

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Ikan Patin

Ikan patin merupakan salah satu spesies ikan budidaya air tawar yang saat ini menjadi primadona komoditas ekspor. Perkembangan budidaya ikan patin di Indonesia semakin pesat, terutama di daerah Jawa Barat, Sumatera Selatan, Jambi, Riau, Bengkulu, Lampung, dan Kalimantan. Perkembangan budidaya yang cukup pesat tersebut terutama dipicu oleh peluang pasar yang masih terbuka terutama untuk ekspor. Produksi ikan patin (dari budidaya kolam, keramba dan jaring apung, serta sawah) pada tahun 2012 adalah sebesar 404,923 ton. Produksi ikan patin naik menjadi 487,199 ton pada tahun 2014, tetapi pada tahun 2016 turun menjadi 428,026 ton (Badan Pusat Statistik, 2020). Pada tahun 2018 diharapkan produksi dapat meningkat dengan mulai digalakkannya produksi budidaya ikan patin di beberapa daerah.

Pengolahan ikan patin baik itu skala rumah tangga atau industri masih memiliki masalah jeroan yang dapat mencemari lingkungan. Kegiatan industri pengolahan ikan selalu menghasilkan jeroan karena yang diambil umumnya hanya dagingnya saja, sementara kepala, duri, jeroan (isi perut) dan kulitnya dibuang. Dalam industri pengolahan ikan patin akan dihasilkan jeroan cukup banyak yaitu sekitar 67% dari total ikan patin (Suryaningrum, 2009). Sementara pada usaha pengolahan ikan patin asap menghasilkan hasil samping 7,67% yang berupa isi perut, lemak (abdomen), organ pencernaan bagian dalam (Ayu dkk., 2019).

Berdasarkan data Kementerian Kelautan dan Perikanan tahun 2018, bahwa Provinsi Sumatera Selatan jumlah produksi ikan patin tahun 2017 mencapai 17.497,93 ton. Berarti dalam satu tahun jeroan dari industri ikan patin dapat mencapai 11.000 ton lebih untuk Provinsi Sumatera Selatan. Jeroan ikan jika tidak dikelola dengan baik akan menimbulkan pencemaran bau yang menyengat, karena proses dekomposisi protein ikan. Penyebab timbulnya bau busuk pada jeroan ikan adalah karena terjadi proses penguraian protein, ataupun hasil-hasil peruraian protein dalam proses autolisis serta substansi-substansi non nitrogen oleh bakteri. Proses ini menghasilkan pecahan-pecahan protein sederhana dan berbau busuk seperti H₂S, amonia, dan lain-lain (Murniyati & Sunarman, 2000).

Secara alami ikan mengandung enzim dan bakteri di dalam tubuhnya. Pada saat ikan mati, enzim yang terkandung dalam tubuh ikan akan merombak bagian tubuh ikan dan mengakibatkan perubahan rasa, bau, rupa dan tekstur. Aktivitas kimiawi adalah terjadinya oksidasi lemak daging oleh oksigen. Oksigen yang terkandung dalam udara mengoksidasi lemak daging ikan dan menimbulkan bau tengik. Perubahan yang diakibatkan oleh bakteri dipicu oleh terjadinya kerusakan komponen-komponen dalam tubuh ikan oleh aktivitas enzim dan aktivitas kimia. Aktivitas kimia menghasilkan komponen yang lebih sederhana. Kondisi ini lebih disukai bakteri sehingga memicu pertumbuhan bakteri pada tubuh ikan (Ikasari dkk., 2013). Adapun jeroan ikan patin dapat dilihat pada Gambar 2.1.



Gambar 2.1 Jeroan Ikan Patin

Jeroan ikan masih banyak yang belum dimanfaatkan. Untuk memaksimalkan potensi jeroan perikanan dan mengurangi pencemaran jeroannya terhadap lingkungan maka perlu dilakukan suatu terobosan baru dalam memanfaatkan jeroan ikan. Ikan Patin termasuk ikan yang menghasilkan jeroan dalam jumlah cukup banyak yang bila tidak diolah akan menjadi masalah lingkungan. Jeroan yang dibiarkan membusuk akan menyebabkan bau tak enak dan dapat menjadi sumber penyakit menular terhadap manusia yang ditularkan lewat lalat. Jadi perlu ada suatu cara untuk mengolah jeroan ikan patin tersebut agar lebih bermanfaat dan memiliki nilai ekonomis yang tinggi. Kandungan lemak yang tinggi pada ikan patin memungkinkan untuk diolah menjadi biodiesel (bahan bakar ramah lingkungan) sebagai alternatif pengganti bahan bakar fosil.

2.1.1 Minyak Jeroan Ikan Patin

Sumber utama minyak dari jeroan ikan patin adalah lemak abdomen yang merupakan bagian dari isi perut ikan patin. Minyak kasar hasil ekstrak dari lemak

perut (abdomen) ikan patin memiliki tekstur semi solid, bewarna kuning, dengan aroma amis tajam khas ikan patin. Minyak jeroan ikan patin ini masih mengandung komponen-komponen pengotor berupa air, asam lemak bebas, produk oksidasi dan lain-lain yang mempengaruhi warna serta aroma minyak, jika minyak ikan layak konsumsi maka komponen-komponen tersebut harus dihilangkan melalui proses pemurnian (Ayu dkk., 2019). Adapun minyak jeroan ikan patin dapat dilihat pada Gambar 2.2.



Gambar 2.2 Minyak Jeroan Ikan Patin

Minyak ikan yang belum dimurnikan masih berbau ikan, tengik, dan berasa amis, hal ini dikarenakan proses autooksidasi dari asam lemak tidak jenuh dengan banyak ikatan rangkap serta pembusukan bahan protein (Rijal, 2017). Minyak ikan merupakan fraksi lemak yang diperoleh dari ekstraksi ikan atau sebagai salah satu hasil samping dari industri pengalengan ikan yang dihasilkan karena pemanasan dan sterilisasi selama proses sehingga minyak dari ikan terekstrak dan terbuang bersamaan dengan panas. Minyak ikan banyak mengandung asam lemak tidak jenuh dengan banyak ikatan rangkap (PUFA) omega-3 yaitu asam eikosapentanoat (EPA) dan asam dokosaheksanoat (DHA) yang bermanfaat bagi tubuh (Aidos, 2002).

