

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Katalis Berpengemban Karbon Aktif

2.1.1. Katalis

Katalis merupakan suatu zat yang mempercepat laju reaksi kimia dengan menurunkan energi aktivasi reaksi tersebut. Secara luas katalis dianggap tidak ikut bereaksi dalam reaksi yang terjadi, tetapi sebenarnya secara mekanisme suatu reaksi katalis ikut terlibat dalam proses reaksi, namun dihasilkan kembali pada akhir reaksi tanpa bercampur dengan senyawa produk. Proses reaksi dengan menggunakan katalis dikenal dengan reaksi katalisis.

Katalis pada umumnya mempunyai sifat-sifat sebagai berikut: aktivitas, stabilitas, selektivitas, umur, regenerasi dan kekuatan mekanik. Secara umum katalis mempunyai 2 fungsi yaitu mempercepat reaksi menuju kesetimbangan atau fungsi aktivitas dan meningkatkan hasil reaksi yang dikehendaki atau fungsi selektivitas (Nasikin dan Susanto, 2010). Katalis sebagai suatu substansi kimia mampu mempercepat laju reaksi kimia yang secara termodinamika dapat berlangsung. Hal ini disebabkan karena kemampuannya mengadakan interaksi dengan paling sedikit satu molekul reaktan untuk menghasilkan senyawa antara yang lebih aktif. Interaksi ini akan dapat meningkatkan ketepatan orientasi tumbukan, meningkatkan konsentrasi akibat lokalisasi reaktan, sehingga meningkatkan jumlah tumbukan dan membuka alur reaksi dengan energi pengaktifan yang lebih rendah (Gates, 1992)

Umumnya kenaikan konsentrasi katalis yang digunakan dalam reaksi akan menaikkan kecepatan reaksi. Peranan katalis dalam suatu reaksi memungkinkan reaksi berlangsung lebih cepat dibandingkan reaksi tanpa penggunaan katalis dikarenakan:

1. Katalis berperan dalam membuat mekanisme reaksi alternatif yang memiliki energi aktivasi yang lebih rendah.
2. Katalis berperan dalam memperbesar kemungkinan terjadinya tumbukan antara molekul reaktan, dikarenakan adanya proses adsorpsi reaktan pada sisi aktif

Katalis dapat digolongkan ke dalam 2 jenis, yaitu katalis homogen dan heterogen. Dalam reaksi dengan katalis homogen, katalis berada dalam fase yang sama dengan reaktan. Biasanya, semua reaktan dan katalis berada dalam satu fasa tunggal cair atau gas. Produksi biodiesel dengan katalis homogen secara umum menggunakan katalis H_2SO_4 , NaOH dan KOH (Busca, 2014). Dalam reaksi dengan katalis heterogen, katalis dan reaktan berada dalam fase yang berbeda. Katalis heterogen cenderung lebih mudah untuk dipisahkan dan digunakan kembali dari campuran reaksi karena fasa yang digunakan berbeda dengan produk reaksinya. Katalis heterogen juga lebih mudah dibuat dan mudah diletakkan pada reaktor karena fasa yang berbeda dengan pereaktannya.

Katalis heterogen paling banyak dikembangkan dewasa ini karena penggunaannya yang lebih efektif dan efisien. Pada dasarnya prinsip sintesis katalis heterogen dengan deposisi atau pendispersian logam aktif pada material support yang mempunyai luas permukaan yang tinggi. Tujuan penggunaan support adalah untuk mendapatkan penyebaran material katalis yang optimum sehingga luas permukaan reaksi lebih besar. Cara ini dapat menghasilkan katalis dengan efisiensi yang tinggi, luas permukaan spesifik logam maksimum, menaikkan stabilitas termal sehingga waktu hidup katalis menjadi lebih lama, dan menghasilkan katalis yang mudah diregenerasi. Tetapi pada beberapa reaksi katalitik, support diharapkan dapat memiliki aktivitas katalitik sehingga baik support maupun logam aktif dapat mempercepat reaksi (Richardson, 1989)

Supported katalis umumnya dipersiapkan dengan 2 tahapan :

1. Deposisi fasa aktif katalis pada support
2. Transformasi fasa aktif katalis sebagai sisi aktif

Katalis sebagai suatu substansi kimia mampu mempercepat laju reaksi kimia yang secara termodinamika dapat berlangsung. Hal ini disebabkan karena kemampuannya mengadakan interaksi dengan paling sedikit satu molekul reaktan untuk menghasilkan senyawa antara yang lebih aktif. Interaksi ini akan dapat meningkatkan ketepatan orientasi tumbukan, meningkatkan konsentrasi akibat lokalisasi reaktan, sehingga meningkatkan jumlah tumbukan dan membuka alur reaksi dengan energi pengaktifan yang lebih rendah (Gates, 1992).

Katalis tersusun oleh komponen-komponen yang dapat menunjang sifat dan fungsi katalitik yang diinginkan. Komponen tersebut antara lain:

- Support

Merupakan komponen katalis berupa benda padat yang kuat. Sifat padatan yang dipertimbangkan dalam pemilihan support adalah kekuatan mekanik, kestabilan pada rentang kondisi reaksi, luas permukaan yang besar, porositas, harga tidak terlalu mahal, dan inert. Pemilihan support sangat penting dalam proses pembuatan katalis heterogen. Support akan menentukan luas permukaan, porositas, stabilitas, aktifitas dan selektifitas katalis. Contoh support yang paling banyak digunakan misalnya alumina, silika alumina, carbon, zeolit, dll.

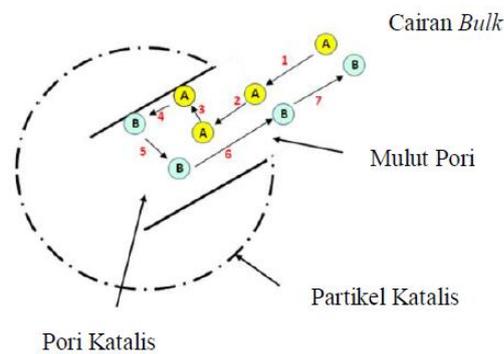
- Promotor

Promotor merupakan komponen katalis, selektifitas atau kestabilan katalis. Promotor dibedakan menjadi promotor tekstual yang berfungsi sebagai penstabil dan promotor struktural yang mengarahkan terbentuknya struktur intermediet tertentu.

- Fasa Aktif

Fasa aktif merupakan pengemban fungsi utama katalis yaitu mempercepat dan mengarahkan reaksi. Fasa aktif merupakan logam logam transisi yang memiliki orbital d kosong atau memiliki elektron tunggal yang akan disumbangkan pada molekul reaktan sehingga membentuk ikatan baru. Pada umumnya fasa aktif didispersikan pada support dan berjumlah maksimal 1% dari seluruh katalis yang ada (Lestari, 2012).

Pada katalis heterogen padat diyakini bahwa tidak seluruh permukaannya bereaksi. Hanya situs tertentu pada permukaan katalis yang berperan dalam reaksi, situs-situs tersebut disebut dengan situs aktif. Situs aktif dapat berupa atom tak berikatan yang dihasilkan dari ketidakseragaman permukaan atau atom dengan sifat kimia yang memungkinkan interaksi dengan atom atau molekul yang teradsorpsi reaktan. Suatu reaksi dengan katalis heterogen padat dari reaktan A menjadi produk B berlangsung sesuai mekanisme yang ditunjukkan pada Gambar 1.



Gambar 1. Mekanisme reaksi katalitik dengan katalis padat
(Busca, 2014)

Mekanisme reaksi yang terjadi adalah :

- (1) Transpor reaktan A dari cairan *bulk* ke mulut pori permukaan luar pelet katalis,
- (2) Difusi reaktan A dari mulut pori melalui pori katalis untuk mengisi permukaan dalamnya,
- (3) Adsorpsi reaktan A pada permukaan katalis,
- (4) Reaksi A pada permukaan katalis menghasilkan produk B,
- (5) Desorpsi produk B dari permukaan katalis,
- (6) Difusi produk B dari bagian depan pori ke mulut pori permukaan luar katalis,
- (7) Transfer produk B dari mulut pori pada permukaan luar katalis ke cairan *bulk*.

