

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Biodiesel

Biodiesel merupakan bahan bakar alternatif yang berasal dari trigliserida. Trigliserida merupakan penyusun utama minyak nabati dan lemak hewani, sehingga dapat dikatakan bahwa biodiesel bisa dibuat dari sumber minyak nabati. Sumber minyak nabati ini bisa berupa minyak sawit.

Rumus kimia trigliserida adalah $\text{CH}_2\text{COOR}-\text{CHCOOR}'-\text{CH}_2\text{COOR}''$, dimana R, R', dan R'' masing-masing adalah sebuah rantai alkil yang panjang. Ketiga asam lemak RCOOH , $\text{R}'\text{COOH}$ dan $\text{R}''\text{COOH}$ bisa jadi semuanya sama, semuanya berbeda ataupun hanya dua diantaranya sama.

2.1.1 Diskripsi Bila Ditinjau Dari Sifat Kimia

Biodiesel berbentuk cairan berwarna kuning cerah sampai kuning kecoklatan. Biodiesel tidak dapat campur dengan air, mempunyai titik didih tinggi dan mempunyai tekanan uap yang rendah. Biodiesel terdiri dari senyawa campuran methyl ester dari rantai panjang asam-asam lemak dari minyak tumbuh-tumbuhan yang memiliki flash point $150\text{ }^\circ\text{C}$ ($300\text{ }^\circ\text{F}$), density 0.88 g/cm^3 , dibawah density air. Biodiesel tidak memiliki senyawa toksik dan tidak mengandung sulfur. Biodiesel merupakan bahan bakar yang terdiri dari campuran mono--alkyl ester dari rantai panjang asam lemak, yang dipakai sebagai alternatif bagi bahan bakar dari mesin diesel dan terbuat dari sumber terbarui seperti minyak sayur atau lemak hewan.

Sebuah proses dari transesterifikasi lipid digunakan untuk mengubah minyak dasar menjadi ester yang diinginkan dan membuang asam lemak bebas. Setelah melewati proses ini, biodiesel memiliki sifat pembakaran yang mirip dengan diesel (*solar*) dari minyak bumi, dan dapat menggantikannya dalam banyak kasus. Namun, biodiesel lebih sering digunakan sebagai penambah untuk diesel petroleum, meningkatkan bahan bakar diesel petrol murni ultra rendah.

belerang yang rendah pelumas. Biodiesel merupakan kandidat yang paling dekat untuk menggantikan bahan bakar fosil sebagai sumber energi transportasi utama dunia, karena biodiesel merupakan bahan bakar terbarui yang dapat menggantikan diesel petrol di mesin sekarang ini dan dapat diangkut dan dijual dengan menggunakan infrastruktur sekarang ini. Penggunaan dan produksi biodiesel meningkat dengan cepat, terutama di Eropa, Amerika Serikat, dan Asia, meskipun dalam pasar masih sebagian kecil saja dari penjualan bahan bakar. Pertumbuhan SPBU membuat semakin banyaknya penyediaan biodiesel kepada konsumen dan juga pertumbuhan kendaraan yang menggunakan biodiesel sebagai bahan bakar. Biodiesel merupakan suatu nama dari Alkyl Ester atau rantai panjang asam lemak yang berasal dari minyak nabati maupun lemak hewan. Biodiesel dapat digunakan sebagai bahan bakar pada mesin yang menggunakan diesel sebagai bahan bakarnya tanpa memerlukan modifikasi mesin. Biodiesel tidak mengandung petroleum diesel atau solar.

Penelitian tentang bahan bakar alternatif sudah dilakukan di banyak negara, seperti Austria, Jerman, Prancis, dan AS. Negara ini mengembangkan teknologi biodiesel dengan memanfaatkan tanaman yang berbeda-beda. Negara Jerman memakai minyak dari tumbuhan rapeseed, AS menggunakan tanaman kedelai, sedangkan untuk Indonesia tanaman yang paling potensial adalah kelapa sawit (Akhairuddin, 2006)

Pemanfaatan minyak nabati sebagai bahan baku biodiesel memiliki beberapa kelebihan, diantaranya sumber minyak nabati mudah diperoleh, proses pembuatan biodiesel dari minyak nabati mudah dan cepat, serta tingkat konversi minyak nabati menjadi biodiesel yang tinggi (95%). Minyak nabati memiliki komposisi asam lemak berbeda-beda tergantung dari jenis tanamannya. Zat-zat penyusun utama minyak-lemak (nabati maupun hewani) adalah trigliserida, yaitu triester gliserol dengan asam-asam lemak (C8 – C24). Komposisi asam lemak dalam minyak nabati menentukan sifat fisik kimia minyak, (Erliza, dkk, 2007)

2.1.2 Adapun keunggulan dan kelemahan biodiesel diantaranya :

(i). Keunggulan Biodiesel :