Minyak ikan umumnya terdiri dari berbagai jenis triasilgliserol berupa suatu molekul yang tersusun dari gliserol dan asam lemak. Rantai asam lemak yang terdapat dalam minyak ikan mempunyai jumlah lebih dari delapan belas atom karbon dan memiliki lima atau enam ikatan rangkap. Perbedaan utama minyak ikan dengan minyak lain adalah keunikan jenis asam lemak yang dikandung minyak ikan. Minyak ikan mengandung asam lemak tidak jenuh dalam jumlah yang besar. Persentase asam lemak tak jenuh yang tinggi ditemukan di minyak

yang berasal dari ikan atau komoditas laut lain. Asam lemak minyak ikan mengandung 15% hingga 3% lemak jenuh. Banyaknya kandungan asam lemak dalam minyak ikan berbeda tergantung dari jenis ikan, makanan ikan, tempat hidup ikan, dan lain-lain (Raharja dkk., 2011). Komposisi asam lemak dari minyak jeroan ikan patin dapat dilihat pada Tabel 2.1.

Tabel 2.1 Komposisi Asam Lemak dari Minyak Jeroan Ikan Patin

No.	Asam Lemak (C:)	Nama Asam Lemak	Kadar Asam Lemak (%)
1	8 : 0	Asam Kaplirat	0,12
2	12 : 0	Asam Laurat	0,24
3	14 : 0	Asam Ministat	1,20
4	16 : 0	Asam Palmitat	18,42
5	18 : 0	Asam Streatat	3,98
6	16 : 1	Asam Palmitoleat	6,02
7	18 : 1	Asam Oleat	36,72
8	18 : 2	Asam Linoleat	15,81
9	18 : 3	Asam Linolenat	0,68
Total			83,19

(Sutamihardja dkk., 2010)

2.2 Biodiesel

Biodiesel terbentuk dari rantai panjang asam lemak dan alkohol. Asam lemak biasanya terdapat pada minyak nabati maupun minyak hewani. Biodiesel dari minyak nabati maupun minyak hewani dapat dihasilkan dengan cara mereaksikan *methyl alcohol* atau *ethyl alcohol* pada suatu lingkungan yang diberi katalis. Katalis yang sering digunakan dalam pembuatan biodiesel biasanya *potassium hydroxide* (KOH) ataupun *sodium hydroxide* (NaOH). Pembuatan biodiesel dengan proses tersebut dinamakan transesterifikasi, yang pada akhirnya akan menghasilkan biodiesel dan gliserol. Secara kimiawi, apabila alkohol yang digunakan jenis metanol maka biodiesel disebut *methyl ester* dan jika menggunakan alkohol jenis etanol maka disebut *ethyl ester* (Elma dkk., 2016). Karena bahan bakunya yang berasal dari lemak atau minyak nabati, biodiesel dapat diperbaharui dan produksinya mudah disesuaikan dengan kebutuhan. Biodiesel juga merupakan bahan bakar yang ramah lingkungan, tidak mengandung belerang sehingga dapat mengurangi kerusakan lingkungan yang diakibatkan oleh hujan asam (*rain acid*) (Aziz dkk., 2011).

Biodiesel adalah monoalkil ester yang diperoleh dari reaksi esterifikasi dan/atau transesterifikasi asam-asam lemak rantai panjang dan alkohol dengan bantuan katalis asam dan/atau basa (Gusman dkk., 2012). Keuntungan paling baik dari biodiesel bila dibandingkan dengan petrodiesel ialah biodiesel merupakan bahan bakar yang ramah lingkungan. Suatu teknik pembuatan biodiesel hanya akan berguna apabila produk yang dihasilkan sesuai dengan spesifikasi (syarat mutu) yang telah ditetapkan dan berlaku di daerah pemasaran biodiesel tersebut. Hal ini dapat dilihat pada Tabel 2.2.

Tabel 2.2 Syarat Mutu Biodiesel SNI 7182-2015

No.	Parameter	Satuan	Batas Nilai
1	Massa jenis pada 40°C	kg/m ³	850-890
2	Viskositas kinematik pada 40°C	mm ² /s (cst)	2,3-6,0
3	Angka setana	-	Min.51
4	Titik nyala	°C	Min.100
5	Titik kabut	°C	Maks.18
6	Korosi bilah tembaga (3jam, 50°C)	°C	Maks. nomor 1
7	Residu karbon		
	Dalam contoh asli	% berat	Maks. 0,05
	Dalam 10% ampas distilasi		Maks. 0,3
8	Air dan sendimen	% vol	Maks. 0,05
9	Temperatur distilasi 90%	°c	Maks. 360
10	Abu tersulfatkan	% berat	Maks. 0,02
11	Belerang	ppm-b (mg/kg)	Maks. 50
12	Fosfor	ppm-b (mg/kg)	Maks. 4
13	Angka asam	mg-koh/g	Maks. 0,5
14	Gliserol bebas	% berat	Maks. 0,02
15	Gliserol total	% berat	Maks. 0,24
16	Kadar ester alkil	% berat	Min. 96,5

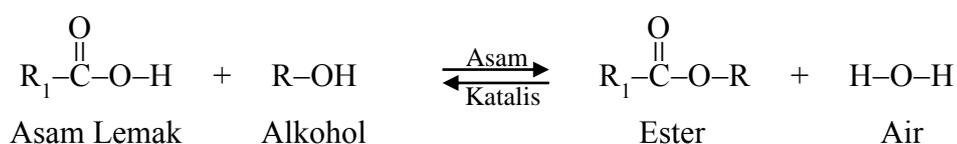
(SNI 7182-2015)

Biodiesel dapat diperoleh dari minyak nabati atau minyak hewani. Minyak nabati dapat diperoleh dari minyak sawit atau minyak jarak. Sedangkan minyak hewani dapat diperoleh dari minyak ikan (Ayu dkk., 2019). Biodiesel dari minyak ikan mempunyai kualitas lebih baik dibandingkan dengan biodiesel dari produk tumbuhan. Biodiesel dari minyak ikan menghasilkan emisi gas buang yang kecil dibandingkan dengan biodiesel dari tumbuhan (Widianto & Utomo, 2010).

