimen yang dapat menyumbat saringan bahan bakar. Standart Nasional Indonesia (SNI) untuk biodiesel dikeluarkan oleh BSN dengan nomor SNI 7182:2015 yang sudah merevisi SNI 04-7182:2006. Adapun syarat mutu biodiesel tersebut dapat dilihat dari Tabel 2.5. berikut.

Tabel 2.5. Standar Nasional Indonesia Biodiesel (SNI 7182:2015)

No.	Parameter uji	Satuan, Min/maks	Persyaratan	Metode uji alternatif
1.	Masa jenis (40°C)	Kg/m ³	850-890	ASTM D 1298 atau ASTM D 4052
2.	Viskositas kinematik (40°C)	Mm ² /s (cSt)	2,3-6,0	ASTM D 445
3.	Angka setana	min	51	ASTM D 613 atau ASTM D 6890
4.	Titik Nyala (mangkok tertutup)	°C, min	100	ASTM D 93
5.	Titik kabut	°C, maks	18	ASTM D 2500
6.	Korosi lempeng tembaga (3 jam pada 50°C)		Nomor 1	ASTM D 130
7.	Residu karbon		0,05	ASTM D 4530 atau
	- dalam per contoh asli, atau - dalam 10% ampas distilasi	% masa, maks	0,3	ASTM D 189
8.	Air dan sedimen	%-vol, maks	0,05	ASTM D 2709
9.	Temperatur distilasi 90%	°C, maks	360	ASTM D 1160
10.	Abu tersulfatkan	% masa, maks	0,02	ASTM D 874
11.	Belerang	Mg/kg-maks	100	ASTM D 5453 atau
				ASTM D 1266 atau
				ASTM D 4294 atau
				ASTM D 2622
12.	Fosfor	Mg/kg-maks	10	AOCS Ca 12-55
13.	Angka Asam	Mg-KOH/g, maks	0,5	AOCS Cd 3d-63 atau
				ASTM D 664
14.	Gliserol bebas	% -massa, maks	0,02	AOCS Ca 14-56 atau
				ASTM D 664
15.	Gliserol Total	% -massa, maks	0,24	AOCS Ca 14-56 atau
				ASTM D 6584
16.	Kadar ester Metil	% -massa, min	96,5	
17.	Angka Iodium	% -massa (g-12/100g) maks	115	AOCS Cd 1-25

(Sumber: Balai Teknologi bahan bakar dan rekayasa desain, SNI Biodiesel)

Karakteristik bahan bakar minyak yang akan dipakai pada suatu penggunaan tertentu, untuk mesin atau peralatan lainnya perlu diketahui terlebih dahulu, dengan maksud agar hasil pembakaran dapat tercapai secara optimal. (Fasya. A, UNSRI 1998).

Secara umum karakteristik bahan minyak khususnya minyak solar dan biodiesel yang perlu diketahui adalah sebagai berikut:

a. Masa Jenis (*density*)

Masa jenis menunjukkan perbandingan massa persatuan volume, karakteristik ini berkaitan dengan nilai kalor dan daya yang dihasilkan oleh mesin diesel persatuan volume bahan bakar. Kerapatan suatu fluida (ρ) dapat didefinisikan sebagai masa persatuan volume.

$$\rho = \frac{m}{v}$$

(Sumber: Buku Kimia terapan politeknik negeri sriwijaya 2015)

dimana : ρ = Densitas (kg/m)

m = massa (kg)

v = volume (m³)

b. Viskositas

Viskositas adalah tahanan yang dimiliki fluida yang dialirkan dalam pipa kapiler terhadap gaya gravitasi, dinyatakan dalam waktu yang diperlukan untuk mengalir pada jarak tertentu. Jika viskositas semakin tinggi, maka tahanan untuk mengalir akan semakin tinggi. Karakteristik ini sangat penting karena mempengaruhi kinerja injektor pada mesin diesel. Pada umumnya, bahan bakar harus mempunyai viskositas yang relatif rendah dan dapat mengalir dan teratomisasi. Hal ini dikarenakan putaran mesin yang cepat membutuhkan injeksi bahan bakar yang cepat pula (Shreve, 1956). Cara pengukuran besarnya viskositas adalah tergantung pada alat viskometer yang digunakan serta temperatur minyak pada saat pengukuran (Pertamina, 2003).