Permukaan katalis mencakup permukaan eksternal dan internal pori-pori. Untuk material yang sangat berpori, luas permukaan internal pori-pori jauh lebih tinggi daripada luas permukaan eksternal. Distribusi ukuran pori katalis dipengaruhi oleh kondisi preparasi dan jumlah masukan komponen aktif. Biasanya terdapat distribusi ukuran pori yang luas pada katalis, akan tetapi, katalis juga dapat dirancang untuk memiliki distribusi ukuran pori yang sangat kecil. Pada katalis, situs-situs aktif tersebar di seluruh matriks berpori. Dalam kondisi temperatur dan tekanan yang sesuai, gas secara bertahap dapat terserap pada permukaan padat dan akhirnya menyebabkan penyerapan menyeluruh (Busca, 2014).

Menurut Nurhayati (2008), untuk menilai baik tidaknya suatu katalis ada beberapa parameter yang harus diperhatikan, antara lain sebagai berikut:

1. Aktivitas, yaitu kemampuan katalis untuk mengkonversi reaktan menjadi produk yang diinginkan.
2. Selektivitas, yaitu kemampuan katalis mempercepat satu reaksi di antara beberapa reaksi yang terjadi sehingga produk yang diinginkan dapat diperoleh dengan produk sampingan seminimal mungkin.
3. Kestabilan, yaitu lamanya katalis memiliki aktivitas dan selektivitas seperti pada keadaan semula.
4. Rendemen katalis / *Yield*, yaitu jumlah produk tertentu yang terbentuk untuk setiap satuan reaktan yang dikonsumsi.
5. Kemudahan diregenerasi, yaitu proses mengembalikan aktivitas dan selektivitas katalis seperti semula.

2.1.2. Karbon Aktif

Karbon aktif merupakan senyawa *amorf* yang dihasilkan dari bahan-bahan yang mengandung karbon atau arang yang diperlakukan secara khusus untuk mendapatkan daya adsorpsi yang tinggi. Karbon aktif dapat mengadsorpsi gas dan senyawa-senyawa kimia tertentu atau sifat adsorpsinya selektif, tergantung pada besar atau volume pori-pori dan luas permukaan. Daya serap karbon aktif sangat besar, yaitu 25-100% terhadap berat karbon aktif.

Karbon aktif dapat dibuat dari semua bahan yang mengandung karbon baik berasal dari tumbuh-tumbuhan, binatang ataupun bahan tambang. Bahan-bahan tersebut antara lain berbagai jenis kayu, serbuk gergaji, sekam padi, tempurung kelapa, tulang/cangkang binatang, batubara dan lain-lain.

Bahan karbon telah sering digunakan sebagai penyangga katalis. Karbon aktif telah sering digunakan pada beberapa proses katalitik heterogen. Karbon aktif memiliki sifat yang baik sebagai penyangga karena bersifat inert, permukaan yang dapat dimodifikasi dan memiliki pori yang sangat besar (Lazaro M dkk, 2015). Dari beberapa penyangga katalis heterogen, karbon aktif memiliki banyak keuntungan antara lain ketersediaannya yang mudah, dimana sebagian besar

adalah limbah pertanian/perkebunan, biaya yang murah dan stabilitasnya pada temperatur rendah (Dejean A, dkk, 2017).

Sifat adsorpsi karbon aktif sangat tergantung pada porositas permukaannya, namun dibidang industri, karakterisasi karbon aktif lebih difokuskan pada sifat adsorpsi dari pada struktur porinya. Bentuk pori karbon aktif bervariasi yaitu berupa: silinder, persegi panjang, dan bentuk lain yang tidak teratur. Gugus fungsi dapat terbentuk pada karbon aktif ketika dilakukan aktivasi, yang disebabkan terjadinya interaksi radikal bebas pada permukaan karbon dengan atom-atom seperti oksigen dan nitrogen, yang berasal dari proses pengolahan ataupun atmosfer. Gugus fungsi ini menyebabkan permukaan karbon aktif menjadi reaktif secara kimiawi dan mempengaruhi sifat adsorpsinya. Oksidasi permukaan dalam produksi karbon aktif, akan menghasilkan gugus hidroksil, karbonil, dan karboksilat yang memberikan sifat amfoter pada karbon, sehingga karbon aktif dapat bersifat sebagai asam maupun basa (Sudirjo, 2006).

Faktor Faktor yang Mempengaruhi Daya Serap Karbon Aktif

1. Sifat Serapan

Banyak senyawa yang dapat diadsorpsi oleh arang aktif, tetapi kemampuannya untuk mengadsorpsi berbeda untuk masing- masing senyawa. Adsorpsi akan bertambah besar sesuai dengan bertambahnya ukuran molekul serapan dari struktur yang sama. Adsorpsi juga dipengaruhi oleh gugus fungsi, posisi gugus fungsi, ikatan rangkap, struktur rantai dari senyawa serapan.

2. Temperatur

Dalam pemakaian arang aktif dianjurkan untuk mengamati temperatur pada saat berlangsungnya proses. Faktor yang mempengaruhi temperatur proses adsorpsi adalah viskositas dan stabilitas thermal senyawa serapan. Jika pemanasan tidak mempengaruhi sifat-sifat senyawa serapan, seperti terjadi perubahan warna maupun dekomposisi, maka perlakuan dilakukan pada titik didihnya.

3. pH (Derajat Keasaman)

Untuk asam-asam organik, adsorpsi akan meningkat bila pH diturunkan, yaitu dengan penambahan asam-asam mineral. Ini disebabkan karena kemampuan asam mineral untuk mengurangi ionisasi asam organik tersebut. Sebaliknya bila pH

asam organik dinaikkan yaitu dengan menambahkan alkali, adsorpsi akan berkurang sebagai akibat terbentuknya garam.

4. Waktu Kontak

Bila arang aktif ditambahkan dalam suatu cairan, dibutuhkan waktu untuk mencapai kesetimbangan. Waktu yang dibutuhkan berbanding terbalik dengan jumlah arang yang digunakan. Pengadukan juga mempengaruhi waktu kontak. Pengadukan dimaksudkan untuk memberi kesempatan pada partikel arang aktif untuk berkontak dengan senyawa serapan. Untuk larutan yang mempunyai viskositas tinggi, dibutuhkan waktu kontak yang lebih lama.

2.1.3. Serbuk Gergaji Kayu *Acacia mangium* sebagai Karbon Aktif

Pohon *Acacia Mangium* memiliki kayu yang berwarna coklat pucat sampai coklat tua dengan tinggi bebas cabang hingga 30 meter. Porsi tinggi batang bebas cabang dapat lebih dari setengah tinggi pohon, bentuk batang silindris pada batang bawah dan diameter jarang lebih dari 50 cm, Permukaan kulit kasar dan beralur, berwarna abu-abu atau coklat. Kayu akasia berpori soliter dan berganda radial 2-3 pori, parenkim tipe selubung, kadang-kadang berbentuk sayap pada pori berukuran kecil, jari-jari sempit, pendek dan agak jarang (Jeker, 2011).

Menurut penelitian Danish M dkk (2013) Kayu *Acacia mangium* mengandung karbon 51,75% dan oksigen 48,25 % dan setelah dikarbonisasi dan diaktivasi menjadi karbon aktif kandungan karbon meningkat menjadi 84,37% dan kandungan oksigen menurun menjadi 15,63% dan memiliki luas permukaan sebesar 395,9 m²/g dengan pengukuran menggunakan BET.

Kayu *Acacia Mangium* dapat digunakan untuk *pulp*, kertas, papan partikel, krat dan kepingan-kepingan kayu. Selain itu juga berpotensi untuk kayu gergajian, *molding*, mebel dan vinir. Karena memiliki nilai kalori sebesar 4.800–4.900 kkal/kg, dapat digunakan untuk kayu bakar dan arang. (Krisnawati H dkk, 2011).