2.3 Esterifikasi

Esterifikasi merupakan reaksi antara asam lemak dengan alkohol menggunakan katalis asam. Esterifikasi dengan katalis asam mengkonversi asam lemak bebas (*free fatty acid*) menjadi ester alkil. Pada umumnya proses esterifikasi menggunakan katalis asam homogen seperti asam klorida (HCl) dan asam sulfat (H₂SO₄). Tahap esterifikasi dapat dilakukan seperti tahap transesterifikasi (Efendi dkk., 2018).

Esterifikasi dilakukan jika bahan yang digunakan adalah minyak yang memiliki kadar asam lemak bebas (*free fatty acid*) tinggi. Minyak jeroan ikan patin memiliki kadar asam lemak bebas (*free fatty acid*) yang tergolong tinggi (berangka asam ≥ 5 mg-KOH/g) sehingga perlu dilakukan proses esterifikasi. Pembuatan biodiesel dengan bahan baku yang mengandung asam lemak bebas (*free fatty acid*) > 5 mg-KOH/g melalui reaksi transesterifikasi memicu terjadinya reaksi penyabunan (Budiman dkk., 2014). Pembuatan biodiesel yang memiliki kadar asam lemak bebas tinggi (*free fatty acid*) biasanya diproses melalui dua reaksi sekaligus. Pertama adalah tahap penurunan kadar asam lemak bebas melalui esterifikasi. Selanjutnya diikuti reaksi transesterifikasi sebagai reaksi utama produksi biodiesel. Untuk minyak yang telah memenuhi standar kadar asam lemak bebas dapat menggunakan reaksi transesterifikasi langsung (Wahyudi dkk., 2013). Reaksi esterifikasi asam lemak menjadi metil ester dapat dilihat pada gambar sebagai berikut:



Gambar 2.3 Reaksi Esterifikasi (Budiman dkk., 2014)

Reaksi esterifikasi merupakan reaksi bolak balik sehingga konversi asam lemak menjadi produk dipengaruhi oleh keseimbangan reaksi. Oleh karena itu, untuk mendapatkan jumlah produk yang tinggi, diperlukan jumlah metanol yang berlebih pula. Selain itu, dapat pula dicapai dengan segera memisahkan produk samping (air). Reaksi ini tergolong reaksi endotermis yang mana semakin tinggi suhunya semakin cepat laju reaksinya dan cenderung menggeser keseimbangan

reaksi ke kanan. Reaksi esterifikasi dipengaruhi oleh beberapa faktor, yaitu sebagai berikut (Budiman dkk., 2014):

a. Suhu

Reaksi esterifikasi dijalankan pada kisaran suhu didih metanol (60–70°C). Kecepatan reaksi akan meningkat seiring dengan meningkatnya suhu reaksi. Suhu yang tinggi berakibat pada meningkatnya frekuensi tumbukan molekul-molekul reaktan sehingga kecepatan reaksi meningkat meskipun reaksi ini tergolong reaksi endotermis yang mengharapkan suhu tinggi untuk menggeser keseimbangan ke arah produk. Pemilihan suhu pada reaksi ini dibatasi oleh adanya reaktan alkohol.

b. Air

Pada reaksi esterifikasi keberadaan air akan memengaruhi *yield* produknya, bahkan pengaruhnya jauh lebih besar daripada reaksi transesterifikasi. Air merupakan produk samping pada reaksi esterifikasi sehingga jika jumlahnya berlebihan, akan menyebabkan pergeseran keseimbangan ke arah kiri (ke arah reaktan). Jadi apabila kadar air semakin banyak, *yield* produk akan turun drastis.

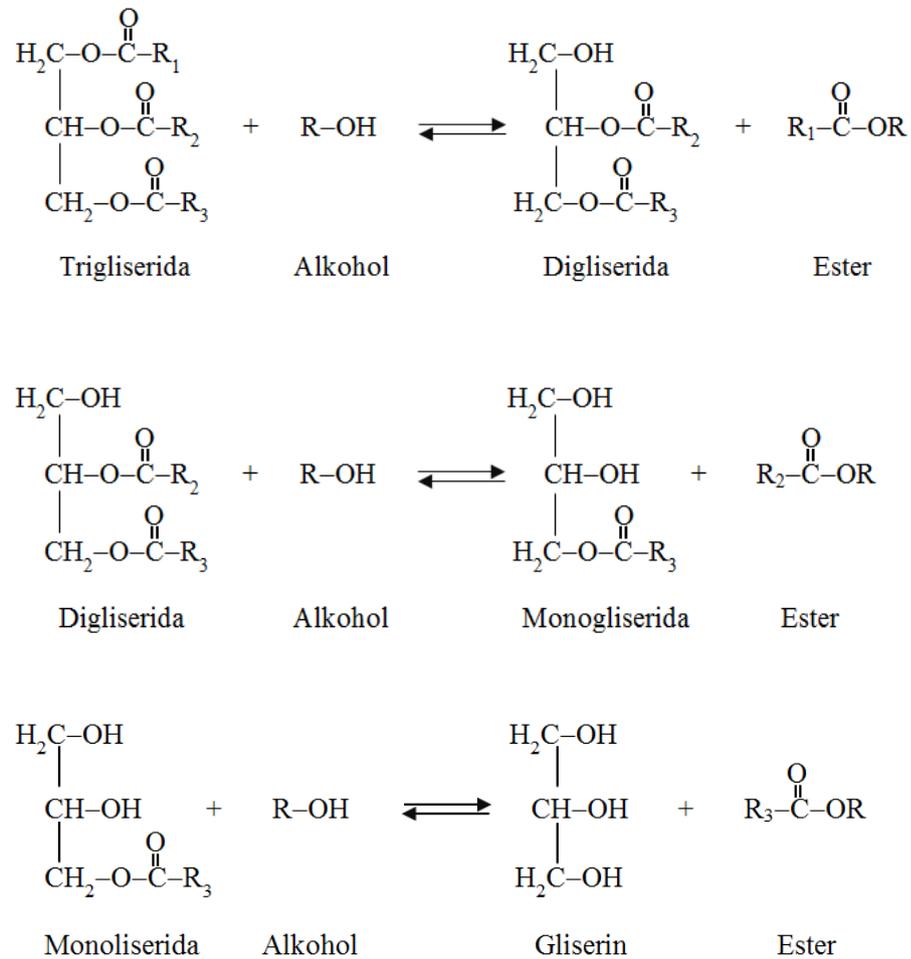
c. Perbandingan molar alkohol dan minyak

Untuk minyak dengan kadar asam lemak bebas (*free fatty acid*) yang tinggi, diperlukan jumlah alkohol yang jauh lebih banyak dari pada reaksi transesterifikasi, yaitu 20:1 atau 24:1, bahkan sering kali hingga 30:1 atau 60:1. Perbandingan molar menurut stoikiometri tidak memberikan konversi asam lemak bebas (*free fatty acid*) yang maksimal.