1. Biodiesel tidak beracun.
2. Biodiesel adalah bahan bakar *biodegradable*.
3. Biodiesel lebih aman dipakai dibandingkan dengan diesel konvensional.
4. Biodiesel dapat dengan mudah dicampur dengan diesel konvensional, dan dapat digunakan di sebagian besar jenis kendaraan saat ini, bahkan dalam bentuk biodiesel B100 murni.
5. Biodiesel dapat membantu mengurangi ketergantungan kita pada bahan bakar fosil, dan meningkatkan keamanan dan kemandirian energi.
6. Biodiesel dapat diproduksi secara massal di banyak negara, contohnya USA yang memiliki kapasitas untuk memproduksi lebih dari 50 juta galon biodiesel per tahun.
7. Produksi dan penggunaan biodiesel melepaskan lebih sedikit emisi dibandingkan dengan diesel konvensional, sekitar 78% lebih sedikit dibandingkan dengan diesel konvensional.
8. Biodiesel memiliki sifat pelumas yang sangat baik, secara signifikan lebih baik daripada bahan bakar diesel konvensional, sehingga dapat memperpanjang masa pakai mesin.
9. Biodiesel memiliki *delay* pengapian lebih pendek dibandingkan dengan diesel konvensional.
10. Biodiesel tidak memiliki kandungan sulfur, sehingga tidak memberikan kontribusi terhadap pembentukan hujan asam.

(ii). Kelemahan Biodiesel :

1. Biodiesel saat ini sebagian besar diproduksi dari jagung yang dapat menyebabkan kekurangan pangan dan meningkatnya harga pangan. Hal ini bisa memicu meningkatnya kelaparan di dunia.

2. Biodiesel 20 kali lebih rentan terhadap kontaminasi air dibandingkan dengan diesel konvensional, hal ini bisa menyebabkan korosi, filter rusak, *pitting* di piston, dll.
3. Biodiesel murni memiliki masalah signifikan terhadap suhu rendah.
4. Biodiesel secara signifikan lebih mahal dibandingkan dengan diesel konvensional.
5. Biodiesel memiliki kandungan energi yang jauh lebih sedikit dibandingkan dengan diesel konvensional, sekitar 11% lebih sedikit dibandingkan dengan bahan bakar diesel konvensional.
6. Biodiesel dapat melepaskan oksida nitrogen yang dapat mengarah pada pembentukan kabut asap.
7. Biodiesel, meskipun memancarkan emisi karbon yang secara signifikan lebih aman dibandingkan dengan diesel konvensional, masih berkontribusi terhadap pemanasan global dan perubahan iklim.

2.1.3 Keuntungan biodiesel terhadap mesin adalah :

1. Untuk menambah pelumasan mesin
2. Menambah ketahanan mesin
3. Mengurangi frekuensi pergantian mesin

Keuntungan lain dari biodiesel adalah sifat emisi yang rendah dan mengandung oksigen sekitar 10-11%

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

Perbandingan sifat fisik dan kimia biodiesel dengan minyak solar disajikan pada Tabel 1.

Tabel 1. perbandingan sifat fisik dan kimia biodiesel dan solar

Sifat fisik / kimia	Biodiesel	Solar
Komposisi	Ester alkil	Hidrokarbon
Densitas, g/ml	0,8624	0,8750
Viskositas, cSt	5,55	4,6
Titik kilat, °C	172	98
Angka setana	62,4	53
Energi yang dihasilkan	40,1 MJ/kg	45,3 MJ/kg

(Sumber : *Internasional Biodiesel*, 2001)

Dibandingkan dengan minyak solar, biodiesel mempunyai beberapa keunggulan. Keunggulan utamanya adalah emisi pembakarannya yang ramah lingkungan karena mudah diserap kembali oleh tumbuhan dan tidak mengandung SO_x .

Selain itu biodiesel dapat mengurangi polusi tanah serta melindungi kelestarian perairan sumber air minum, kelebihan ini ditunjang oleh sifat biodiesel yang dapat teroksidasi relatif sempurna atau terbakar habis, non toksik, dan dapat terurai secara alami (*biodegradable*), disamping itu produksi gas hasil pembakarannya yakni karbon dioksida (CO_2) dapat dimanfaatkan kembali oleh tumbuhan.

Perbandingan emisi pembakaran biodiesel dengan minyak solar disajikan dalam Tabel 2.