Kayu *Acacia mangium* memiliki kandungan biomassa yang tinggi, sehingga sangat potensial untuk digunakan sebagai karbon aktif. Kandungan biomassa pada kayu *Acacia mangium* berdasarkan penelitian ditunjukkan pada Tabel 2.

Tabel 2. Dugaan Biomassa (t/ha) *Acacia mangium* pada berbagai umur

Lokasi	Umur (tahun)	Batang	Cabang + Ranting	Kulit
Toman, Sumsel	2	20,85	14,73	4,02
Subanjeriji, Sumsel	2,5	27,1	10,4	a
Baserah, Riau	3	85,2	22,3	11,9
Maribaya, Jabar	3	13,9	2,4	a
Baserah, Riau	5	123,6	14,0	12,0
Sodong, Sumsel	5,5	82,1	23,8	a
Baserah, Riau	7	106,9	26,3	11,9
Toman, Sumsel	8,5	112,0	17,5	a
Subanjeriji, Sumsel	9	124,7	46,6	14,2
Maribaya, Jabar	10	71,9	10,3	a
Sodong, Sumsel	10	162,2	56,4	17,7

a = batang termasuk dengan kulit
(Krisnawati H dkk, 2011)

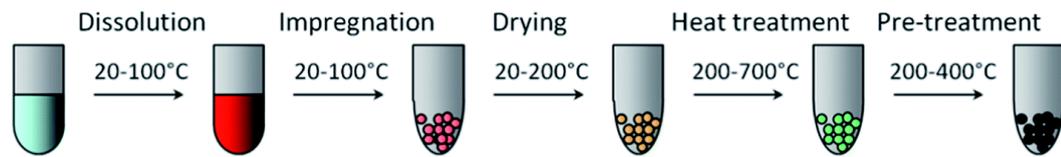
2.1.4. Sintesis Katalis dengan Metode Impregnasi

Impregnasi secara luas memiliki pengertian proses penjenjuran zat tertentu secara total. Penjenjuran ini dilakukan dengan mengisi pori-pori penyangga dengan larutan logam aktif melalui adsorpsi logam, yaitu dengan merendam support dalam larutan yang mengandung logam aktif. Dalam hal ini, penyangga memiliki fungsi sebagai penyedia permukaan yang luas agar lebih mudah menebarkan situs aktif, sehingga permukaan kontakannya lebih luas dan efisien. Impregnasi dilakukan jika pada support tidak terdapat anion atau kation yang dapat dipertukarkan dengan fasa aktif (Putra W, 2016).

Prinsip impregnasi adalah memasukkan katalis logam secara paksa ke dalam rongga-rongga support dengan cara merendam support ke dalam prekursor logam aktif disertai dengan pengadukan dan pemanasan.

Mekanisme impregnasi (Gambar 2) melalui beberapa tahapan penting, antara lain :

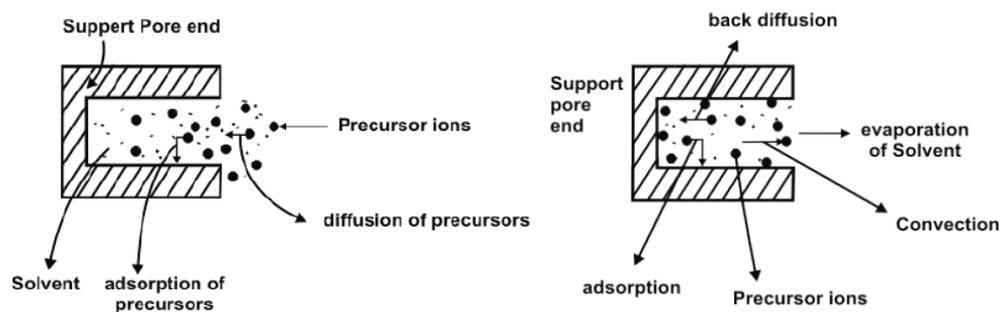
1. Kontak support dengan prekursor fasa aktif dalam jangka waktu tertentu.
2. Proses pengeringan support.
3. Aktivasi katalis dengan kalsinasi, reduksi atau perlakuan yang lain yang sesuai.



Gambar 2. Proses Sintesis Katalis melalui Metode Impregnasi
(Putra W, 2016)

Suatu katalis disintesis melalui metode impregnasi umumnya menggunakan senyawa yang dapat terlarut didalam air seperti garam-garam logam sulfat, karbonat, klorida, nitrat dan asetat ataupun dapat merupakan logam kompleks seperti logam asetilasetonat. Garam-garam ini umumnya dilarutkan dalam pelarut air, dikarenakan kelarutan yang tinggi untuk banyak prekursor.

Impregnasi logam kedalam support dilakukan dengan penambahan senyawa support kedalam larutan dan dilakukan pengadukan dengan pemanasan dibawah titik didih pelarut yang digunakan hingga terbentuk bubur (slurry) dengan variasi waktu dimana semakin lama waktu pencampuran diharapkan semakin banyak logam yang mengisi pori-pori support (Gambar 3)



Gambar 3. Gambaran Tahapan Impregnasi Fasa Aktif pada Support
(a) Difusi prekursor pada pori, (b) Setelah proses pengeringan
(Munnik P, dkk, 2015)

Menurut Setyawan (2015), Terdapat 4 probabilitas dalam peristiwa impregnasi logam pada permukaan zat padat support/pengembangan yaitu :

1. Semakin meningkat konsentrasi logam aktif yang diimpregnasikan ke permukaan pengembangan akan menyebabkan luas permukaan spesifik katalis meningkat. Fenomena ini dapat terjadi bila distribusi logam aktif yang diimpregnasikan pada support relatif merata ke semua permukaan dan

interaksi adhesi antara logam aktif dengan permukaan pengemban relatif lebih kuat sehingga tidak terjadi akumulasi pada mulut dan saluran pori.

2. Semakin meningkat konsentrasi logam aktif yang diimpregnasikan ke permukaan pengemban akan mengakibatkan penurunan luas permukaan spesifik katalis. Fenomena ini dapat dijelaskan bahwa logam aktif yang diimpregnasikan terdistribusi tidak merata atau terakumulasi pada mulut pori (*sintering*) dan menutup mulut pori. Pada keadaan ini terjadi interaksi kohesif antara logam aktif dengan logam aktif yang lebih kuat dibanding interaksi adesif logam dengan pengemban. Pada keadaan ini analisis dengan menggunakan metode BET dapat memberikan informasi terjadinya penurunan luas permukaan spesifik pengemban (katalis) meskipun logam yang terimpregnasikan menunjukkan peningkatan.

3. Semakin banyak logam aktif yang diimpregnasikan ke permukaan karbon aktif menyebabkan jumlah logam yang terimpregnasi justru semakin sedikit tetapi relatif mengakibatkan peningkatan luas permukaan spesifik padatan pengemban meskipun peningkatan luas permukaan tidak terlalu besar.

Fenomena ini dapat dijelaskan bahwa semakin tinggi jumlah logam aktif yang diimpregnasikan maka terjadi kompetisi antara logam aktif dengan logam aktif tersebut sehingga logam aktif yang satu dengan yang lain saling menghalangi. Selanjutnya terjadi akumulasi di satu tempat meskipun tidak pada mulut pori, sehingga tidak terdispersi dengan merata ke permukaan pengemban.

Pada keadaan ini kemungkinan terjadi lapisan *multilayer* dari logam aktif yang diimpregnasikan, sehingga keberadaan logam aktif pada lapisan kedua dan seterusnya akan mudah lepas kembali pada saat perlakuan dengan termal. Keadaan tersebut menyebabkan luas permukaan spesifik katalis meningkat meskipun tidak terlalu spektakuler, karena jumlah logam aktif yang terimpregnasi relatif sedikit.