2.4 Transesterifikasi

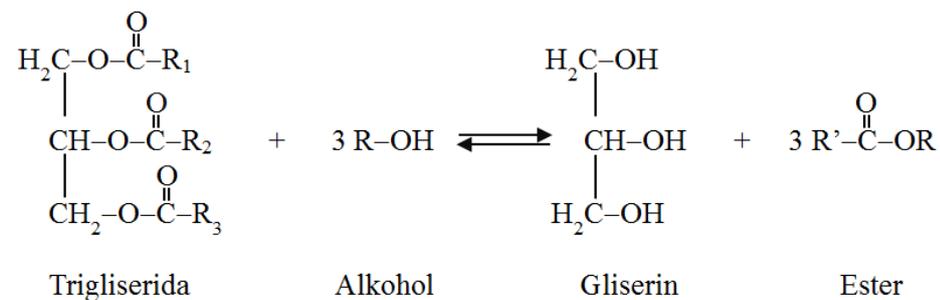
Transesterifikasi adalah suatu reaksi antara lemak atau minyak nabati dengan alkohol untuk membentuk ester dan gliserol, dimana salah satu pereaksinya juga merupakan senyawa ester. Reaksi transesterifikasi bertujuan untuk menurunkan viskositas minyak atau lemak agar dapat memenuhi spesifikasi sebagai bahan bakar. Biasanya dalam reaksi ini digunakan katalis untuk meningkatkan laju reaksi dan jumlah *yield* produk. Karena reaksi ini adalah reaksi reversible, maka digunakan alkohol berlebih untuk menggeser kesetimbangan ke arah produk (Hikmah, 2010).

Reaksi transesterifikasi sering disebut reaksi alkoholisis, yaitu reaksi antara trigliserida dengan alkohol menghasilkan ester dan gliserin. Alkohol yang sering digunakan adalah metanol, etanol, dan isopropanol. Berikut ini adalah tahap-tahap reaksi transesterifikasi (Budiman dkk., 2014):



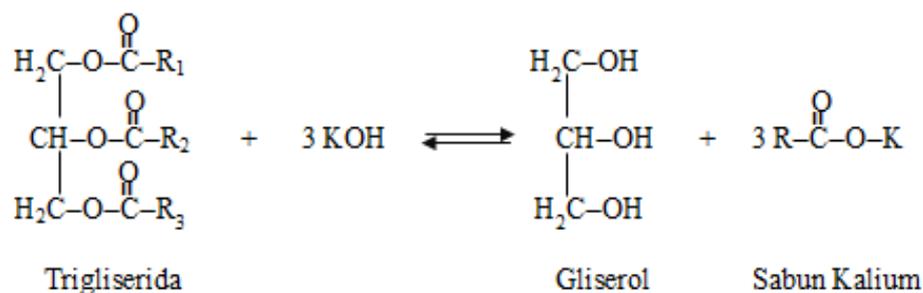
Gambar 2.4 Tahapan Reaksi Transesterifikasi (Budiman dkk., 2014)

Secara keseluruhan reaksi transesterifikasi adalah sebagai berikut:



Gambar 2.5 Reaksi Transesterifikasi (Budiman dkk., 2014)

Pada reaksi transesterifikasi terjadi pemecahan senyawa trigliserida dan migrasi gugus alkil antara senyawa ester. Ester yang dihasilkan dari reaksi transesterifikasi ini disebut biodiesel. R' adalah gugus alkil ester dan R₁-R₃ merupakan gugus asam lemak rantai panjang. Reaksi transesterifikasi dipengaruhi oleh beberapa faktor yang berdampak pada laju reaksi maupun besarnya konversi. Reaksi transesterifikasi sangat sensitif terhadap kadar *free fatty acid* yang terkandung dalam minyak. Kadar *free fatty acid* dalam bahan baku yang masih dapat ditoleransi untuk reaksi ini adalah sebesar 1–2,5 %. Nilai tersebut setara dengan bilangan asam sebesar 2–5 mg-KOH/g (Poerwadi dkk., 2019). Kandungan asam lemak yang tinggi memicu terjadinya reaksi samping antara katalis basa dan asam lemak itu sendiri dan akan membentuk sabun. Reaksi tersebut dikenal sebagai reaksi saponifikasi atau reaksi penyabunan, seperti pada Gambar 2.4.



Gambar 2.6 Reaksi Saponifikasi (Budiman dkk., 2014)

Reaksi transesterifikasi dipengaruhi oleh beberapa faktor yang berdampak pada besarnya konversi. Faktor-faktor tersebut di antaranya sebagai berikut (Budiman dkk., 2014):

a. Jenis alkohol

Beberapa jenis alkohol yang digunakan dalam reaksi transesterifikasi di antaranya metanol, etanol, propanol, maupun butanol. Namun, metanol paling banyak dipilih karena harganya yang relatif murah. Di samping itu, metanol merupakan jenis alkohol yang paling reaktif di antara alkohol lainnya. Hal ini disebabkan metanol merupakan alkohol dengan rantai atom C yang paling pendek. Semakin pendek rantai atom C, semakin kecil hambatan steriknya. Hal ini akan mempermudah penyerangan gugus karbonil trigliserida terhadap *alkoxide*. Metanol juga mampu melarutkan dengan baik katalis basa seperti KOH.

