

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Katalis

Katalis berfungsi untuk mempercepat laju reaksi dan menurunkan energi aktivasi namun tidak menggeser letak kesetimbangan [15]. Tanpa katalis, reaksi transesterifikasi baru dapat berjalan pada suhu sekitar 250°C [3]. Katalis yang biasa digunakan dalam reaksi transesterifikasi adalah katalis basa seperti kalium hidroksida (KOH) dan natrium hidroksida (NaOH). Dalam suatu reaksi kimia, katalis tidak ikut bereaksi secara tetap sehingga dianggap tidak ikut bereaksi. Ketika reaksi selesai kita akan mendapatkan massa katalis yang sama seperti pada awal ditambahkan.

Katalis yang digunakan dapat berupa katalis homogen maupun heterogen. Katalis homogen adalah katalis yang mempunyai fase yang sama dengan reaktan dan produk, sedangkan katalis heterogen adalah katalis yang fasenya berbeda dengan reaktan dan produk [10]. Penggunaan katalis homogen mempunyai kelemahan, yaitu: bersifat korosif, sulit dipisahkan dari produk, dan katalis tidak dapat digunakan kembali [1]. Keuntungan dari katalis homogen yaitu memiliki yield yang besar dan reaksi suhu yang rendah [3].

Penyiapan katalis basa yang disangga dengan karbon dapat dilakukan dengan tiga tahapan yaitu kalsinasi, *wet impregnation* dan aktivasi. Kalsinasi dipengaruhi oleh suhu sesuai dengan jenis bahan baku yang digunakan [3]. Impregnasi basa adalah sebuah perlakuan kimia dengan berbagai variasi campuran logam aktif dalam larutan garam logam basa yang kuat dan senyawaan oksida yang dapat digunakan dalam impregnasi (perendaman) antara lain NaOH, KOH dan CaO. Ketika diimpregnasi, garam logam akan terdifusi ke dalam pori katalis penyangga. Akibatnya, bahan yang telah selesai diimpregnasi harus dikalsinasi atau dilakukan aktivasi panas untuk menghilangkan kelembaban dan bahan volatil yang dapat menutup permukaan katalis. Aktivitas katalitik dengan katalis penyangga memiliki kekuatan yang lebih tinggi dibanding dengan katalis yang tidak berpenyangga [10]. Utomo, A.S pada tahun 2011 melakukan penelitian preparasi NaOH /zeolit sebagai katalis heterogen untuk sintesis biodiesel dari minyak

goreng secara transesterifikasi % yield biodiesel yang dihasilkan sebesar 66,18% dengan konsentrasi NaOH 1M dan waktu reaksi 3 jam [20].

2.2. Tempurung Kelapa (*Coconut Nucifera L*)

Secara kuantitatif, indonesia memiliki keunggulan komparatif yang sangat besar dari tempurung kelapa, tetapi pengusaha tempurung kelapa di indonesia masih menghadapi beragam kendala sehingga potensinya belum dapat dimanfaatkan dengan baik. Produksi buah kelapa indonesia rata rata 15,5 milyar butir / tahun atau setara dengan 3,02 juta ton kopra, 3,75 juta ton air, 0,75 juta ton tempurung kelapa, 1,8 juta ton serat sabut dan 3,3 juta ton debu sabut [16].

Tempurung kelapa berpotensi sebagai bahan baku dari arang aktif, dimana mempunyai daya adsorpsi yang tinggi terhadap bahan yang berbentuk larutan atau uap [17].



Gambar 2.1 Tempurung Kelapa (*Coconut Nucifera L*)

Tempurung kelapa merupakan bagian buah kelapa yang fungsinya secara biologis adalah pelindung inti buah dan terletak dibagian sebelah dalam sabut dengan ketebalan berkisar antara 3 – 6 mm [18]. Tempurung kelapa yang memiliki kualitas yang baik yaitu tempurung kelapa tua dan kering ditunjukkan dengan warna gelap kecoklatan. Tempurung kelapa dikategorikan sebagai kayu keras tetapi mempunyai kadar lignin yang lebih tinggi dan kadar selulosa yang lebih rendah dengan kadar air sekitar 6 – 9% [19].