4. Semakin banyak logam aktif yang diimpregnasikan menyebabkan logam aktif yang terimpregnasi relatif sedikit dan luas permukaan spesifik karbon sebagai katalis menjadi menurun.

Kejadian tersebut dapat disebabkan karena terjadinya kompetisi logam-logam aktif yang diimpregnasikan pada daerah mulut pori dan terjadi lapisan *multilayer* sehingga pada lapisan atau tumpukkan logam aktif yang berada diatas logam aktif yang lain kemungkinan mengalami interaksi yang lemah (adhesi logam aktif dengan permukaan pada mulut pori lebih kuat dibandingkan kohesi antar logam aktif), sehingga akan mengalami peristiwa desorpsi (pelepasan) dari logam aktif, dengan demikian jumlah logam aktif yang berada pada daerah mulut relatif sedikit dan menutupi mulut pori.

2.1.5. Kalium Hidroksida (KOH)

Katalis basa homogen seperti NaOH (natrium hidroksida) dan KOH (kalium hidroksida) merupakan katalis yang paling umum digunakan dalam proses pembuatan biodiesel karena dapat digunakan pada temperatur dan tekanan operasi yang relatif rendah serta memiliki kemampuan katalisator yang tinggi. Akan tetapi, katalis basa homogen sangat sulit dipisahkan dari campuran reaksi sehingga tidak dapat digunakan kembali dan pada akhirnya akan ikut terbuang sebagai limbah yang dapat mencemari lingkungan (Santoso, 2013).

Katalis Basa KOH memiliki sifat kimia seperti yang ditunjukkan pada Tabel 3. KOH dapat dimodifikasi menjadi katalis heterogen dengan impregnasi pada penyangga karbon karena KOH mengandung garam logam basa kuat yaitu K, ketika diimpregnasi garam logam akan terdifusi ke dalam pori penyangga katalis. Preparasi katalis basa yang disangga karbon dapat dilakukan dengan tiga tahapan yaitu kalsinasi, impregnasi basah dan aktivasi (Kaban, 2018). Logam K memiliki jari jari atom 203 pm ($1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$) dan jari jari ionik 138 pm (Saito, 1996)

Tabel 3. Sifat Kimia Kalium Hidroksida

Sifat Kimia	Keterangan
Rumus molekul	KOH
Densitas	56,11 g/cm ³
Massa molar	56,1 g/mol
Titik didih	1320 ⁰ C
Titik lebur	406 ⁰ C
Kelarutan dalam air	1100 g/L(25 ⁰ C)

(Pujaningryas, 2017)

2.1.6. Sumber Katalis Basa Heterogen Berbasis Biomassa

a. Limbah Cangkang

Limbah cangkang secara luas diteliti sebagai katalis basa heterogen untuk pembuatan biodiesel. Penerapan katalis basa padat dalam produksi biodiesel sangat menguntungkan karena mudah dipisahkan dan dapat digunakan kembali. Studi mengenai penggunaan katalis hijau untuk menggantikan katalis basa konvensional telah banyak dilaporkan. Sebagian besar studi memanfaatkan katalis dari kalsium karbonat yang berasal dari limbah organik seperti tulang dan cangkang hewan. Setelah pembakaran pada suhu tinggi, kalsium karbonat (CaCO_3) akan berubah menjadi kalsium oksida, yang merupakan katalis basa yang sangat aktif untuk produksi biodiesel.

Secara umum, CaO dapat diperoleh dari kalsium karbonat dari batu kapur, namun biaya dan lamanya waktu sintesis batu kapur yang merupakan bahan yang tidak dapat diperbarui menjadi faktor yang menjadi kekurangan penggunaan batu kapur, oleh karena itu katalis yang berasal dari limbah organik menjadi perhatian baru untuk dijadikan katalis pembuatan biodiesel karena tidak beracun, aman dalam penanganan dan penyimpanan, mudah diperoleh karena ketersediaan yang melimpah dari sumber yang dapat diperbarui dan murah. Limbah cangkang sebagian besar terdiri dari kalsium karbonat (CaCO_3) sebesar 96-98% , magnesium karbonat (MgCO_3), strontium karbonat (SrCO_3) , kalsium fosfat, zat organik dan air. Pemanfaatan limbah cangkang dapat mengurangi limbah dan menghasilkan nilai tambah, berbagai jenis CaCO_3 yang telah diselidiki sebagai katalis potensial untuk produksi biodiesel antara lain limbah cangkang, kulit telur, limbah fragmen karang, dan tulang hewan (Sayid Abdullah dkk, 2016)

b. Abu Biomasa

Beberapa penelitian menyelidiki potensi abu biomassa menjadi katalis untuk produksi biodiesel. Senyawa organik mengandung sejumlah karbon (C), oksigen (O) yang tinggi, garam logam kalium (K), natrium (Na), magnesium (Mg) dan kalsium (Ca). Setelah pembakaran pada suhu yang sangat tinggi, jumlah C dan O akan berkurang dan meninggalkan logam alkali seperti CaO, K_2O , dan MgO sebagai bahan aktif utama dalam abu. Kehadiran oksida dengan kebasaaan

yang tinggi pada abu meningkatkan kemampuan katalitik dalam sintesis biodiesel (Sayid Abdullah dkk, 2016).

c. Karbon Aktif sebagai *Support Katalis*

Karbon aktif adalah bentuk karbon *amorf* yang memiliki sifat porositas yang tinggi. Karbon aktif berasal dari bahan yang memiliki kandungan karbon yang tinggi seperti batu bara, kayu, tempurung kelapa dll. Karbon aktif secara luas digunakan dalam aplikasi pengendalian polusi termasuk filter udara dan gas sistem, pengolahan air limbah, penghilangan senyawa beracun seperti polutan organik, logam berat dan pewarna organik.

Karbon aktif memberikan luas permukaan melalui keberadaan jumlah pori pori yang tinggi dimana partikel logam aktif dapat diimbangkan. Pemanfaatan karbon aktif sebagai pengemban katalis dalam reaksi heterogen dapat mengurangi batasan transfer massa sehingga meningkatkan laju reaksi. Pengemban katalis yang tersedia secara komersial seperti alumina dan silika sangat mahal sehingga menghambat penggunaan lebih luas, untuk itu penggunaan katalis berpengemban karbon aktif yang mudah diperoleh dan murah dapat memperkecil biaya produksi

Beberapa penelitian meyelidiki potensi karbon aktif teraktivasi yang diperoleh dari biomassa sebagai pengemban katalis yang diimpregnasi logam aktif tertentu untuk meningkatkan kinerja katalitiknya. Bahan kimia yang mengandung senyawa K atau Ca secara signifikan meningkatkan kemampuan katalitik katalis karbon aktif, jumlah situs aktif yang tinggi dalam karbon aktif ditunjukkan oleh porositas permukaan memberikan daya serap yang cukup untuk reaksi sintesis biodiesel berlangsung (Sayid Abdullah dkk, 2016).