c. Titik Nyala (*Flash point*)

Titik nyala adalah angka yang menyatakan suhu terendah dari bahan bakar minyak dimana akan timbul nyala api sesaat, apabila pada permukaan minyak tersebut didekatkan pada nyala api. Titik nyala ini diperlukan sehubungan dengan adanya pertimbangan-pertimbangan mengenai keamanan (*safety*) dari penimbunan minyak dan pengangkutan bahan bakar minyak terhadap bahaya kebakaran. Titik nyala ini tidak mempunyai pengaruh yang besar dalam persyaratan pemakaian bahan bakar minyak untuk mesin diesel atau ketel uap (Pertamina, 2003).

d. Kandungan air

Kandungan air adalah jumlah air yang terkandung dalam minyak dimana kandungan air ini berpengaruh terhadap nilai bakar. Terdapat tiga cara untuk menentukan kandungan (kadar) air dalam suatu sampel, yaitu cara hot plate, cara oven terbuka, dan cara oven hampa udara (Taufik, M., dan Jaksen M.Amin, 2011).

e. PH

PH adalah ukuran konsentrasi ion-ion hidrogen bebas. PH menunjukkan kadar-kadar asam atau basa dalam suatu larutan melalui konsentrasi ion hidrogen H^+ . Air murni dipakai sebagai standar bagi definisi nilai PH. Pengukuran yang teliti menunjukkan bahwa air murni berdisosiasi dalam jumlah yang amat kecil menjadi ion-ion hidrogen lautan dengan PH 7 disebut netral. Bila $PH < 7$ maka larutan bersifat asam dan jika $PH > 7$ maka larutan bersifat basa. Nilai PH biodiesel yang diharapkan adalah 7 atau netral, itu artinya kandungan asam dalam biodiesel sangatlah sedikit sehingga kemungkinan merusak peralatan dapat diminimalisir. (Pertamina, 2003).

f. Bilangan asam

Bilangan asam dinyatakan sebagai jumlah miligram KOH yang diperlukan untuk menetralkan asam lemak bebas yang terdapat dalam satu gram minyak atau lemak. Bilangan asam yang besar menunjukkan jumlah asam lemak bebas yang besar pula. Semakin tinggi bilangan asam, semakin rendah kualitas minyak atau lemak tersebut. Bilangan asam yang tinggi merupakan indikator biodiesel yang masih mengandung asam lemak bebas. Berarti, biodiesel bersifat korosif dan dapat menimbulkan kerak di injektor mesin diesel. Asam lemak bebas dinilai sebagai penyebab salah satu masalah pada biodiesel (Sudarmadji *dkk.*, 2003).

g. Nilai Kalor

Nilai kalor suatu angka yang menyatakan jumlah panas atau kalori yang dihasilkan pada proses pembakaran sejumlah bahan bakar tertentu dengan udara / oksigen. Nilai kalor berbanding terbalik terhadap berat jenis. Pada volume yang sama, semakin besar berat jenis suatu minyak akan semakin rendah nilai kalori, demikian pula semakin rendah berat jenis suatu minyak akan semakin besar nilai kalornya. Sebagai contoh berat jenis minyak solar lebih besar dari pada premium. Nilai kalor diperlukan karena dapat digunakan untuk menghitung jumlah konsumsi bahan bakar minyak yang dibutuhkan untuk suatu mesin dalam suatu periode. Standar nilai kalor untuk biodiesel yaitu 8.843,21 cal/gr.

Ikatan antar atom hidrokarbon ataupun non-hidrokarbon dari bahan-bahan tersebut menyimpan energi. Energi dalam ikatan antar atom inilah yang biasa kita sebut sebagai energi kimia. Jika ikatan antar atom tersebut, terlepas atau putus, energi yang tersimpan didalamnya akan terlepas juga dalam bentuk panas. Jumlah energi panas yang terlepas untuk tiap satu satuan massa bahan bakar ini disebut nilai kalor, atau biasa dikenal dalam dunia teknik sebagai *heating value*. Selain melepas energi panas, terputusnya ikatan antar atom tersebut diikuti pula dengan reaksi oksidasi, yang ditandai dengan terikatnya atom oksigen dengan masing-masing atom karbon dan hidrogen membentuk karbon dioksida (CO₂) maupun air (H₂O).