b. Perbandingan molar alkohol dan trigliserida

Reaksi transesterifikasi tergolong reaksi *reversible* sehingga untuk mendapatkan jumlah produk yang tinggi, perlu dilakukan upaya untuk menggeser keseimbangan. Agar reaksi bergeser ke arah kanan (produk), jumlah reaktan harus dibuat berlebih. Oleh karena itu, pada reaksi transesterifikasi biasanya digunakan jumlah alkohol yang berlebih. Menurut stoikiometrisnya, jumlah mol alkohol tiga kali lipat dari jumlah mol trigliserida. Namun, berdasarkan hasil eksperimen, perbandingan molaritas antara keduanya yang memberikan konversi yang optimal ialah 6:1. Molaritas alkohol yang tinggi selain dapat meningkatkan konversi trigliserida juga dapat memperlambat terjadinya reaksi penyabunan.

c. Katalis

Katalis yang dapat digunakan dalam reaksi ini ialah katalis basa, katalis asam, dan katalis yang berupa enzim. Katalis asam memberikan reaksi yang lebih lambat daripada katalis basa. Sementara itu, katalis berupa enzim membutuhkan waktu yang jauh lebih lama dan biaya operasi yang tinggi walaupun kemurnian produk yang diperoleh sangat tinggi. Berdasarkan alasan tersebut, katalis basa lebih disukai daripada jenis katalis lainnya. Beberapa contoh katalis basa tersebut ialah KOH, NaOH, KOCH₃, NaOCH₃, KOC₂H₅, karbonat, NaOC₃H₈, NaOC₄H₁₀. Penggunaan katalis berfungsi untuk meningkatkan laju reaksi sehingga reaksi berjalan lebih cepat. Jumlah katalis yang biasa digunakan dalam reaksi transesterifikasi ialah 0,5–1,5% berat dari berat minyak.

d. Suhu reaksi

Dari persamaan Arrhenius terlihat bahwa semakin tinggi suhu reaksi, semakin besar pula laju reaksinya. Namun, hal tersebut bertolak belakang dengan besarnya konversi trigliserida. Reaksi transesterifikasi tergolong reaksi eksotermis yang kenaikan suhunya justru menggeser keseimbangan reaksi ke arah reaktan. Akibatnya, jumlah produk justru berkurang dan konversi turun. Suhu yang terlalu tinggi juga mengakibatkan viskositas biodiesel semakin rendah dan metanol/alkohol menguap. Oleh karena itu, dipilih suhu reaksi di bawah titik didih metanol. Umumnya untuk reaksi transesterifikasi digunakan suhu reaksi pada kisaran 60°–65°C.

e. Air

Keberadaan air dapat menurunkan konsentrasi katalis sehingga dapat menurunkan laju reaksi. Karena sifat NaOH dan KOH yang higroskopis, hendaknya katalis dihindarkan dari uap air di udara dan CO₂ untuk menghindari reaksi samping yang tidak diinginkan.

2.5 Katalis

Penggunaan katalis dalam berbagai reaksi kimia maupun proses industri semakin meningkat. Kemampuan katalis untuk meningkatkan kecepatan reaksi kimia menyebabkan proses kimia dengan menggunakan katalis bersifat lebih ekonomis. Dalam proses pembuatan biodiesel, katalis berfungsi untuk mempercepat reaksi dan menurunkan energi aktivasi sehingga reaksi dapat berlangsung pada suhu kamar sedangkan tanpa katalis reaksi dapat berlangsung pada suhu yang tinggi (Faizal dkk., 2013).

Fungsi katalis di dalam reaksi adalah menyediakan situs aktif untuk mempertemukan reaktan-reaktan serta menyumbangkan tenaga dalam bentuk panas sehingga akan memudahkan molekul reaktan untuk melewati tenaga pengaktifan (Lestari, 2011). Semakin besar jumlah katalis basa yang digunakan dalam reaksi transesterifikasi pada pembuatan metil ester, maka akan menyebabkan jumlah metil ester yang dihasilkan semakin berkurang. Hal ini disebabkan oleh reaksi berlebih dari katalis dengan trigliserida yang membentuk sabun dan menghasilkan produk samping berupa gliserol yang lebih banyak. Pembentukan sabun terlihat dari hasil transesterifikasi yang keruh pada sampel dengan jumlah katalis yang lebih banyak (Faizal dkk., 2013). Terdapat dua jenis katalis homogen yang dapat digunakan dalam pembuatan biodiesel, yaitu katalis asam dan katalis basa.

2.5.1 Katalis Basa

Katalis basa merupakan jenis katalis yang umum digunakan pada reaksi transesterifikasi. Hal ini disebabkan oleh keunggulannya, yaitu katalis basa memberikan laju reaksi 4.000 kali lipat lebih besar daripada katalis asam. Selain itu, katalis basa homogen memberikan keuntungan sendiri dalam proses operasi dibandingkan katalis asam, yaitu reaksi berkatalis basa dapat dijalankan pada kondisi suhu dan tekanan rendah serta waktu reaksi yang cepat. Kebutuhan katalis

basa untuk reaksi transesterifikasi berkisar antara 0,3–1%, jumlah katalis basa yang berlebihan akan menyebabkan terjadinya emulsi (Irdoni dkk., 2016). Adanya emulsi akan menimbulkan kesulitan dalam proses pemisahan produk.

Katalis basa homogen seperti natrium hidroksida (NaOH) dan kalium hidroksida (KOH) merupakan katalis yang paling umum digunakan dalam proses pembuatan biodiesel karena 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 jeroan yang dapat mencemarkan lingkungan (Santoso, 2013). Beberapa jenis katalis basa yang umum digunakan di antaranya (Budiman dkk., 2014):

- a. NaOH, merupakan katalis yang disukai karena lebih mudah dipisahkan dari gliserol, lebih sedikit menimbulkan efek emulsi, dan harganya murah.
- b. KOH, merupakan katalis yang paling banyak digunakan untuk proses transesterifikasi. Dibandingkan dengan NaOH, katalis ini lebih baik performanya dan lebih mudah pemisahannya. Oleh karena itu, KOH lebih disukai daripada NaOH.
- c. NaOCH_3 , lebih efektif dibandingkan NaOH karena terdisosiasi menjadi ion Na^+ dan CH_3O^- , katalis ini tidak membentuk terdisosiasi air saat bereaksi dengan alkohol. Air ini dapat bereaksi dengan katalis basa yang memicu terjadinya saponifikasi. Dari segi jumlah, katalis ini hanya diperlukan setengah dari kebutuhan apabila menggunakan katalis NaOH. Namun, alasan harga yang terlampau tinggi membuat katalis ini tidak banyak digunakan.
- d. KOCH_3 , merupakan katalis yang jarang digunakan untuk reaksi transesterifikasi. Hanya sedikit eksperimen yang menggunakan katalis ini meskipun terbukti dapat pula digunakan sebagai katalis transesterifikasi.