Tabel 2. Perbandingan emisi pembakaran biodiesel dengan solar

Senyawa emisi	Biodiesel	Solar
SO_2 , ppm	0	78
NO, ppm	37	64
NO_2 , ppm	1	1
CO, ppm	10	40
Partikulat, mg/Nm^3	0,25	5,6
Benzen, mg/Nm^3	0,3	5,01
Toluen, mg/Nm^3	0,57	2,31
Xilen, mg/Nm^3	0,73	1,57
Etil benzen, mg/Nm^3	0,3	0,73

(Sumber : *Internasional Biodiesel*, 2001)

Pengembangan produk kelapa sawit diperoleh dari produk utama, yaitu minyak kelapa sawit dan minyak inti sawit, dan produk sampingan yang berasal dari limbah. Beberapa produk yang dihasilkan dari pengembangan minyak sawit diantaranya adalah minyak goreng, produk-produk oleokimia, seperti *fatty acid*, *fatty alcohol*, *glycerine*, *metallic soap*, *stearic acid*, *methyl ester*, dan *stearin*. Perkembangan industri oleokimia dasar merangsang pertumbuhan industri barang konsumen seperti deterjen, sabun dan kosmetika.

Minyak kelapa sawit (*CPO*) merupakan minyak nabati dengan penyusun utamanya trigliserida dan nontrigliserida. Dimana minyak kelapa sawit dengan trigliserida merupakan ester dari glierol. kandungan asam lemak C16 minyak sawit cukup tinggi, sedikit lebih rendah dari kandungan asam lemak C18. Biodiesel dengan kandungan metil ester dengan ikatan jenuh tinggi memiliki angka setana yang cukup tinggi namun memiliki karakteristik tidak baik pada suhu rendah.

Makin jenuh molekul asam lemak dalam molekul trigliserida, makin tinggi titik beku atau titik cair minyak tersebut. Sehingga pada suhu kamar biasanya berada pada fase padat. Sebaliknya semakin tidak jenuh asam lemak dalam molekul trigliserida maka makin rendah titik cair minyak tersebut sehingga pada suhu kamar berada pada fase cair.

Berikut ini adalah tabel dari komposisi trigliserida dan tabel komposisi asam lemak dari minyak kelapa sawit.

Tabel 3. Komposisi Trigliserida Dalam Minyak Kelapa Sawit

Trigliserida	Jumlah (%)
Tripalmitin	3 – 5
Dipalmito – Stearine	1 – 3
Oleo – Miristopalmitin	0 – 5
Oleo – Dipalmitin	21 – 43
Oleo- Palmitostearine	10 – 11
Palmito – Diolein	32 – 48
Stearo – Diolein	0 – 6
Linoleo – Diolein	3 – 12

(Ketaren, S. 1986)

Tabel 4. Komposisi Asam Lemak Minyak Kelapa Sawit

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

(Ketaren , S. 1986)

Senyawa non trigliserida dalam minyak kelapa sawit ada dalam jumlah kecil. Dalam proses pemurnian dengan proses penyabunan beberapa senyawa non trigliserida dapat dihilangkan, kecuali beberapa senyawa yang tak tersabunkan seperti tercantum dalam tabel 4.

2.1.4 Parameter Mutu Minyak Sawit

(a). FFA (Free Fatty Acid)

FFA atau Free Fatty Acid adalah group dari asam organik yang terdapat dalam minyak sawit. FFA di dalam minyak sawit, sebagian besar palmitat, stearat dan oleat. Kandungan palmitat lebih banyak didalam minyak sawit sehingga Berat molekulnya digunakan dalam perhitungan. FFA terbentuk akibat adanya air dan katalis melalui reaksi hidrolisa.



Ada 2 dasar hidrolisis katalis didalam minyak sawit. Pertama hidrolisis enzimatik. Lemak aktif memecahkan enzim, sebagian besar lipoid yang ada didalam buah sawit. Aktifitasnya menghasilkan formasi FFA dipercepat bila mesocarp buah sawit pecah atau memar.

Kedua hidrolisis katalis secara spontan. Reaksi ini dipengaruhi oleh kandungan FFA yang ada didalam buah sawit dan telah berkembang yang berhubungan dengan suhu dan waktu. Free fatty scid (*asam lemak bebas*) dalam

minyak produksi adalah untuk menilai kadar asam lemak bebas dalam minyak dengan melarutkan lemak tersebut dalam pelarut organik yang sesuai dan menetralkan larutan tersebut dengan alkali dengan menggunakan indikator phenolphthalein. Nilai FFA dalam CPO tidak lebih dari 2%. Faktor-faktor yang mempengaruhi FFA adalah :

1. Tingkat kematangan buah sawit
2. Memperpanjang penanganan buah dari waktu panen hingga waktu proses
3. Keterlambatan atau penundaan antara panen dan proses

(b). Moisture content

Penentuan kadar air pada minyak produksi adalah untuk menilai kandungan zat menguap dalam minyak, yaitu jumlah zat/bahan yang menguap pada suhu 103 deg C, termasuk di dalamnya air serta dinyatakan sebagai berkurangnya berat apabila sampel dipanaskan pada suhu 103 deg C. Nilai moisture content pada CPO tidak lebih dari 0,3%.