Ditinjau dari H₂O yang merupakan salah satu produk proses pembakaran nilai kalor bahan bakar dapat dibedakan atas.

- Nilai kalor atas (NKA) yaitu bila nilai produk pembakaran dalam fase cair (jenuh).
- Nilai kalor bawah (NKB) jika H₂O produk pembakaran dalam fase gas.

Selisih antara NKA dan NKB merupakan panas laten penguapan total masa air yang dihasilkan oleh proses pembakaran satu satuan massa atau volume suatu bahan bakar. Nilai kalor dari bahan bakar diesel dapat diukur dengan bom kalori meter untuk memperoleh perkiraan nilai panasnya bisa dipakai rumus empiris dibawah ini.

$$\text{HHV} = 18.650 + 40 (\text{API} - 10) \text{ btu/lb}$$

(Sumber: Olaf A. Hougen, Second Edition Chemical Processes Principles)

h. Angka setana (*cetane number*)

Cetane number menunjukkan kemampuan bahan bakar untuk menyala sendiri. Skala *cetane number* biasanya menggunakan referensi berupa campuran antara normal setana (C₁₆H₃₄) dengan *alpha methyl naphthalene* (C₁₀H₇CH₃) atau dengan *heptamethyl-nonane* (C₁₆H₃₄). Normal setana memiliki *cetane number* 100, *alpha methyl naphthalene* memiliki *cetane number* sebesar 0, dan *heptamethylnonane* memiliki *cetane number* sebesar 15. *Cetane number* suatu bahan bakar didefinisikan sebagai persentase volume dari normal setana dengan campurannya tersebut. *Cetane number* yang tinggi menunjukkan bahwa bahan bakar dapat menyala pada temperatur yang relatif lebih rendah, dan sebaliknya *cetane number* rendah menunjukkan bahan bakar baru dapat menyala pada temperatur yang relatif tinggi. Penggunaan bahan bakar mesin diesel yang mempunyai *cetane number* yang tinggi dapat mencegah terjadinya knocking karena begitu bahan bakar diinjeksikan ke dalam silinder pembakaran maka bahan bakar akan langsung terbakar dan tidak terakumulasi (Shreve, 1956). Beberapa penelitian menunjukkan bahwa *cetane number* biodiesel lebih tinggi dari pada minyak diesel (solar). *Cetane number* minyak diesel rata-rata 45 sedangkan

biodiesel 62 untuk yang berbasis kelapa sawit, 51 untuk jarak pagar dan 62,7 untuk yang berbasis kelapa sayur (Soerawidjaja, 2003).

2.4.2. Proses Pembuatan Biodiesel

Berdasarkan kandungan FFA dalam minyak nabati maka proses pembuatan biodiesel secara komersial dibedakan menjadi 2:

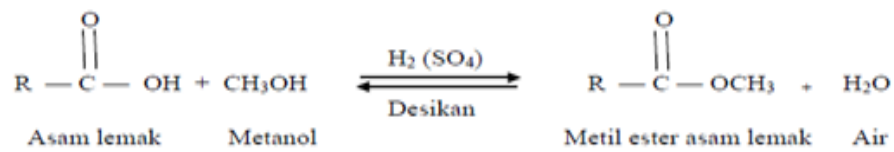
1. Esterifikasi dengan katalis asam (umumnya menggunakan asam sulfat) untuk minyak nabati dengan kandungan FFA tinggi dilanjutkan dengan transesterifikasi dengan katalis basa.
2. Transesterifikasi dengan katalis basa (sebagian besar menggunakan kalium hidroksida) untuk bahan baku refined oil atau minyak nabati dengan kandungan FFA rendah.