2.1.7. Faktor Faktor yang Mempengaruhi Impregnasi pada Karbon Aktif

Suhu dan Waktu pirolisis, perbandingan larutan impregnasi dan sifat dari bahan pengaktivasi mempengaruhi karakteristik dari karbon aktif yang dihasilkan melalui aktivasi kimia, meliputi banyaknya karbon dihasilkan, luas permukaan spesifik dan sisi aktif karbon (Aristide, 2017). Dalam proses impregnasi, faktor faktor yang mempengaruhi antara lain :

a. Rasio Impregnasi

Perbandingan impregnasi KOH merupakan faktor yang mempengaruhi % kalium pada katalis. Rasio impregnasi KOH yang semakin tinggi menyebabkan

% kalium pada katalis juga semakin tinggi. Kenaikan perbandingan impregnasi dan perlakuan panas dapat menyebabkan destruksi struktur karbon dan meningkatkan massa karbon yang hilang ketika dibakar, kemungkinan terjadinya dekomposisi dari bahan awal, dispersi yang buruk, interaksi katalitik dari bahan aktif dengan penyangga yang lemah. Penelitian yang telah dilaporkan menggunakan rentang konsentrasi dari bahan pengaktivasi dari 10% sampai > 100% pada basis berat bahan penyangga (Aristide,2017)

b. Waktu Impregnasi

Waktu impregnasi menandakan waktu kontak antara karbon aktif dengan larutan untuk menjerap suatu logam. Semakin lama waktu kontak maka semakin banyak logam yang teradsorpsi karena semakin banyak kesempatan partikel arang aktif yang kontak dengan logam, hal ini menyebabkan semakin banyak logam yang terikat di dalam pori-pori arang aktif. Telah diketahui bahwa lamanya waktu kontak atau waktu adsorpsi antara adsorbat dan adsorben sangat mempengaruhi proses adsorpsi itu sendiri. Sejauh ini, waktu impregnasi dengan larutan KOH yang pernah dilaporkan adalah 24 jam (Sari G, 2018)

c. Suhu Karbonisasi

Rentang suhu karbonisasi yang memungkinkan berada pada 400°C sampai 900°C. Suhu yang lebih tinggi meningkatkan massa biomassa yang hilang. Massa yang hilang tidak terlalu signifikan pada suhu antara 500°C sampai 800°C. Karbonisasi dengan menggunakan rentang suhu ini menyebabkan biomassa dapat terkonversi menjadi karbon (Aristide,2017). Sejauh ini suhu karbonisasi yang telah dilaporkan untuk membuat karbon aktif dari biomassa yang diimpregnasi dengan KOH adalah 500°C (Kaban, 2018)

2.2. Biodiesel

Biodiesel merupakan bahan bakar yang terdiri dari campuran mono alkyl ester dari rantai panjang asam lemak, yang dipakai sebagai alternatif bagi bahan bakar mesin diesel dan terbuat dari sumber terbarui seperti minyak nabati misalnya: minyak sawit, minyak kelapa, minyak kemiri, minyak jarak pagar, dan minyak berbagai tumbuhan yang mengandung trigliserida. Biodiesel tergolong

bahan bakar yang dapat diperbaharui karena diproduksi dari hasil pertanian, antara lain: jarak pagar (*Jatropha curcas*), kelapa sawit, kedelai, jagung, kapas, dan juga bisa dari lemak hewan. Penggunaan biodiesel cukup sederhana, dapat terurai (biodegradable), tidak beracun dan pada dasarnya bebas kandungan belerang (Hendra D dkk,2018).

Biodiesel memiliki kelebihan dibandingkan dengan solar (Arpiwi, 2015) antara lain:

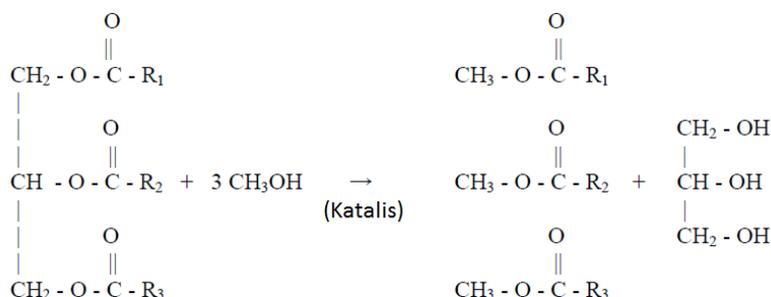
1. Termasuk bahan bakar yang dapat diperbaharui
2. Tidak memerlukan modifikasi mesin diesel yang telah ada
3. Tidak memperparah efek rumah kaca karena siklus karbon yang terlibat pendek
4. Kandungan energi yang hampir sama dengan kandungan energi petroleum diesel (sekitar 80 % dari petroleum diesel)
5. Penggunaan biodiesel dapat memperpanjang usia mesin diesel karena memberikan lubrikasi lebih daripada bahan bakar petroleum.
6. Aman digunakan karena lebih terurai daripada gula, kandungan racunnya 10 kali lebih rendah daripada garam, memiliki flash point yang tinggi yaitu sekitar 2000°C, sedangkan bahan bakar diesel petroleum flash pointnya hanya sekitar 700°C.
7. Bilangan setana yang lebih tinggi daripada petroleum diesel.
8. Hasil pembakaran dari biodiesel ini,90% mengurangi total hydrocarbon yang tidak terbakar, 75 - 90% mengurangi senyawa hidrokarbon aromatic, secara signifikan mengurangi karbon monoksida dan 90% mengurangi resiko kanker.

Pada prinsipnya, proses pembuatan biodiesel sangat sederhana. Biodiesel dihasilkan melalui proses yang disebut reaksi esterifikasi asam lemak bebas atau reaksi transesterifikasi trigliserida dengan alkohol dengan bantuan katalis dan dari reaksi ini akan dihasilkan metil ester/etil ester asam lemak dan gliserol.

2.3. Reaksi Transesterifikasi

Reaksi transesterifikasi merupakan reaksi antara trigliserida dengan alkohol dan katalis membentuk metil ester asam lemak (FAME) dan gliserol sebagai produk samping. Transesterifikasi dengan katalis basa pada umumnya berlangsung lebih cepat dari pada katalis asam karena reaksi berangsung searah.

Minyak tidak boleh mengandung air agar reaksi berjalan sempurna dengan katalis basa. Reaksi transesterifikasi ditunjukkan pada Gambar 4.



Gambar 4. Reaksi transesterifikasi minyak nabati menjadi biodiesel
(Hendra D dkk, 2018)

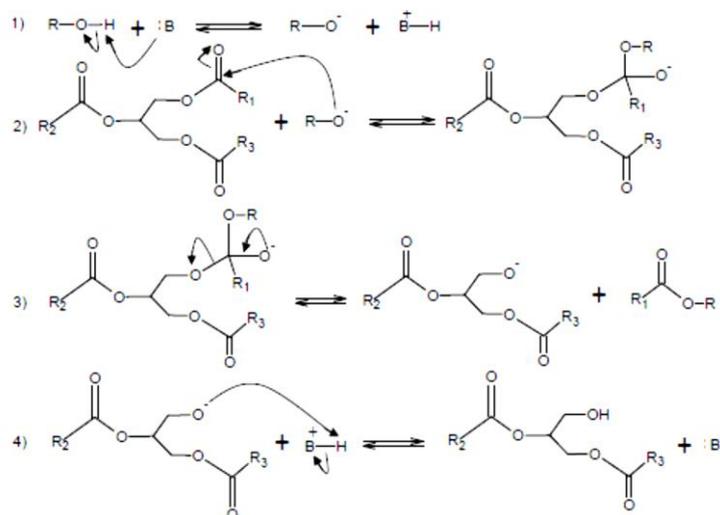
Proses yang terjadi selama transesterifikasi dengan katalis basa :

1. Abstraksi proton alkohol oleh katalis basa membentuk anion alkoksida;
2. Penyerangan gugus karbonil trigliserida oleh anion alkoksida membentuk zat antara tetrahedral;
3. Terjadi penataan ulang membentuk ion digliserida dan molekul alkil ester;
4. Ion digliserida tersebut kemudian bereaksi dengan basa terprotonasi membentuk digliserida dan katalis basa.

Tahapan reaksi ini berulang dua kali hingga membentuk gliserol dan alkil ester asam lemak. Kondisi proses produksi biodiesel dengan menggunakan katalis basa adalah:

1. Reaksi berlangsung pada temperatur dan tekanan yang rendah (150°F dan 20 psi).
2. Menghasilkan konversi yang tinggi (98%) dengan waktu reaksi dan terjadinya reaksi samping yang minimal.
3. Konversi langsung menjadi biodiesel tanpa tahap *intermediate*.
4. Tidak memerlukan konstruksi peralatan yang mahal.

Mekanisme reaksi transesterifikasi dengan katalis basa ditunjukkan pada Gambar 5.