(c). Impurities content

Kadar kotoran pada minyak produksi adalah untuk menilai kadar kotoran dalam minyak yang berupa zat yang tidak larut dalam pelarut organik yang telah ditentukan, kemudian disaring dengan media penyaring dan dicuci dengan pelarut tersebut, dikeringkan lalu ditimbang. Nilai dirt content pada CPO tidak lebih dari 0,03%.

(d). Peroxide value

Peroksida ialah hasil oksidasi pertama yang nontransient dan terbentuk karena bertambahnya radikal aktif molekul oksigen pada gugus metilen aktif pada rantai asam lemak yang terdapat dalam minyak. Peroxide value adalah untuk menentukan derajat kerusakan pada minyak atau lemak. Proses pembentukan peroksida dapat dipercepat oleh adanya cahaya, suasana asam, kelembaban udara dan katalis (logam Fe, Co, Mn, Ni dan Cr). Peroksida juga dapat mempercepat proses timbulnya bau tengik dan flavor yang tidak dikehendaki dalam bahan pangan. Peroxide value pada minyak produksi untuk menilai bilangan Peroxide

dalam minyak dengan cara titrasi ion yodida bebas dengan sodium thiosulfat. Nilai peroxide value pada CPO tidak lebih dari 1 meq/kg.

(e). DOBI

Dobi adalah indeks daya pemucatan merupakan rasio kandungan karoten dan produk oksidasi sekunder pada CPO. Nilai Dobi yang rendah mengindikasikan meningkatnya kandungan produk oksidasi sekunder (produk oksidasi dari karotenoid yang dapat terjadi dari efek rantai asam lemak teroksidasi). Nilai Dobi diukur dengan alat spektrofotometer UV-Visible, kandungan karotene diukur pada absorbens 446 nm sedangkan produk oksidasi sekunder pada absorbens 269 nm. Nilai Dobi yang baik harus lebih dari 2,5.

(f). β Carotene

Senyawa karotene adalah suatu senyawa yang larut didalam lemak, berwarna kuning sampai merah di dalam CPO, sangat dipengaruhi oleh kematangan buah. -Carotene pada proses refinery sengaja dihilangkan untuk memperoleh minyak goreng yang jernih juga menghindari terjadinya degradasi - carotene oleh panas, padahal -carotene merupakan pro-vitamin A dan juga sebagai antioksidan alami. Spesifikasi > 500 ppm.

(g). Iodine Value

Iodine Value adalah suatu besaran untuk mengukur derajat ketidak jenuhan dalam asam lemak. Ini dinyatakan dengan jumlah gram iodine yang diserap oleh 100 g lemak. Bilangan iodine tergantung pada jumlah asam lemak tidak jenuh dalam minyak. Lemak yang akan diperiksa dilarutkan dalam iso oktan kemudian ditambahkan larutan Iodine berlebih, sisa iodine yang tidak bereaksi dititrasi dengan Na. thiosulfat. Spesifikasi > 50

Terdapat tiga rute dasar dalam proses alkoholis untuk menghasilkan biodiesel, atau alkil ester (Ma, F, 1999). Ketiga rute dasar tersebut yaitu:

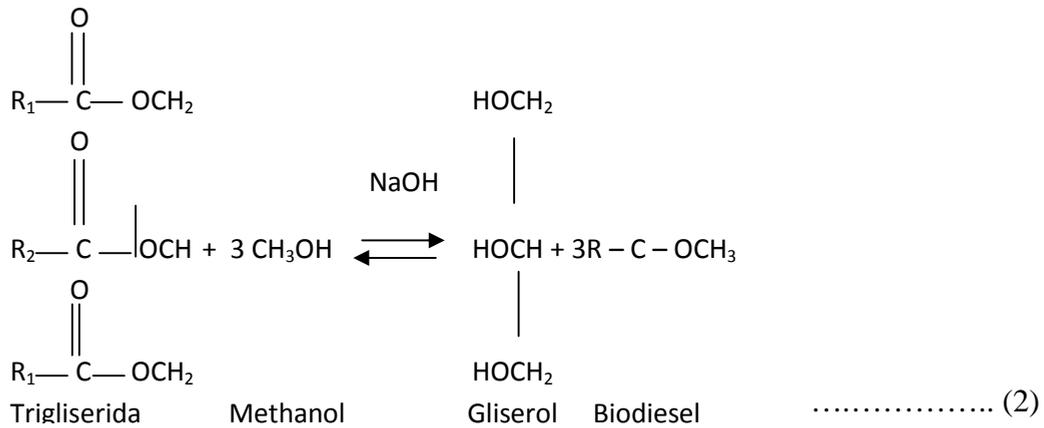
1. Transesterifikasi minyak dengan alkohol melalui katalis basa.
2. Esterifikasi minyak dengan methanol melalui katalis asam secara langsung.
3. Konversi dari minyak ke fatty acid, kemudian dari fatty acid ke alkyl ester, melalui katalisis asam.