Proses pembuatan biodiesel dari minyak dengan kandungan FFA rendah secara keseluruhan terdiri dari reaksi transesterifikasi, pemisahan gliserol dari metil ester, pemurnian metil ester (netralisasi, pemisahan methanol, pencucian dan pengeringan/dehidrasi), pengambilan gliserol sebagai produk samping (asidulasi distilasi/rectifikasi). Proses esterifikasi dengan katalis asam diperlukan jika minyak nabati mengandung FFA diatas 5%. Jika minyak mengandung FFA rendah dibawah 5% maka langsung ditransesterifikasi dengan katalis basa maka FFA akan bereaksi dengan katalis dan membentuk sabun. Terbentuknya sabun dalam jumlah yang cukup besar dapat menghambat pemisahan gliserol dari metil ester dan berakibat terbentuknya emulsi selama proses pencucian. Jadi esterifikasi digunakan sebagai proses pendahuluan untuk mengkonversikan FFA menjadi metil ester sehingga mengurangi kadar FFA dalam minyak nabati dan selanjutnya ditransesterifikasikan dengan katalis basa untuk mengkonversikan trigilserida menjadi metil ester. (Ridho, 2016).

A. Esterifikasi

Esterifikasi adalah tahap konversi dari asam lemak bebas menjadi ester. Reaksi ini perlu dilakukan jika kadar FFA minyak lebih dari 5 %. Esterifikasi ini mereaksikan minyak lemak dengan alkohol. Katalis-katalis yang cocok adalah zat berkarakter asam kuat seperti asam sulfat, asam sulfonat organik, atau resin penukar kation asam kuat adalah katalis-katalis yang biasa digunakan. Katalis asam (H_2SO_4) 0,4% - 0,8%-b minyak nabati biasa dipakai untuk mendorong agar reaksi bisa berlangsung kekonversi yang sempurna pada temperatur rendah (misalnya paling tinggi 120 °C), reaktan methanol harus ditambahkan dalam jumlah yang sangat berlebih (biasanya lebih besar dari 10 kali nisbah stoikiometrik) dan air produk yang ikut bereaksi harus disingkirkan dari fase reaksi, yaitu fasa minyak. Melalui kombinasi-kombinasi yang tepat dari kondisi-kondisi reaksi dan metode penyingkiran air, konversi sempurna asam-asam lemak ke ester metilnya dapat dituntaskan dalam waktu 1 sampai beberapa jam. (Destiana. M, ITB 2007).

Menurut Andika (2007) esterifikasi merupakan reaksi antara asam lemak bebas dengan alkohol sehingga membentuk ester dan melepaskan molekul air. Reaksi esterifikasi dapat terjadi dengan bantuan katalis asam, seperti H_2SO_4 atau HCl. Katalis yang paling umum digunakan pada tahap ini adalah H_2SO_4 pekat (96%), dimana reaksi esterifikasi akan berlangsung baik dalam kondisi asam. Penggunaan katalis asam yang mengandung sulfat seperti H_2SO_4 dapat mengundang pertanyaan tentang kandungan sulfat dalam produk biodiesel. Akan tetapi hal ini tidak akan terjadi, karena ion sulfat tersebut akan berikatan dengan ion sodium dalam larutan basa selama reaksi transesterifikasi berlangsung membentuk sodium sulfat. Sodium sulfat ini merupakan garam larut dalam air dan akan hilang pada proses pencucian (Julianus, 2006). Lebih lanjut (Julianus, 2006) mengatakan bahwa pada tahap esterifikasi membutuhkan pengadukan dan pemanasan pada temperature 30-40°C. Selama 1-2 jam guna untuk mempercepat laju reaksi. Proses yang terjadi dalam reaksi esterifikasi dapat dilihat pada gambar 2.2. berikut.