2.5.2 Katalis Asam

Katalis asam dipilih untuk memproduksi biodiesel dari minyak berkadar asam lemak bebas yang tinggi melalui reaksi esterifikasi. Meskipun katalis asam lebih murah daripada katalis basa, katalis ini membutuhkan lebih banyak alkohol. Karena efek korosi yang ditimbulkan dari katalis asam, perlu dipilih jenis material reaktor yang antikorosi. Jenis asam *Bronsted* seperti H_2SO_4 , H_3PO_4 , dan HCl

merupakan katalis yang efektif untuk reaksi esterifikasi. Air yang dihasilkan dari reaksi esterifikasi maupun dari reaksi samping dehidrasi memiliki efek negatif terhadap reaksi. Air dapat membatasi termodinamika reaksi dan menurunkan performa katalis karena berikatan kuat dengan ion aktif H^+ (Purwasusanti, 2016).

2.6 Kalium Hidroksida

Kalium Hidroksida (KOH) merupakan senyawa basa kuat yang terbuat dari logam alkali kalium yang bernomor atom 19 pada tabel periodik. KOH juga termasuk jenis senyawa elektrolit kuat karena memiliki daya hantar listrik yang baik (Marlina, 2016).



Gambar 2.7 Kalium Hidroksida

Pembuatan biodiesel umumnya dilakukan dengan menggunakan katalis basa homogen seperti KOH karena dapat digunakan pada temperatur dan tekanan operasi yang relatif rendah serta memiliki kemampuan katalisator yang lebih tinggi dibandingkan dengan katalis lainnya. Akan tetapi, penggunaan katalis ini memiliki kelemahan yaitu sulit dipisahkan dari campuran reaksi sehingga tidak dapat digunakan kembali dan pada akhirnya akan ikut terbuang sebagai jeroan yang dapat mencemarkan lingkungan (Santoso, 2013). Adapun sifat-sifat fisika kalium hidroksida dapat dilihat pada Tabel 2.3.

Tabel 2.3 Sifat-Sifat Fisika Kalium Hidroksida

Karakteristik	Nilai
Massa molar	56,10 gr/mol
Massa jenis	2,044 gr/cm ³
Titik leleh	380 ⁰ C
Titik didih	1320 ⁰ C
Kelarutan dalam air	Kelarutan dalam air 1210 g/L (25 ⁰ C)

(Perry, 2018)

2.7 Metanol

Dalam pembuatan biodiesel, diperlukan alkohol sebagai salah satu reaktannya. Alkohol diperlukan dalam jumlah yang berlebih untuk menggeser keseimbangan reaksi ke arah produk. Oleh karena itu, keberadaan alkohol sangat penting dalam reaksi transesterifikasi maupun esterifikasi. Metanol (CH_3OH) merupakan jenis alkohol yang paling diminati dalam proses produksi biodiesel. Hal ini disebabkan metanol memiliki reaktivitas yang paling tinggi di antara alkohol jenis lainnya. Sifat reaktif metanol terkait dengan rantai atom C yang dimilikinya. Rantai atom C alkohol yang semakin pendek akan memperkecil hambatan sterik saat penyerangan gugus karbonil trigliserida berlangsung (Laksono, 2013). Adapun sifat-sifat fisika metanol dapat dilihat pada Tabel 2.4.

Tabel 2.4 Sifat-Sifat Fisika Metanol

Karakteristik	Nilai
Massa molar	32,04 g/mol
Massa jenis	0,792 gr/cm ³
Titik leleh	-97 °C
Titik didih	64,7 °C
Kelarutan dalam air	sangat larut

(Perry, 2018)

Kelebihan metanol sebagai bahan baku biodiesel antara lain harga metanol relatif lebih murah, metanol lebih mudah di *recovery*, dan kelarutan dalam minyak yang cukup baik dibandingkan jenis alkohol lainnya. Kelemahannya metanol sangat beracun dan metanol kering sangat korosif terhadap campuran aluminium. Metanol adalah senyawa alkohol berantai karbon terpendek dan bersifat polar. Sehingga dapat bereaksi lebih cepat dengan asam lemak dapat melarutkan semua jenis katalis (baik basa maupun asam) dan lebih ekonomis (Budiman dkk., 2014)

2.8 Gliserol

Gliserol (*1,2,3-propanetriol*) adalah produk samping produksi biodiesel dari reaksi transesterifikasi dan merupakan senyawa alkohol dengan gugus hidroksil berjumlah tiga buah. Gliserol merupakan cairan yang tidak berwarna, tidak berbau dan merupakan cairan kental yang memiliki rasa manis. Gliserol dapat dimurnikan dengan proses destilasi agar dapat digunakan pada industri makanan, farmasi atau juga dapat digunakan untuk pengolahan air. Sebagai

produk samping industri biodiesel, gliserol belum banyak diolah sehingga nilai jualnya masih rendah (Prasetyo dkk., 2012). Adapun sifat-sifat fisika gliserol dapat dilihat pada Tabel 2.5.

Tabel 2.5 Sifat-Sifat Fisika Gliserol

Karakteristik	Nilai
Massa molar	92,09 gr/mol
Massa jenis	1,261 gr/cm ³
Titik didih	290 °C
Titik leleh	17,9 °C
Kenampakan	Cairan kuning

(Perry, 2018)

Pengolahan gliserol lebih lanjut dapat meningkatkan nilai ekonominya. Seiring dengan peningkatan produktifitas biodiesel maka produktifitas gliserol juga meningkat. Gliserol adalah produk samping dari biodiesel dari proses transesterifikasi untuk memperoleh metil ester. Pada tahun 2010 diperkirakan diproduksi sekitar 1,2 juta ton gliserol yang lebih dari separuhnya berasal dari produksi biodiesel (Prasetyo dkk., 2012).