Gambar 5. Mekanisme reaksi transesterifikasi dengan katalis basa
(Hendra D dkk, 2018)

Faktor faktor yang mempengaruhi reaksi transesterifikasi

a. Lama reaksi

Semakin lama waktu reaksi semakin banyak produk yang dihasilkan karena keadaan ini akan memberikan kesempatan terhadap molekul-molekul reaktan untuk bertumbukan satu sama lain. Namun setelah kesetimbangan tercapai tambahan waktu reaksi tidak mempengaruhi reaksi.

b. Rasio perbandingan alkohol dengan minyak

Rasio molar antara alkohol dengan minyak nabati sangat mempengaruhi dengan metil ester yang dihasilkan. Semakin banyak jumlah alkohol yang digunakan maka konversi ester yang dihasilkan akan bertambah banyak. Perbandingan molar antara alkohol dan minyak nabati yang biasa digunakan dalam proses industri untuk mendapatkan produksi metil ester yang lebih besar dari 98% berat adalah 6 : 1

c. Jenis katalis

Katalis adalah suatu zat yang berfungsi mempercepat laju reaksi dengan menurunkan energi aktivasi, namun tidak menggeser letak keseimbangan. Penambahan katalis bertujuan untuk mempercepat reaksi dan menurunkan kondisi operasi. Tanpa katalis reaksi transesterifikasi baru dapat berjalan pada suhu

250°C. Ketika reaksi selesai, kita akan mendapatkan massa katalis yang sama seperti pada awal kita tambahkan. Katalis yang dapat digunakan dapat berupa katalis homogen atau heterogen.

Katalis homogen adalah katalis yang mempunyai fasa sama dengan reaktan dan produk. Katalis homogen yang banyak digunakan pada reaksi transesterifikasi adalah katalis basa/alkali seperti kalium hidroksida (KOH) dan natrium hidroksida (NaOH). Penggunaan katalis homogen ini mempunyai kelemahan yaitu: bersifat korosif, berbahaya karena dapat merusak kulit, mata, paru-paru bila tertelan, sulit dipisahkan dari produk sehingga terbuang pada saat pencucian, mencemari lingkungan, tidak dapat digunakan kembali. Keuntungan dari katalis homogen adalah tidak dibutuhkannya suhu dan tekanan yang tinggi dalam reaksi.

Katalis heterogen adalah katalis yang mempunyai fasa yang tidak sama dengan reaktan dan produksi. Jenis katalis heterogen yang dapat digunakan pada reaksi transesterifikasi adalah CaO, MgO. Keuntungan menggunakan katalis ini mempunyai aktivitas yang tinggi, kondisi reaksi yang ringan, masa hidup katalis yang panjang biaya katalis yang rendah, tidak korosif, ramah lingkungan dan menghasilkan sedikit masalah pembuangan, dapat dipisahkan dari larutan produksi sehingga dapat digunakan kembali.

Katalis berfungsi untuk mempercepat reaksi dan menurunkan energi aktivasi sehingga reaksi dapat berlangsung pada suhu kamar sedangkan tanpa katalis reaksi dapat berlangsung pada suhu 250°C, katalis yang biasa digunakan dalam reaksi transesterifikasi adalah katalis basa seperti kalium hidroksida (KOH) dan natrium hidroksida (NaOH). Reaksi transesterifikasi dengan katalis basa akan menghasilkan konversi minyak nabati menjadi metil ester yang optimum (94% - 99%) dengan jumlah katalis 0,5% – 1,5% b/b minyak nabati. Jumlah katalis KOH yang efektif untuk menghasilkan konversi yang optimum pada reaksi transesterifikasi adalah 1% bb minyak nabati.

Katalis-katalis dengan komponen kalsium dan magnesium kurang baik digunakan sebagai katalis karena cenderung membentuk sabun (memiliki sifat ganda). Senyawa yang mengikat komponen Si, Mg dan Al cenderung berfungsi sebagai penyangga katalis. Katalis Logam seperti Cu dan Sn pada reaksi

metanolisis tidak ditemukan hasil berupa metil ester. Katalis yang bersumber dari limbah seperti janjang sawit dan limbah sekam padi juga dapat digunakan sebagai katalis. Sekam padi mengandung senyawa dengan komponen K dan Na, janjang sawit banyak mengandung komponen K yang baik sebagai katalis

d. Suhu

Kecepatan reaksi transesterifikasi meningkat pada suhu yang mendekati titik didih alhohol yang digunakan. Suhu selama reaksi transesterifikasi dapat dilakukan pada rentang suhu 30- 65°C dan dijaga selama proses, tergantung dari jenis minyak yang digunakan. Dalam proses transesterifikasi perubahan suhu reaksi menyebabkan gerakan molekul semakin cepat (tumbukan antara molekul pereaksi meningkat) atau energi yang dimiliki molekul bisa mengatasi energi aktivasi dengan kata lain perubahan suhu akan mempengaruhi probabilitas atau peluang molekul dengan energi yang sama atau lebih tinggi dari energi aktivasi.

Suhu mempengaruhi viskositas dan densitas, karena viskositas dan densitas merupakan dua parameter fisis penting yang mempengaruhi pemanfaatan biodiesel sebagai bahan bakar. Semakin tinggi suhu menyebabkan gerakan molekul semakin cepat atau energi kinetik yang dimiliki molekul-molekul pereaksi semakin besar sehingga tumbukan antara molekul pereaksi juga meningkat.

e. Pengadukan

Peningkatan kecepatan pengadukan meningkatkan kecepatan reaksi karena dengan pengadukan akan mempercepat pergerakan molekul dan memperbesar peluang terjadinya tumbukan antar molekul. Pada awal reaksi, pengadukan berfungsi untuk mendorong terjadinya difusi antar minyak sampai terbentuk metil ester.

f. Lama waktu pengendapan (settling)

Lama waktu pengendapan berpengaruh pada proses transesterifikasi 2 tahap yaitu melakukan dua kali proses transesterifikasi. Pengendapan bertujuan untuk memisahkan gliserol dan biodiesel. Waktu pengendapan metil ester mempengaruhi bilangan asam. Ketika pengendapan yang lebih lama, diduga tingkat oksidasi pada proses dua tahap lebih tinggi dari pada proses satu tahap. Hal ini mengakibatkan bilangan asam menjadi lebih tinggi. Umumnya, biodiesel

cenderung mudah mengalami kerusakan oleh proses oksidasi dan hidrolisis pada waktu penyimpanan karena adanya asam lemak tak jenuh yang merupakan penyusun komposisi biodiesel

g. Kandungan air

Keberadaan air yang berlebihan dapat menyebabkan sebagian reaksi dapat berubah menjadi reaksi sabun atau saponifikasi yang akan menghasilkan sabun, sehingga meningkatkan viskositas, terbentuknya gel dan dapat menyulitkan pemisahan antara gliserol dan Biodiesel.

h. Metanol

Jenis alkohol yang selalu dipakai pada proses transesterifikasi adalah metanol dan etanol. Metanol merupakan jenis alkohol yang paling disukai dalam pembuatan biodiesel karena metanol (CH_3OH) mempunyai keuntungan lebih mudah bereaksi atau lebih stabil dibandingkan dengan etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) karena metanol memiliki satu ikatan karbon sedangkan etanol memiliki dua ikatan karbon, sehingga lebih mudah memperoleh pemisahan gliserol dibanding dengan etanol. Kerugian dari metanol adalah metanol merupakan zat beracun dan berbahaya bagi kulit, mata, paru-paru dan pencernaan dan dapat merusak plastik dan karet terbuat dari batu bara metanol berwarna bening seperti air, mudah menguap, mudah terbakar dan mudah bercampur dengan air. Etanol lebih aman, tidak beracun dan terbuat dari hasil pertanian, etanol memiliki sifat yang sama dengan metanol yaitu berwarna bening seperti air, mudah menguap, mudah terbakar dan mudah bercampur dengan air. Metanol dan etanol yang dapat digunakan hanya yang murni 99%. Metanol memiliki massa jenis 0,7915 g/m³, sedangkan etanol memiliki massa jenis 0,79 g/m³.