Secara kimiawi tempurung kelapa memiliki komposisi yang sama dengan kayu. Komposisi kimia tempurung kelapa dapat dilihat di **Tabel 2.1**.

Tabel 2.1. Komposisi Kimia Tempurung Kelapa

Komponen	Persentase (%)
Lignin	36,51
Hemiselulosa	19,27
Selulosa	33,61

Sumber : (Maryono dkk., 2013)

Tempurung kelapa merupakan bahan terbaik karena memiliki mikropori sangat banyak, kadar abu rendah, dan kelarutan dalam air sangat tinggi serta beberapa sifat karbon aktif dari tempurung kelapa antara lain adalah strukturnya sebagian besar mikropori, kekerasannya tinggi, mudah diregenerasi dan daya serap iodinnya tinggi sebesar 1100 mg g^{-1} [20].

2.3. 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. Daya serap karbon aktif sangat besar, yaitu 25-100% terhadap berat karbon aktif [3]. Karbon aktif dapat dibuat dari semua bahan yang mengandung karbon baik berasal dari tumbuh-tumbuhan, binatang ataupun bahan tambang. Karbon aktif telah sering digunakan pada beberapa proses katalitik heterogen [3][7][11]. Karbon aktif memiliki sifat yang baik sebagai penyangga karena bersifat *inert*, permukaan yang dapat dimodifikasi dan memiliki pori yang sangat besar [20].

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 [21]. Berikut merupakan syarat mutu karbon aktif pada **Tabel 2.2**.

Tabel 2.2 Syarat Mutu Karbon Aktif SNI 06-3730-1995

No.	Uraian	Satuan	Persyaratan	
			Butiran	Serbuk
1	Bagian yang hilang pada pemanasan $950 \text{ }^\circ\text{C}$	%	Maks 15	Maks 25
2	Kadar Air	%	Maks 4,5	Maks 15
3	Kadar Abu	%	Maks 2,5	Maks 10
4	Daya Serap terhadap larutan I_2	mg/gram	Min 750	Min 750
5	Karbon Aktif murni	%	Min 80	Min 65

Sumber : Pusat Dokumentasi dan Informasi Ilmiah LIPI, 1997

2.4. Natrium Hidroksida

Natrium hidroksida (NaOH) merupakan sejenis basa logam yang dapat digunakan sebagai katalis. Katalis NaOH merupakan katalis homogen memiliki aktivasi yang tinggi namun kelemahannya yaitu kesulitan dalam penggunaannya

kembali, terjadinya reaksi saponifikasi, bersifat korosif dan menghasilkan limbah yang banyak[7]. Hal ini mengakibatkan katalis heterogen basa lebih banyak diperhatikan dengan keuntungannya yang meliputi kemudahan dalam pemisahan, sifat korosif yang kecil dan ramah lingkungan. Namun pemilihan penyangga katalis untuk menghasilkan katalis heterogen, seperti Al_2O_3 , CaO dan MgO memberi permasalahan yang cukup besar pada biaya produksi biodiesel [10].

Karbon aktif memiliki mikro pori yang tinggi sehingga basa seperti KOH dan NaOH dapat terserap dengan mudah pada permukaan karbon aktif. kandungan abu yang cukup rendah pada karbon aktif juga mempercepat laju reaksi [10].

2.5. Biodiesel

Biodiesel merupakan campuran metil Ester dengan asam lemak rantai panjang yang dihasilkan dari sumber hayati seperti minyak nabati dan lemak hewani atau dari minyak goreng bekas pakai. Minyak nabati merupakan sumber bahan baku yang menjanjikan bagi proses produksi biodiesel karena bersifat terbarukan dapat diproduksi dalam skala besar dan ramah lingkungan [3].