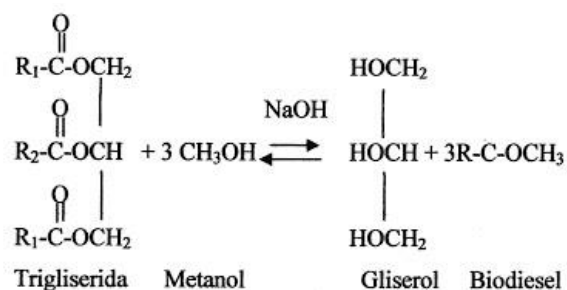


Gambar 2.2. Esterifikasi asam lemak dengan Methanol

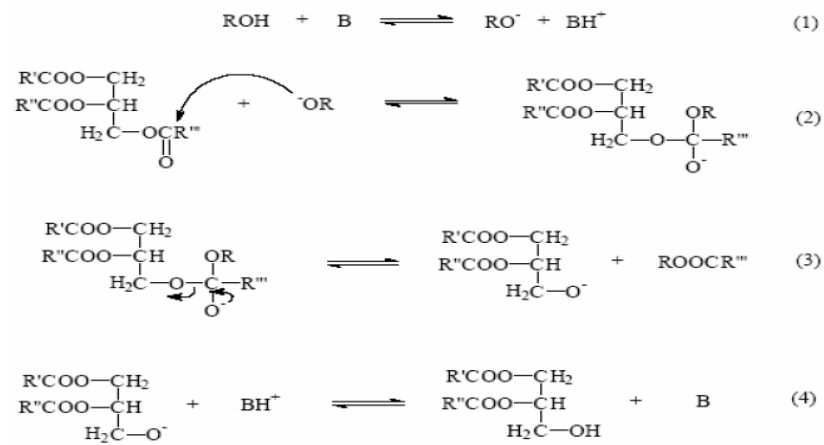
Esterifikasi biasa dilakukan untuk membuat biodiesel dari minyak berkadar asam lemak bebas tinggi (% Free Fatty Acid \geq 5%). Pada tahap ini, asam lemak bebas akan dikompersikan menjadi metil ester. Tahap esterifikasi bisa diikuti dengan tahap transesterifikasi, namun sebelum produk esterifikasi diumpankan ke tahap transesterifikasi, air dan bagian terbesar katalis asam yang dikandungnya harus disingkirkan terlebih dahulu. (Destiana. M, ITB, 2007).

B. Transesterifikasi

Biodiesel dihasilkan melalui hasil reaksi transesterifikasi dengan bantuan katalis. Transesterifikasi adalah suatu reaksi yang dihasilkan ester dimana salah satu pereaksinya juga merupakan senyawa ester. Transesterifikasi (biasa disebut dengan alkoholisis) adalah tahap konversi dari trigliserida (minyak nabati) menjadi alkyl ester, melalui reaksi dengan alkohol, dan menghasilkan produk samping yaitu gliserol. Diantara alkohol-alkohol monohidrik yang menjadi kandidat sumber/pemasok gugus alkil, methanol adalah yang paling umum digunakan karena harganya murah dan reaktifitasnya lebih tinggi (sehingga reaksi disebut methanolisis). Jadi, disebagian besar dunia ini, biodiesel praktis identik dengan ester metil asam-asam lemak (*Fatty Acids Methyl Ester, FAME*). Reaksi transesterifikasi dan mekanismenya dapat dilihat pada gambar 2.3. dan gambar 2.4. dibawah ini.



Gambar 2.3. Reaksi transesterifikasi dari trigliserida menjadi metil ester



Gambar 2.4. Mekanisme Reaksi transesterifikasi

Pada tahap transesterifikasi digunakan katalis basa kuat untuk mempercepat reaksi. Mekanisme transesterifikasi minyak nabati dengan katalis bisa terlihat pada gambar 2.6 pada tahap pertama adalah reaksi antara basa dan alkohol menghasilkan alkoksida dan katalis terprotonasi. Serangan Nukleofilik dari alkoksida pada gugus karbonil dari trigliserida menghasilkan sebuah intermediet (persamaan 2), alkil ester dan anion trigliserida terbentuk (persamaan 3). Pada tahap akhir akan terjadi deprotonasi dari katalis, yang selanjutnya menghasilkan katalis aktif yang baru (persamaan 4), katalis tersebut bereaksi kembali dengan molekul alkohol lainnya, sampai terbentuk monogliserida dan mengalami reaksi yang sama hingga menghasilkan alkil ester dan gliserol (Schuchart, *dkk*, 1998).