Teknik produksi biodiesel yang dilakukan saat ini pada umumnya mengikuti rute yang pertama, yaitu transesterifikasi minyak dengan alkohol melalui katalis basa. Cara ini merupakan teknik yang paling ekonomis karena :

1. Proses memerlukan temperatur rendah
2. Tingkat konversi tinggi (mencapai 98%) dengan wktu reaksi yang cukup singkat dan reaksi samping yang minimal.
3. Konversi langsung ke metil ester (biodiesel) tanpa melalui tahapan intermediete
4. Tidak diperlukan material dan konstruksi yang rumit

Pembuatan biodiesel dengan proses transesterifikasi trigliserida menjadi metil ester (biodiesel). Dalam reaksinya terjadi penggantian gugus alkohol dari ester dengan alkohol lain. Pada umumnya, alkohol yang digunakan dalam proses transesterifikasi adalah metanol. Selain itu, untuk mempercepat terjadinya reaksi, digunakan pula katalis NaOH. Pada proses transesterifikasi ini dihasilkan juga gliserol yang menjadi produk samping dalam pembuatan biodiesel ini.

Secara umum proses transesterifikasi trigliserida dengan metanol untuk menghasilkan metil ester (biodiesel) digambarkan sebagai berikut:



Gambar 1. Reaksi antara trigliserida, methanol dan NaOH

Faktor utama yang mempengaruhi rendemen metil 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. Selain itu, suhu yang terlalu tinggi pada saat proses transesterifikasi bisa menyebabkan minyak berbusa karena terjadi reaksi penyabunan yang disebabkan oleh NaOH yang bereaksi dengan minyak pada suhu tinggi. Umumnya suhu reaksi ideal pada transesterifikasi ini antara 50°-60°C.

Sebelum dilakukan proses transesterifikasi minyak nabati supaya tidak pekat pada temperatur rendah akan kita transesterifikasi menggunakan senyawa methoksi, senyawa methoksi dibuat dari methanol ditambah dengan NaOH padat, setelah menjadi senyawa methoksi campur dengan minyak nabati yang telah kita siapkan untuk menyempurnakan reaksi esterifikasi. Supaya tepat dalam penggunaan senyawa methoksi dalam membuat biodiesel dari berbagai minyak maka perlu diketahui angka asam dari masing-masing bahan baku. Kebutuhan senyawa methoksi masing-masing minyak berbeda.

Selain itu, proses pemurnian dan penyaringan juga bisa mengurangi jumlah metil ester yang dihasilkan. Proses bleaching yang terlalu lama bisa menyebabkan minyak dan air teremulsi dan sulit dipisahkan karena antara asam lemak, minyak, dan air akan saling terikat.

Faktor-faktor yang berpengaruh pada reaksi transesterifikasi adalah pengaruh air dan asam lemak bebas, pengaruh perbandingan molar antara molar alkohol dengan bahan mentah, jenis alkohol, jenis katalis, dan temperatur.

1. Pengaruh air dan asam lemak bebas banyak peneliti yang menyarankan agar kandungan asam lemak bebas kecil. Selain itu, semua bahan yang akan digunakan harus bebas dari air. Karena air akan bereaksi dengan katalis, sehingga jumlah katalis menjadi berkurang.
2. Pengaruh perbandingan molar alkohol dengan bahan. Secara umum ditunjukkan bahwa semakin banyak jumlah alkohol yang digunakan, maka konversi yang diperoleh juga akan semakin bertambah. Methanol (CH_3OH) merupakan senyawa alkohol yang digunakan sebagai pereaksi yang akan Metanol akan memberikan perolehan ester yang tertinggi dibandingkan dengan menggunakan etanol atau butanol. Karena methanol memiliki titik didih $64.7\text{ }^\circ\text{C}$, $148.4\text{ }^\circ\text{F}$ (337.8 K) dengan rumus molar 32.04 g/mol . Sedangkan Butanol lebih mudah menguap dibandingkan methanol. memberikan gugus alkil kepada rantai trigliserida dalam reaksi biodiesel.
3. Pengaruh katalis. Katalisator berfungsi untuk mengurangi tenaga aktivasi pada suatu reaksi sehingga pada suhu tertentu harga konstanta kecepatan reaksi semakin besar. 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). Karena NaOH memiliki titik didih $1390\text{ }^\circ\text{C}$ (1663 K) dan massa molar $39,9971\text{ g/mol}$. Proses pelarutannya dalam air bereaksi secara eksotermis. Ia juga larut dalam [etanol](#) dan [metanol](#). Caustic soda (NaOH) ini digunakan untuk penetral pembentukan glyserin
4. Pengaruh temperatur Reaksi. Karena semakin tinggi temperatur, konversi yang diperoleh akan semakin tinggi untuk waktu yang lebih singkat.