Pada umumnya biodiesel disintesis dari Ester asam lemak dengan rantai karbon antara C_2 - C_{22} . Minyak kelapa sawit dan minyak jarak pagar yang kaya akan trigliserida merupakan sumber potensial untuk pembuatan biodiesel ini[25], dimana trigliserida memiliki viskositas dinamik yang sangat tinggi dibandingkan dengan solar. Rantai karbon biodiesel bersifat sederhana berbentuk lurus dengan dua buah atom oksigen pada tiap cabang (mono alkil Ester), sehingga lebih mudah didegradasi oleh bakteri dibandingkan dengan rantai karbon petrodiesel, yang bersifat lebih kompleks, dengan ikatan rangkap dan banyak cabang[10]. Biodiesel dapat dihasilkan melalui proses transesterifikasi ataupun esterifikasi minyak nabati dengan alkohol menggunakan katalis asam atau basa [7].

2.5.1. Pembuatan Biodiesel

a. Esterifikasi

Definisi ilmiah esterifikasi adalah reaksi pembentukan Ester dari asam karboksilat dengan alkohol [5]. Asam lemak bebas adalah asam lemak yang berada sebagai asam bebas tidak terikat sebagai trigliserida. Asam lemak bebas

diubah menjadi Ester metil asam lemak melalui pereaksian dengan metanol. Asam lemak bebas dihasilkan oleh proses hidrolisis dan oksidasi biasanya bergabung dengan lemak Netral [8].

Hasil reaksi hidrolisa minyak sawit adalah gliserol dan ALB. Reaksi ini akan dipercepat dengan adanya faktor-faktor panas, air, keasamaan dan katalis (enzim). Semakin lama reaksi ini berlangsung, maka semakin banyak kadar ALB yang terbentuk [23]. Kadar asam lemak bebas dalam minyak kelapa sawit biasanya hanya dibawah 1%. Lemak dengan kadar asam lemak bebas lebih dari 1%, jika di cicipi akan terasa pada permukaan lidah dan tidak berbau tengik, namun intensitasnya tidak bertambah dengan bertambahnya jumlah asam lemak bebas asam lemak bebas [12].

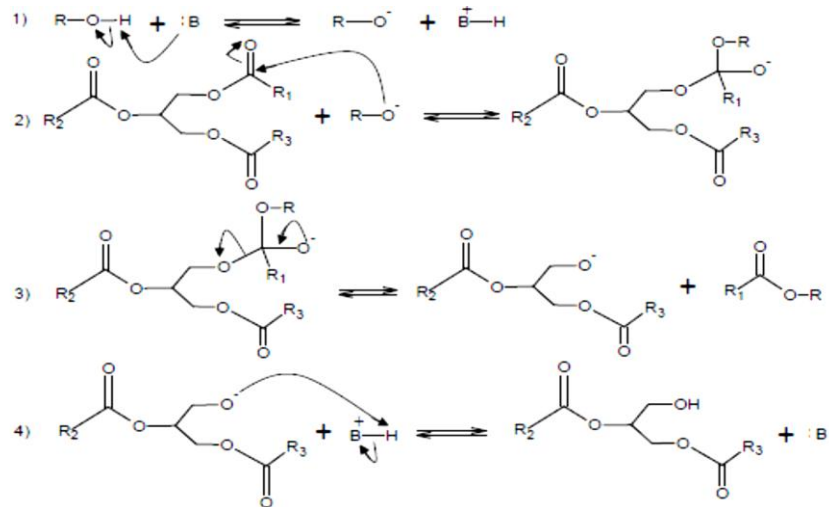
b. Transesterifikasi

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[3]. 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 kearah hasil reaksi sehingga dihasilkan metil Ester (biodiesel) maka perlu digunakan alkohol dalam jumlah yang berlebihan atau salah satu produk yang dihasilkan harus dipisahkan. 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 dan kandungan sabun pada proses transesterifikasi selain menghasilkan biodiesel, hasil sampingnya adalah gliserin (gliserol) [10].