Hal-hal yang mempengaruhi reaksi transesterifikasi

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

1. Pengaruh air dan asam lemak bebas

Minyak nabati yang akan ditransesterifikasi harus memiliki angka asam yang lebih kecil dari 1. Banyak peneliti yang menyarankan agar kandungan asam lemak bebas lebih kecil dari 0,5% (<0,5%). Selain itu, semua bahan yang akan digunakan harus bebas dari air. Karena air akan bereaksi dengan katalis, sehingga

jumlah katalis menjadi berkurang. Kontak dengan udara juga harus dihindari untuk katalis agar tidak bereaksi dengan uap air dan karbon dioksida. Keberadaan air dan asam lemak bebas dapat menyebabkan reaksi saponifikasi atau reaksi penyabunan. Reaksi penyabunan merupakan reaksi hidrolisis lemak/minyak dengan menggunakan basa kuat seperti NaOH atau KOH sehingga menghasilkan gliserol dan garam asam lemak atau sabun. Dengan adanya sabun dalam produk biodiesel tentu akan sangat merugikan.

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 dalam 1 mol gliserol. Perbandingan alkohol dengan minyak nabati 4,8:1 dapat menghasilkan konversi 98% (Bradshaw and Meuly, 1944). Secara umum ditunjukkan bahwa semakin banyak jumlah alkohol yang digunakan, maka konversi yang diperoleh juga akan semakin bertambah. Pada rasio molar 6:1, setelah 1 jam konversi yang dihasilkan adalah 98-99%, sedangkan pada 3:1 adalah 74-89%. Menurut Encinar dkk., (2005) nilai perbandingan terbaik adalah 6:1 karena dapat memberikan konversi yang maksimum.

3. Pengaruh jenis alkohol

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

4. Pengaruh Jenis Katalis

Alkali katalis (katalis basa) akan mempercepat reaksi transesterifikasi bila dibandingkan dengan katalis asam. Katalis basa yang paling populer untuk reaksi transesterifikasi adalah natrium hidroksida (NaOH), kalium hidroksida (KOH), natrium metoksida (NaOCH_3), dan kalium metoksida (KOH). Reaksi transesterifikasi akan menghasilkan konversi yang maksimum dengan jumlah katalis 0,5-1,5% -b minyak nabati. Jumlah katalis yang efektif untuk reaksi adalah 0,5-b minyak nabati untuk natrium metoksida dan 1%-b untuk minyak nabati kalium hidroksida.

5. Jenis minyak nabati.

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

6. Pengaruh temperatur

Reaksi transesterifikasi dapat dilakukan pada temperatur 30-65 °C (titik didih methanol sekitar sekitar 65°C). Semakin tinggi temperatur, konversi yang diperoleh akan semakin tinggi untuk waktu yang lebih singkat. Dengan pemanasan atau menaikkan suhu, molekul memperoleh tambahan energi kinetik, lebih sering terjadi tumbukan dan lebih bertenaga, dan mengubah energi kinetik menjadi energi potensial. Agar bereaksi, molekul-molekul yang bertumbukan itu harus mengandung cukup energi potensial untuk mencapai keadaan transisi pada saat bertumbukan dan terjadi pematihan ikatan. Energi yang harus dimiliki molekul untuk melewati keadaan transisi ini merupakan energi aktivasi, sehingga semakin besar energi potensial yang dimiliki molekul akibat pemanasan atau kenaikan suhu, semakin mudah molekul melewati keadaan transisi dan reaksi yang terjadi semakin cepat.

7. Pengadukan

Pengadukan akan menambah frekuensi tumbukan antara molekul zat pereaksi dengan zat yang bereaksi. Hal tersebut dapat mempercepat reaksi dan reaksi terjadi secara sempurna. Semakin besar tumbukan semakin besar pula harga konstanta laju reaksi. Menurut mardina (2011) pengadukan 600 rpm pada rasio molar methanol terhadap minyak 6:1 memberikan % konversi yang optimum 97,51%.

8. 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. Sehingga waktu reaksi harus diketahui pada waktu berapa konversi optimal.