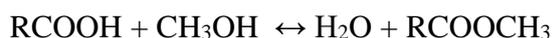
2.4. Pembuatan Biodiesel dari Minyak Nabati

a. Esterifikasi

Minyak-lemak mentah tak jarang mengandung asam lemak bebas dalam jumlah besar. Asam lemak bebas adalah asam lemak yang berada sebagai asam bebas tidak terikat sebagai trigliserida. Asam lemak bebas dihasilkan oleh proses hidrolisis dan oksidasi biasanya bergabung dengan lemak netral. Hasil reaksi hidrolisa minyak sawit adalah gliserol dan ALB. Reaksi ini akan dipercepat

dengan adanya faktor-faktor panas, air, keasaman, dan katalis. Semakin lama reaksi ini berlangsung, maka semakin banyak kadar ALB yang terbentuk. Asam lemak bebas dalam konsentrasi tinggi yang terikut dalam minyak nabati sangat merugikan. Tingginya asam lemak bebas ini mengakibatkan rendemen minyak turun. Untuk itulah perlu dilakukan usaha pencegahan terbentuknya asam lemak bebas dalam minyak sawit. Kenaikan asam lemak bebas ditentukan mulai dari saat buah dipanen sampai buah diolah di pabrik. Kenaikan ALB ini disebabkan adanya reaksi hidrolisa pada minyak.

Proses hidrolisa selama di pabrik untuk minyak-lemak mentah seperti ini, mendahului proses transesterifikasi, dilakukan proses esterifikasi. Definisi ilmiah esterifikasi adalah reaksi pembentukan ester dari asam karboksilat dengan alkohol. Asam lemak bebas diubah menjadi ester metil asam lemak melalui reaksi dengan metanol :



Asam lemak bebas + Metanol \leftrightarrow Air + Ester alkil asam lemak

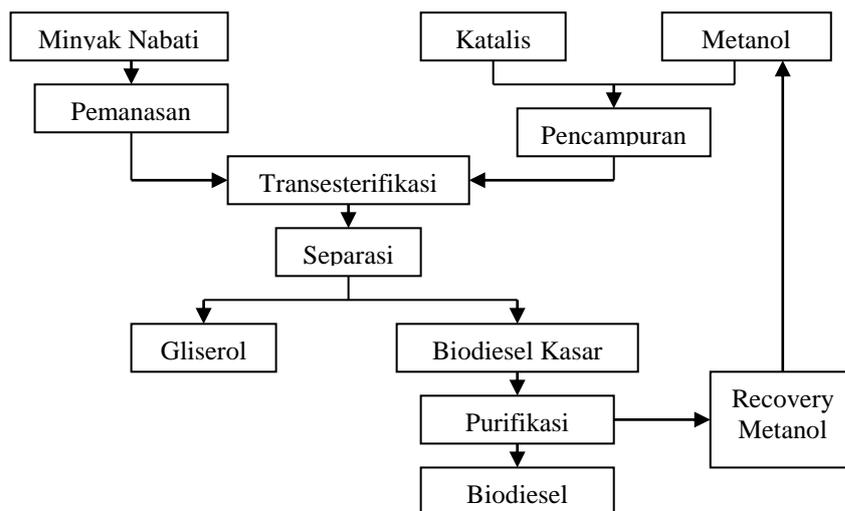
Reaksi esterifikasi ini merupakan reaksi kesetimbangan endoterm, sehingga diperlukan pemanasan untuk mempercepat reaksi ini. Walaupun reaksi ini sudah dipercepat dengan katalis, namun masih merupakan reaksi kesetimbangan yang relatif lambat. Katalis yang cocok untuk reaksi esterifikasi adalah asam kuat, seperti asam sulfat, asam sulfonat organik, dan resin penukar kation asam kuat.

b. Transesterifikasi

Salah satu proses pembuatan biodiesel yang paling banyak digunakan dalam industri adalah transesterifikasi minyak nabati. Transesterifikasi adalah reaksi antara trigliserida dan alkohol menghasilkan gliserol bebas dan ester alkil asam lemak, yang pertama kali dilakukan pada tahun 1853 oleh ilmuwan E. Duffy dan J. Patrick. Transesterifikasi adalah penggantian gugus alkohol dari ester dengan alkohol lain. Umumnya katalis yang digunakan adalah NaOH atau KOH. Metanol lebih umum digunakan untuk proses transesterifikasi karena harganya lebih murah dan lebih mudah untuk didaur ulang kembali, walaupun tidak

menutup kemungkinan untuk menggunakan jenis alkohol lainnya seperti etanol.

Transesterifikasi merupakan suatu reaksi kesetimbangan untuk mendorong reaksi agar bergerak ke arah hasil reaksi sehingga dihasilkan mestil ester (biodiesel) maka perlu digunakan alkohol dalam jumlah yang berlebih atau salah satu produk yang dihasilkan harus dipisahkan. Tahap proses pembuatan biodiesel dari minyak nabati ditunjukkan pada Gambar 2.6.



Gambar 6. Tahap Proses Pembuatan Biodiesel
(Arpiwi, 2015)

Faktor utama yang mempengaruhi rendemen ester yang dihasilkan pada reaksi transesterifikasi adalah rasio molar antara trigliserida dan alkohol, jenis katalis yang digunakan, suhu reaksi, waktu reaksi, kandungan air dan kandungan asam lemak bebas pada bahan baku yang dapat menghambat reaksi. Faktor lain yang mempengaruhi kandungan ester pada biodiesel, diantaranya kandungan gliserol, jenis alkohol yang digunakan pada reaksi transesterifikasi, jumlah katalis sisa dan kandungan sabun.

Pada proses transesterifikasi, selain menghasilkan biodiesel, hasil sampingannya adalah gliserin (gliserol). Gliserin dapat dimanfaatkan dalam pembuatan sabun, bahan baku sabun ini berperan sebagai pelembab (*moistourising*).

c. Pencucian

Tujuan pemurnian biodiesel (ester metil asam lemak) adalah untuk menghilangkan sisa katalis, sisa gliserol dan ion logam sebagai sabun. Ketiga zat pengotor tadi lazim berada pada fasa ester metil asam lemak ketika pemisahannya dengan fasa gliserol. Sisa katalis sebagai hidroksidanya ataupun metoksida masih tertinggal pada ester metil asam lemak setelah proses pemisahan fasa gliserol dan fasa ester metil asam lemak harus dihilangkan karena akan menyebabkan kerusakan yang berupa korosi basa pada pompa injeksi dan berbagai bagian sistem bahan bakar. Sisa katalis ini mengakibatkan ester metil asam lemak akan bersifat basa yang seharusnya netral atau dengan keasamanan 0,5 mg KOH/gnya.

Gliserol merupakan produk metanolisis trigliserida minyak nabati dan dihasilkan bersama-sama dengan ester metil asam lemak. Sebagian kecil gliserol akan berada pada fasa ester metil asam lemak ketika proses pemisahan fasa sedangkan sebagian besar akan terbawa pada fasa bawahnya. Gliserol yang tertinggal harus dihilangkan sampai kurang dari 0,24%-berat. Kadar gliserol yang tinggi akan mengakibatkan terbentuknya gum pada nosel injeksi bahan bakar di ruang mesin.

Sabun merupakan hasil reaksi samping pembuatan ester metil asam lemak yang diakibatkan adanya air dalam kadar kecil sekalipun. Sebagian besar sabun yang terbentuk akan terbawa pada fasa gliserol ketika pemisahannya, tetapi kadar sabun yang tinggi akan mengakibatkan akumulasi sabun padat pada pompa injeksi bahan bakar yang mengakibatkan terganggunya gerak komponen-komponen pompa injeksi bahan bakar. Monitor dari kadar sabun dapat diketahui dari angka asam yang terlalu rendah.