Transesterifikasi dengan katalis basa pada umumnya berlangsung lebih cepat daripada katalis asam karena reaksi berlangsung searah. Minyak tidak boleh mengandung air agar reaksi berjalan sempurna dengan katalis basa. Mekanisme reaksi transesterifikasi dengan katalis basa ditunjukkan pada **Gambar 2.2**.



Gambar 2.2. Mekanisme Reaksi Transesterifikasi Dengan Katalis Basa
(Hendra dkk, 2010)

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.

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 fase Ester asam lemak ketika pemisahannya dengan massa gliserol. Sisa katalis sebagai hidroksidanya ataupun metoksida masih Tertinggal pada Ester metil asam lemak setelah proses pemisahan fase gliserol dan fase Ester metil asam lemak harus dihilangkan Karena akan menyebabkan kerusakan yang berupa korosi basah pada pompa injeksi dan berbagai bagian sistem bahan bakar [25]. Sisa katalis ini mengakibatkan Ester metil asam lemak akan bersifat basa yang seharusnya Netral atau dengan keasamannya 0,5mg KOH/gramnya.

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 fase 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 [3]. Ketiga pengotor Ester metil asam lemak tersebut memiliki sifat larut didalam air dengan baik sebaiknya 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. Pengadukan dilakukan secara perlahan, air dicuci dipisahkan setelah terbentuk dua fasa antara biodiesel dan fasa air.

d. Pengerinan

Langkah pemurnian selanjutnya adalah pengerinan yaitu pemisahan Ester metil asam lemak dari air dan metanol yang tersisa ketika proses pencucian. Biodiesel (Ester metil asam lemak) dipanaskan selama 60°C dan di vakum selama 30 menit.

2.5.2. Karakteristik Biodiesel

Biodiesel merupakan bahan bakar berbasis non - petroleum yang diperoleh dari transesterifikasi trigliserida (TGS) maupun esterifikasi asam lemak bebas menggunakan alkohol dengan berat molekul yang rendah [23]. Biodiesel tidak mengandung nitrogen atau senyawa aromatik dan hanya mengandung kurang dari 155 ppm (*part per Million*) sulfur. Biodiesel mengandung 11% oksigen dalam persen berat yang keberadaannya mengakibatkan berkurangnya kandungan energi namun menurunkan kadar emisi gas buang yang berupa karbon monoksida (CO), hidrokarbon (HC), partikulat dan jelaga.

Kandungan energi biodiesel 10% lebih rendah bila dibandingkan dengan solar, sedangkan efisiensi bahan bakar biodiesel lebih kurang dapat dikatakan sama dengan solar, yang berarti daya dan torsi yang dihasilkan proporsional dengan kandungan nilai kalor pembakarannya. Kandungan asam lemak dalam minyak nabati yang merupakan bahan baku dari biodiesel menyebabkan bahan bakar biodiesel sedikit kurang stabil dibandingkan dengan solar, kestabilan yang tidak stabil dapat meningkatkan kandungan asam lemak bebas, menaikkan viskositas, terbentuknya Gums, dan terbentuknya sedimen yang dapat menyumbat saringan bahan bakar.

2.6. Standar Mutu Biodiesel

Dari peraturan pengujian biodiesel tentang spesifikasi bahan bakar minyak dan gas dan standar pengujian SNI (Standar Nasional Indonesia) dapat dianalisa :

a. Angka Setana

Bilangan cetana menunjukkan seberapa cepat bahan bakar mesin diesel yang dapat diinjeksikan keruang bahan bakar agar terbakar secara spontan. Semakin rendah bilangan setana maka semakin rendah pula kualitas penyalaan karena memerlukan. Suhu penyalaan yang lebih tinggi Semakin tinggi angka setana, semakin cepat pembakaran semakin baik efisiensi termodinamisnya[24].