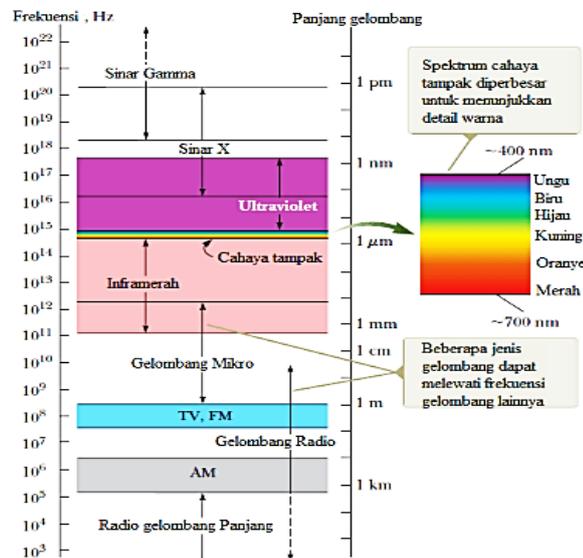
Turunan gliserol banyak diaplikasikan pada berbagai arahan produk yang sangat beragam. Secara umum arahan penggunaan produk adalah di bidang kosmetik, makanan, tissue, tinta, *additive* bahan bakar (Prasetyo dkk., 2012).

2.9 Gelombang Mikro dan Mekanisme Pemanasan Gelombang Mikro

Minyak ikan memiliki viskositas yang tinggi sehingga untuk mempercepat proses pembuatan biodiesel menggunakan minyak ikan secara konvensional memerlukan pemanasan dan pengadukan. Pemanasan secara konvensional berlangsung melalui konduksi dan konveksi panas, sehingga energi yang diperlukan cukup besar. Pembuatan biodiesel menggunakan pemanas biasa akan berlangsung lambat (Gunawan dkk., 2014). Salah satu upaya untuk mengatasi ini dapat dilakukan dengan memberikan gelombang mikro menggunakan *microwave* agar proses produksi lebih efektif.

Gelombang mikro (*microwave*) adalah gelombang elektromagnetik dengan frekuensi super tinggi (*super high frequency*) yaitu diatas 3 GHz dengan panjang gelombang 1 mm – 1 m. Panjang gelombangnya termasuk sangat pendek (*ultra-short*) sehingga disebut juga mikro, dari sinilah lahir istilah *microwave*

(Handayani, 2010). Adapun rentang spektrum gelombang elektromagnetik dapat dilihat pada Gambar 2.8.



Gambar 2.8 Rentang Spektrum Elektromagnetik (Nuraeni dkk., 2018)

Microwave oven menggunakan gelombang mikro dalam *band* frekuensi sekitar $2,45 \times 10^9$ Hz (dengan panjang gelombang 12,24 cm). Pemanasan dengan gelombang mikro mempunyai karakteristik yang berbeda dengan pemanasan konvensional, karena panas dibangkitkan secara internal akibat getaran molekul-molekul bahan yang ingin dipanaskan oleh gelombang mikro. Pemanasan dengan gelombang mikro mempunyai kelebihan yaitu pemanasan lebih merata serta pemanasannya juga dapat bersifat selektif artinya tergantung dari *dielectric properties* bahan (Handayani, 2010).

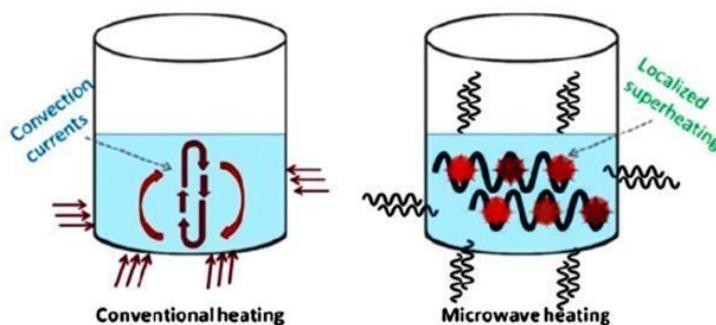
Penggunaan energi gelombang mikro pada *microwave* termasuk mekanisme perpindahan panas secara radiasi. Radiasi merupakan perpindahan panas dari suatu benda ke benda lainnya, tanpa adanya kontak fisik, melalui gerakan gelombang. Radiasi gelombang mikro berbeda dengan metode pemanasan konvensional. Radiasi gelombang mikro memberikan pemanasan yang merata pada campuran reaksi (Terigar, 2009).

Energi yang dihasilkan oleh *microwave* dapat menimbulkan gelombang mikro yang dapat memutuskan ikatan antar atom dalam molekul, akibatnya menyebabkan terjadinya gerakan rotasi, vibrasi dan transisi menjadi meningkat yang pada akhirnya menyebabkan tumbukan antar molekul juga mengalami

peningkatan. Adanya tumbukan antar molekul menyebabkan timbulnya panas dan hal ini dapat menyebabkan meningkatnya jumlah tumbukan efektif antar atom, sehingga adanya gelombang mikro menyebabkan reaksi kimia yang semula berjalan lambat dapat berlangsung dengan lebih cepat karena kemungkinan tumbukan yang terjadi menjadi efektif (Gunawan dkk., 2014).

Efisiensi dari transesterifikasi *microwave* berasal dari sifat dielektrik dari campuran polar dan komponen ion dari minyak, pelarut dan katalis. Pemanasan yang cepat dan efisien pada radiasi *microwave* lebih banyak karena gelombang *microwave* berinteraksi dengan sampel pada tingkat molekular, menghasilkan campuran inter molekular yang meningkatkan peluang dari sebuah molekul alkohol bertemu dengan sebuah molekul minyak (Terigar, 2009).

Perpindahan panas menggunakan *microwave* lebih efektif daripada pemanasan secara konvensional karena panas dipindahkan dari lingkungan (Lindstrom dkk., 2001). Proses pemanasan dengan *microwave* menggunakan waktu yang lebih singkat untuk memanaskan bahan baku tanpa pemanasan awal. Selain itu penggunaan *microwave* menunjukkan reaksi lebih efisien, dengan lama reaksi dan proses pemisahan yang singkat, menurunkan jumlah produk samping dan dapat menurunkan konsumsi energi (Terigar, 2009).