Knothe (2008) menyebutkan bahwa biodiesel kaya akan kandungan metil ester C:18:1 sedemikian hingga karakteristiknya paling baik untuk diaplikasikan

sebagai bahan bakar. Lebih jauh, Knothe menyebutkan bahwa kandungan asam lemak C16 minyak sawit cukup tinggi, sedikit lebih rendah dari kandungan asam lemak C18. Biodiesel dengan kandungan metal ester dengan ikatan jenuh tinggi memiliki angka setana yang cukup tinggi namun memiliki karakteristik tidak baik pada suhu rendah.

Biodiesel merupakan bahan bakar dari minyak nabati yang memiliki sifat menyerupai minyak diesel/solar. Biodiesel dapat digunakan baik secara murni maupun dicampur dengan petrodiesel tanpa terjadi perubahan pada mesin diesel. Bila dibandingkan dengan bahan bakar diesel tradisional (berasal darifosil), biodiesel lebih ramah lingkungan karena emisi gas buang yang jauh lebih baik dibandingkan petrodiesel, bebas sulfur, bilangan asap (*smoke number*) rendah, angka setana (*cetane number*) berkisar antara 57-62, sehingga efisiensi pembakaran lebih baik. Selain itu, sifat biodiesel yang dapat terurai (*biodegradable*), memiliki sifat pelumasan yang baik pada piston, serta merupakan sumber energi yang terbarui (*renewable energy*) memberikan keuntungan yang lebih dari penggunaan biodiesel (Oberlin Sidjabat 2003).

Beberapa peneliti menyatakan bahwa viskositas minyak nabati lebih tinggi dibandingkan minyak solar, hal tersebut menyebabkan minyak nabati tidak cocok bila digunakan langsung pada mesin diesel. Untuk itu agar viskositas minyak nabati sama dengan viskositas minyak solar, maka harus dilakukan pengubahan minyak nabati menjadi senyawa monoalkil ester melalui proses transesterifikasi.

Pembuatan biodiesel dari minyak tanaman memiliki kasus yang berbeda-beda sesuai dengan kandungan FFA. Pada kasus minyak tanaman dengan kandungan asam lemak bebas tinggi dilakukan dua jenis proses, yaitu esterifikasi dan transesterifikasi, sedangkan untuk minyak tanaman yang kandungan asam lemak rendah dilakukan proses transesterifikasi saja. Proses esterifikasi dan transesterifikasi bertujuan untuk mengubah asam lemak bebas dan trigliserida dalam minyak menjadi metil ester (biodiesel) dan gliserol.

Tabel 5. Komposisi Senyawa Yang Tak Tersabunkan Dalam Minyak Sawit

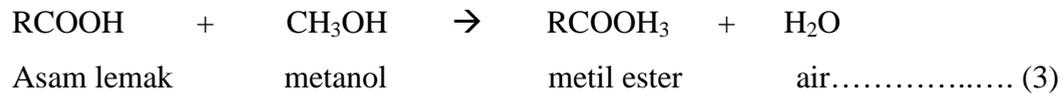
Senyawa	%	Ppm
Karotenoida	36,2	500-700
- Karotenoida	54,4	500-800
- Karotenoida	3,3	Mendekati 300
- Karotenoida	3,8	Mendekati 800
Likopene	2,2	
Xantophyl	35	
Tokoperol	35	
- tokoperol	10	
- tokoperol	20	
- tokoperol	4	
+ + tokoperol	21	
Sterol	21	
Kolesterol	63	
Kompesterol	80	
Stigmasterol	26	
- sitosterol		
Phospatida		
Alkohol Total		
Triterpenik alkohol		
Alifatik alkohol		

(Ketaren , S . 1986)

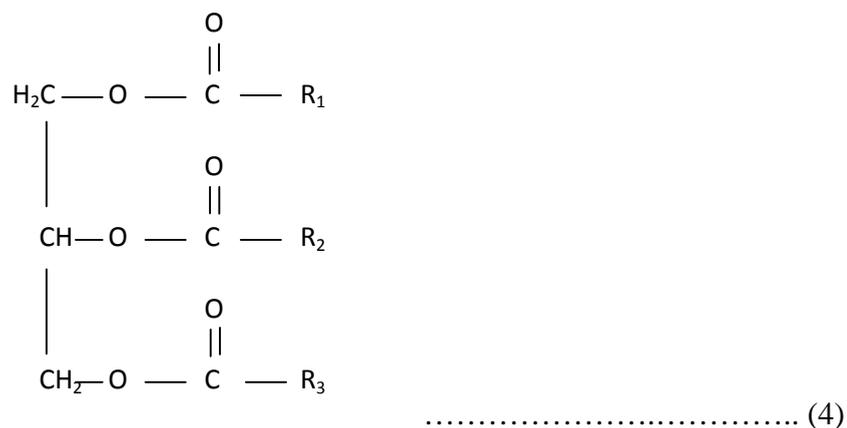
Metil ester merupakan monoalkil ester dari asam – asam lemak rantai panjang yang terkandung dalam minyak nabati atau lemak hewani yang digunakan sebagai alternatif yang tepat untuk bahan bakar mesin diesel. Alternatif bahan bakar terdiri dari metil ester hasil transesterifikasi baik trialkil gliserida atau esterifikasi dari asam lemak bebas.