Ketiga pengotor ester metil asam lemak tersebut memiliki sifat larut di dalam air dengan baik sebaliknya ester metil asam lemak tidak larut di dalam air, sehingga cara pemisahan ester metil asam lemak dengan pengotornya yang paling sederhana adalah mencucinya dengan air.

Pencucian dilakukan menggunakan air hangat pada suhu 60-70°C sampai air pencucian berwarna jernih dan pHnya 7. Pengadukan dilakukan secara perlahan, air cucian dipisahkan setelah terbentuk dua fasa antara biodiesel dan fasa air.

d. Pengeringan Biodiesel

Langkah pemurnian selanjutnya adalah pengeringan yaitu pemisahan ester metil asam lemak dari air dan metanol yang tersisa ketika proses pencucian. Biodiesel (ester metil asam lemak) dipanaskan dan divakum.

2.5. Sifat-Sifat Penting dari Biodiesel

a. Viskositas

Viskositas (kekentalan) merupakan sifat intrinsik fluida yang menunjukkan resistensi fluida terhadap alirannya, karena gesekan di dalam bagian cairan yang berpindah dari suatu tempat ke tempat yang lain mempengaruhi pengatoman bahan bakar dengan injeksi kepada ruang pembakaran, akibatnya terbentuk pengendapan pada mesin.

Viskositas yang tinggi atau fluida yang masih lebih kental akan mengakibatkan kecepatan aliran akan lebih lambat sehingga proses derajat atomisasi bahan bakar akan terlambat pada ruang bakar. Untuk mengatasi hal ini perlu dilakukan proses kimia yaitu proses transesterifikasi untuk menurunkan nilai viskositas minyak nabati itu sampai mendekati viskositas biodiesel Standar Nasional Indonesia (SNI) dan standar Solar. Pada umumnya viskositas minyak nabati jauh lebih tinggi dibandingkan viskositas solar, sehingga biodiesel turunan minyak nabati masih mempunyai hambatan untuk dijadikan sebagai bahan bakar pengganti solar.

Viskositas dapat dibedakan atas viskositas dinamik (μ) dan viskositas kinematik (ν). Viskositas kinematik merupakan perbandingan antara viskositas dinamik (*absolute*) dengan densitas (rapat massa) fluida.

$$\nu = \frac{\mu}{\rho}$$

dimana :

ν = Viskositas kinematik (cSt)

μ = Viskositas dinamik (centipoise)

ρ = Rapat massa (g/cm^3)

Viscositas dinamik dapat diukur dengan alat Viscometer Oswald. Persamaan untuk menentukan viscositas kinematik dengan menggunakan Viscometer Oswald

$$\mu = K \times t$$

dimana :

μ = viscositas kinematik (cSt)

K = konstanta viscometer Oswald

t = waktu mengalir fluida didalam pipa viscometer (detik)

b. Densitas (Rapat Massa)

Massa 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 massa per satuan volume.

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

dimana :

ρ = rapat massa (kg/m^3)

m = massa (kg)

v = volume (m^3)

c. Titik Nyala (*Flash Point*)

Titik nyala (*flash point*) adalah suhu terendah dimana suatu bahan bakar tersebut mudah terbakar ketika bereaksi dengan udara. Titik nyala yang sangat tinggi dapat menyebabkan detonasi yaitu ledakan kecil yang terjadi sebelum bahan bakar masuk ruang pembakaran. Hal ini juga dapat meningkatkan resiko berbahaya pada saat penyimpanan. Menurut SNI 04-7182-2006, standar titik nyala pada biodiesel minimal 100°C .

d. Bilangan Iod

Tingkat ketidakjenuhan atau banyaknya ikatan rangkap asam lemak penyusun biodiesel ditunjukkan melalui bilangan iod. Banyaknya senyawa asam lemak tak jenuh meningkatkan ferpormansi biodiesel pada temperatur rendah

karena senyawa ini memiliki titik leleh (*Melting Point*) yang lebih rendah. Biodiesel yang memiliki bilangan iod yang tinggi akan mengakibatkan polimerisasi dan pembentukan deposit pada *injector nozzle* dan cincin piston pada saat mulai pembakaran. Berdasarkan standar biodiesel Indonesia nilai maksimum bilangan Iod yang diperbolehkan untuk biodiesel yaitu 115 gram Iod/100 gram.

e. Kadar Air

Kadar air dalam minyak sangat berpengaruh pada kualitas minyak. Semakin kecil kadar air yang terdapat dalam minyak maka semakin baik kualitas minyak, hal ini dapat mengurangi kemungkinan terjadinya reaksi hidrolisis yang dapat menyebabkan kenaikan kadar asam lemak bebas. Kandungan air dalam bahan bakar juga menyebabkan turunnya panas pembakaran, berbisa dan bersifat korosif jika bereaksi dengan sulfur karena akan membentuk asam. Menurut SNI 04-7182-2006, karakteristik biodiesel standar harus memiliki kadar air maksimum sebesar 0,05%.

f. Bilangan Setana

Bilangan setana menunjukkan seberapa cepat bahan bakar mesin diesel yang dapat diinjeksikan keruang bahan bakar agar terbakar secara spontan. Struktur hidrokarbon penyusun minyak mempengaruhi bilangan setana pada biodiesel. Semakin rendah bilangan cetana maka semakin rendah pula kualitas penyalaan karena memerlukan suhu yang lebih tinggi (Hendartono, 2005). Bilangan setana standar pada biodiesel berdasarkan SNI 04-7182-2006 adalah minimum 51.

Biodiesel yang dihasilkan diuji apakah memenuhi standart (Kualitas) yang sudah dibakukan dalam SNI -04-7182-2006, yang telah disahkan dan diterbitkan oleh Badan Standarisasi Nasional (BSN) tanggal 22 Pebruari 2006 berlaku di Indonesia seperti ditunjukkan pada Tabel 4.

Tabel 4. Persyaratan Kualitas Biodiesel Menurut SNI-04-7182-2006

Parameter dan satuannya	Batas nilai	Metode uji	Metode setara
Massa jenis pada 40 °C, kg/m ³	850 – 890	ASTM D 1298	ISO 3675
Viskositas kinematik pada 40°C, mm ² /s (cSt)	2,3 – 6,0	ASTM D 445	ISO 3104
Angka setana	min. 51	ASTMD 613	ISO 5165
Titik nyala (mangkok tertutup), °C	min. 100	ASTM D 93	ISO 2710
Titik kabut, °C	maks. 18	ASTM D 2500	-
Korosi bilah tembaga (3 jam, 50 °C)	maks. no. 3	ASTM D 130	ISO 2160
Residu karbon, %-berat, - dalam contoh asli - dalam 10% ampas distilasi	Maks. 0,05 (maks 0,03)	ASTM D 4530	ISO 10370
Air dan sedimen, %-vol.	maks. 0,05	ASTM D 2709	-
Temperatur distilasi 90%, °C	maks. 360	ASTM D 1160	-
Abu tersulfatkan, %-berat	maks. 0,02	ASTM D 874	ISO 3987
Belerang, ppm-b (mg/kg)	maks. 100	ASTM D 5453	Pr EN ISO 20884
Fosfor, ppm-b (mg/kg)	maks. 10	AOCS Ca 12-55	FBI-A05-03
Angka asam, mg-KOH/g	maks. 0,8	AOCS Cd 3-63	FBI-A01-03
Gliserol bebas, %-berat	maks. 0,02	AOCS Ca 14-56	FBI-A02-03
Gliserol total, %-berat	maks. 0,24	AOCS Ca 14-56	FBI-A02-03
Kadar ester alkil, %-berat	Min. 96,5	Dihitung *)	FBI-A03-03
Angka iodium, g-I ₂ /(100 g)	maks. 115	AOCS Cd 1-25	FBI-A04-03
Uji Halphen	Negative	AOCS Cb 1-25	FBI-A06-03

(Badan Standarisasi Nasional, 2006)