Gambar 2.9 Mekanisme Pemanasan secara Konvensional dan Gelombang Mikro (Gude dkk., 2013)

Mekanisme pemanasan gelombang mikro adalah kompleks. Metode pemanasan gelombang mikro dapat pada Gambar 2.4. Dalam pemanasan konvensional, panas yang dipindahkan ke volume sampel digunakan untuk meningkatkan suhu permukaan reaktor diikuti oleh bahan internal. Hal ini juga disebut *wall heating*. Oleh karena itu, sebagian besar energi yang dipasok melalui sumber energi konvensional hilang ke lingkungan melalui konduksi material dan

arus konveksi. Efek pemanasan pada metode konvensional adalah bersifat heterogen dan tergantung pada konduktivitas termal bahan, panas spesifik, dan kepadatan yang mengakibatkan suhu permukaan yang lebih tinggi menyebabkan panas mentransfer dari permukaan luar untuk volume sampel internal seperti yang terlihat pada Gambar 2.4. Akibatnya, terjadi suhu sampel yang tidak seragam (Gude dkk., 2013).

2.10 Standar Mutu Biodiesel

2.10.1 Kadar Air

Pada negara yang mempunyai musim dingin kandungan air yang terkandung dalam bahan bakar dapat membentuk kristal yang dapat menyumbat aliran bahan bakar. Selain itu keberadaan air dapat menyebabkan korosi dan pertumbuhan mikro organisme yang juga dapat menyumbat aliran bahan bakar dan kerusakan mesin. 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 (Laksono, 2013). Indonesia telah menentukan standar maksimum kandungan air dan sedimen sebesar 0,05% volume.

2.10.2 Angka Asam

Bilangan asam dinyatakan sebagai jumlah miligram KOH/NaOH yang dibutuhkan untuk menetralkan asam lemak bebas yang terdapat dalam 1 gram minyak. Bilangan asam dipergunakan untuk mengukur jumlah asam lemak bebas yang terdapat dalam sampel minyak, biasanya dihubungkan dengan proses hidrolisis minyak yang berkaitan dengan mutu minyak tersebut. Kandungan asam yang besar pada minyak bahan bakar akan berakibat buruk pada kinerja mesin pembakar. Asam akan menyebabkan korosi pada mesin sehingga menghambat proses pembakaran (Budiman dkk., 2014).

Penentuan bilangan asam dilakukan dengan metode titrasi asam basa. Sampel minyak dilarutkan dengan alkohol dan diberi indikator *phenolphthalein*.

Kemudian dititrasi dengan larutan KOH sampai terjadi perubahan warna merah jambu yang tetap. Senyawa KOH akan bereaksi dengan asam lemak yang berada pada sampel minyak. Titrasi dilakukan untuk mengetahui keadaan dimana semua KOH telah bereaksi dengan asam lemak pada minyak dan kelebihan KOH ditandai dengan perubahan warna pada sampel akibat ditambahkan dengan indikator *phenolphthalein* (Budiman dkk., 2014).

2.10.3 Massa Jenis

Massa jenis (ρ) menunjukkan perbandingan massa persatuan volume, karakteristik ini berkaitan dengan nilai kalor dan daya yang dihasilkan oleh mesin diesel persatuan volume bahan bakar. Massa jenis dapat didefinisikan sebagai massa per satuan volume. Biodiesel pada umumnya mempunyai massa jenis antara 0,85–0,89 gr/cm³. Jika biodiesel memiliki massa jenis melebihi ketentuan dapat meningkatkan keausan mesin dan menyebabkan kerusakan mesin. Tingginya massa jenis biodiesel dapat disebabkan banyaknya zat-zat pengotor, seperti sabun dan gliserol hasil reaksi penyabunan, asam-asam lemak yang tidak terkonversi menjadi biodiesel, air, ataupun sisa methanol yang terdapat dalam biodiesel (Laksono, 2013).

2.10.4 Viskositas Kinematik

Viskositas kinematik merupakan ukuran hambatan cairan untuk mengalir yang disebabkan adanya gaya gesek internal antar partikel. Viskositas merupakan sifat biodiesel yang sangat penting dan viskositas berpengaruh pada injeksi bahan bakar. Pada suhu dingin, viskositas akan meningkat sehingga akan memengaruhi kemudahan cairan untuk mengalir. Viskositas yang tinggi juga mengakibatkan bahan bakar tidak teratomisasi dengan baik, akan terbentuk droplet dengan ukuran besar dan tidak menguap dengan baik. Biodiesel dengan viskositas yang rendah (*encer*) mudah untuk diompa, mudah teratomisasi, dan akan mengakibatkan terbentuknya droplet dengan ukuran yang lebih baik. Pada umumnya viskositas minyak ikan jauh lebih tinggi dibandingkan viskositas solar, sehingga biodiesel turunan minyak ikan masih mempunyai hambatan untuk dijadikan sebagai bahan bakar pengganti solar (Budiman dkk., 2014). Standar nilai viskositas biodiesel pada suhu 40°C berdasarkan SNI 04-7182-2006 ialah 2,3–6,0 mm²/s.

2.10.5 Titik Nyala

Titik nyala adalah suatu angka yang menyatakan suhu terendah ketika uap suatu zat yang bercampur dengan udara akan timbul pernyalaan api sesaat, apabila pada permukaan minyak tersebut didekatkan pada nyala api. Titik nyala digunakan sebagai mekanisme untuk membatasi jumlah alkohol sisa yang tidak bereaksi di dalam bahan bakar. Titik nyala sangat penting untuk diketahui karena berhubungan dengan keselamatan, penanganan, dan penyimpanan bahan bakar. Biodiesel murni memiliki titik nyala yang lebih tinggi dari batasannya dan adanya alkohol sisa reaksi akan menurunkan titik nyala biodiesel (Budiman dkk., 2014).

2.10.6 Rendemen

Rendemen adalah perbandingan terhadap banyaknya biodiesel yang diperoleh dengan jumlah minyak yang digunakan. Besarnya rendemen biodiesel dipengaruhi oleh banyaknya metanol untuk mengkonversi trigliserida menjadi biodiesel dengan reaksi transesterifikasi (Purwaningrum & Sukaryo, 2018).