Pembuatan biodiesel dari minyak tanaman memiliki kasus yang berbeda-beda sesuai dengan kandungan FFA. Pada kasus minyak tanaman dengan ALB tinggi, dilakukan dua jenis proses, yaitu esterifikasi dan transesterifikasi. Proses esterifikasi dan transesterifikasi bertujuan untuk mengubah asam lemak bebas dan trigliserida dalam minyak menjadi metil ester (biodiesel) dan gliserol.

Esterifikasi adalah tahap konversi dari asam lemak bebas menjadi ester. Esterifikasi adalah tahap mereaksikan lemak dengan alkohol.



Minyak atau lemak adalah substansi yang bersifat *non soluble* di air (hidrofobik) terbuat dari satu mol gliserol dan tiga mol asam lemak. Minyak atau lemak juga biasa dikenal sebagai trigliserida. Struktur kimia trigliserida disajikan pada Gambar 2.



Gambar 2. Rumus bangun trigliserida

R₁, R₂, dan R₃ merupakan rantai hidrokarbon yang berupa asam lemak dengan jumlah atom C lebih besar dari sepuluh. Senyawa inilah yang akan dikonversi menjadi ester melalui reaksi transesterifikasi.

Transesterifikasi (*alkoholis*) adalah tahap konversi dari trigliserida menjadi alkil ester melalui reaksi dengan alkohol dengan produk samping gliserol.

Tabel 6. Standar / Parameter Biodiesel

Karakteristik	Standar Biodiesel (menurut SNI 04-7182-2006)
Viskositas	2,3 – 6 CsT
Densitas	0,815 – 0,875 kg/L
Kadar ALB	0,74 %
Kadar Air	max 0,05 (% vol)
Flash Point	min 100° C
Power Point	8°C

(Sumber : Standar Biodiesel menurut SNI 04-7182-2006)

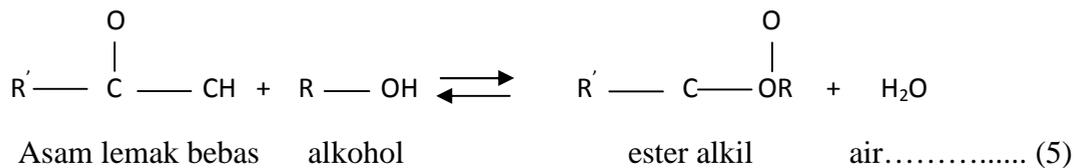
Dari pernyataan tersebut, tujuan dilakukannya penelitian ini untuk membuat produk metil ester dengan bahan baku yang lebih murah, dapat meningkatkan nilai ekonomi, yang dimana ketersediaan bahan baku dapat diperbaharui serta untuk meningkatkan nilai dari produk yang dihasilkan dari *Crude Palm Oil*.

2.1.5 Reaksi Pembuatan Biodiesel

Ester dapat dibuat dari minyak lemak nabati dengan reaksi esterifikasi atau transesterifikasi atau gabungan keduanya.

(i) Reaksi Esterifikasi

Reaksi esterifikasi merupakan reaksi antara asam lemak bebas dengan alkohol membentuk ester dan air. Reaksi yang terjadi merupakan reaksi endoterm, sehingga memerlukan pasokan kalor dari luar. Temperatur untuk pemanasan tidak terlalu tinggi yaitu 55-60 °C. Secara umum reaksi esterifikasi adalah sebagai berikut :



Gambar 3. Reaksi antara Asam Lemak Bebas dan Alkohol

Reaksi esterifikasi biasanya dilakukan sebelum reaksi transesterifikasi jika minyak yang diumpankan mengandung asam lemak bebas tinggi (>5%). Dengan reaksi esterifikasi, kandungan asam lemak bebas dapat dihilangkan dan diperoleh tambahan ester.

(ii) Reaksi Transesterifikasi

Reaksi Transesterifikasi sering disebut reaksi alkoholisis, yaitu reaksi antara trigliserida dengan alkohol menghasilkan ester dan gliserin. Alkohol yang sering digunakan adalah metanol.

Trigliserida bereaksi dengan alkohol membentuk ester dan gliserin. Kedua produk reaksi ini membentuk dua fasa yang mudah dipisahkan. Fasa gliserin

terletak dibawah dan fasa ester alkil diatas. Ester dapat dimurnikan lebih lanjut untuk memperoleh biodiesel yang sesuai dengan standard yang telah ditetapkan, sedangkan gliserin dimurnikan sebagai produk samping pembuatan biodiesel. Gliserin merupakan senyawaan penting dalam industri. Gliserin banyak digunakan sebagai pelarut, bahan kosmetik, sabun cair, dan lain-lain.

Katalis basa homogen seperti NaOH (natrium hidroksida) katalis yang digunakan dalam proses transesterifikasi 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. (Santoso *et al.*, 2013).

Setelah didapatkan metil ester yaitu dilakukan tahap pencucian dan tahap uji karakteristik bahan bakar biodiesel. Dimana tahap pencucian hasil pada transesterifikasi bertujuan untuk menghilangkan senyawa yang tidak diperlukan. Pencucian dilakukan pada suhu sekitar 55°C. Pencucian dilakukan tiga kali sampai pH campuran menjadi normal (pH 6,8-7,2).

Hardjono (2001) menyatakan bahwa di antara sifat-sifat bahan bakar diesel yang terpenting ialah kualitas penyalaan, viskositas, titik tuang (*pour point*) dan titik nyala kabut. Sedangkan menurut Manurung (2010) untuk mengetahui dan mengenal karakteristik biodiesel, dilakukan analisa beberapa sifat fisisnya yang dapat dipergunakan sebagai tolak ukur kualitas bahan bakar biodiesel. Beberapa sifat fisis yang diteliti adalah viskositas, densitas, titik nyala (*flash point*), titik kabut (*cloud point*), kadar air dan bilangan iodin.

a. Viskositas (*Viscosity*)

Viskositas merupakan sifat intrinsik fluida yang menunjukkan resistensi fluida terhadap alirannya karena gesekan di dalam bagian cairan yang berpindah dari suatu tempat ke tempat lain yang mempengaruhi pengatoman bahan bakar dengan injeksi pada ruang pembakaran. Akibatnya terbentuk pengendapan pada mesin. Apabila viskositas atau kekentalan fluida masih tinggi, maka akan

mengakibatkan kecepatan aliran akan lebih lambat sehingga proses derajat atomisasi bahan bakar akan terlambat pada ruang bakar (Manurung, 2010).

b. Densitas (*Density*)

Densitas adalah pengukuran massa setiap satuan volume benda. Semakin tinggi massa jenis suatu benda, maka semakin besar pula massa setiap volumenya. Massa jenis rata-rata setiap benda merupakan total massa dibagi dengan total volumenya. Densitas sampel metil ester asam lemak bergantung pada komposisi asam lemak dan kemurniannya. Densitas akan meningkat dengan menurunnya rantai panjang dan meningkatnya jumlah ikatan rangkap, hal ini menyatakan nilai yang tinggi untuk bahan bakar yang kaya akan senyawa tak jenuh. Sebaliknya densitas dapat dikurangi oleh keberadaan kontaminan berdensitas rendah seperti metanol (Manurung, 2010).

c. Titik Nyala (*Flash Point*)

Titik nyala adalah titik temperatur terendah dimana bahan bakar dapat menyala ketika bereaksi dengan udara. Bila nyala terus terjadi secara menerus maka suhu tersebut dinamakan titik bakar (*fire point*). Titik nyala yang terlampaui tinggi dapat menyebabkan keterlambatan penyalaan sementara apabila titik nyala terlampaui rendah akan menyebabkan timbulnya denotasi yaitu ledakan kecil yang terjadi sebelum bahan bakar masuk ruang bakar. Hal ini juga dapat meningkatkan resiko bahaya saat penyimpanan. Semakin tinggi titik nyala dari suatu bahan bakar semakin aman penanganan dan penyimpanannya (Manurung, 2010).

2.1.6 Pengotor yang terdapat di dalam Metil Ester

Pengotor yang ada dalam biodiesel diantaranya gliserin, air, dan alkohol sisa. Pemisahan pengotor dilakukan untuk mendapatkan biodiesel yang memenuhi kriteria untuk dijadikan bahan bakar.

(i) Gliserin

Gliserin dan ester membentuk dua fasa yang tidak saling larut. Gliserin yang berada di lapisan bawah karena densitasnya lebih besar dari ester. Pemisahan gliserin dari ester dapat dilakukan dengan cara dekantasi.

Gliserin merupakan produk samping proses pembuatan biodiesel yang bernilai ekonomis tinggi yang dapat dijual dalam keadaan mentah (*crude glycerin*) atau gliserin yang telah dimurnikan. Pemurnian gliserin akan lebih sulit jika terbentuk sabun hasil reaksi asam lemak bebas dengan basa.

(ii) Air

Salah satu produk samping reaksi esterifikasi adalah air. Air harus dihilangkan sebelum reaksi transesterifikasi. Pemisahan air ini dapat dilakukan dengan penguapan atau menggunakan absorber. Pemisahan air dengan penguapan lebih banyak dilakukan dalam industri biodiesel karena lebih murah.

Air menjadi sulit dipisahkan jika terdapat sabun hasil reaksi asam lemak bebas dengan basa. Air akan berikatan dengan sabun dan gliserin sehingga pemisahannya menjadi sulit.