b. *Kinematic 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 yang lain mempengaruhi pengatoman bahan bakar

dengan injeksi kepada ruang pembakaran, akibatnya terbentuk pengendapan pada mesin. Viskositas yang tinggi atau fluida 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 transesterifikasi untuk menurunkan nilai viskositas minyak nabati itu sampai mendekati viskositas solar.

c. Massa Jenis (Densitas)

Massa jenis menunjukkan perbandingan massa persatuan volume, karakteristik ini berkaitan dengan nilai kalor dan daya yang dihasilkan oleh mesin diesel persatuan volume bahan bakar.

d. Nilai Kalor

Nilai kalor adalah suatu angka yang menyatakan jumlah panas /kalori yg dihasilkan dari proses pembakaran sejumlah tertentu bahan bakar dengan udara /oksigen.

e. 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 terlampau tinggi dapat menyebabkan keterlambatan penyalaan sementara apabila titik nyala terlampau rendah akan menyebabkan timbulnya denotasi yaitu ledakan kecil yang terjadi sebelum bahan bakar masuk ruang bakar. Semakin tinggi titik nyala dari suatu bahan bakar semakin aman penanganan dan penyimpanannya. [15].

f. Kadar Air (*Water Contain*)

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. Sedimen dapat menyebabkan penyumbatan juga dan kerusakan mesin [14].

g. Bilangan penyabunan

Prinsip kerja bilangan penyabunan adalah sejumlah tertentu sampel/minyak direaksikan dengan basa alkali berlebih yang telah diketahui konsentrasinya menghasilkan gliserol dan sabun [7]. Bilangan penyabunan adalah banyaknya mg KOH yang diperlukan untuk menyabunkan secara sempurna 1 g lemak atau minyak menurut SNI 04-7182-2006 pada **Tabel 2.3** dibawah ini.

Tabel 2.3 Persyaratan Mutu Biodiesel Ester Alkil Menurut SNI 04-7182-2006

Parameter	Satuan	Nilai
Massa Jenis pada 40°C	Kg/m ³	850-890
Viskositas Kinematik pada 40°C	mm ² /s (cSt)	2,3-6,0
Angka Setana		Min 51
Titik Nyala (Mangkok Tertutup)	°C	Min 100
Titik Kabut	°C	Min 18
Bilangan penyabunan	Mg KOH/g biodiesel	< 500
Residu		
• Dalam contoh asli, atau	%-massa	Maks 0,05
• Dalam 10% ampas distilasi		Maks 0,30
Air dan sedimen	%-vol	Maks 0,05*
Temperatur distilasi 90%	°C	Maks 360
Abu tersulfaktan	%-massa	Maks 0,02
Belerang	Ppm-m (mg/kg)	Maks 100
Fosfor	Ppm-m (mg/kg)	Maks 10
Angka Asam	mg-NaOH/g	Maks 0,8
Gliserol bebas	%-massa	Maks 0,02
Gliserol Total	%-massa	Maks 0,24
Kadar ester alkil	%-massa	Min 96,5

Sumber : Julianti, 2006

2.7. Minyak Jelantah

Minyak goreng yang telah dipakai untuk memasak sudah dapat dikatakan sebagai minyak jelantah. Penggorengan pada suhu tinggi dan pemakaian berulang akan merusak ikatan rangkap pada asam lemak[10]. Perubahan fisik yang terjadi selama pemanasan menyebabkan perubahan indeks bias, viskositas, warna dan penurunan titik bakar. Akibat reaksi kompleks pada minyak, ikatan asam lemak tak jenuh berubah menjadi jenuh. Semakin tinggi kandungan asam lemak jenuh pada minyak menandakan semakin menurunnya mutu dari minyak tersebut.

Jika kandungan asam lemak bebas terlalu tinggi (lebih dari 0,5 - 1%), atau jika terdapat air dalam reaksi, sabun akan terbentuk dengan terlebih dahulu hulu membentuk emulsi dengan metanol dan minyak, sehingga reaksi metanolisis tidak

dapat terjadi[12]. Biasanya dalam pembuatan biodiesel digunakan metanol berlebih supaya minyak ataupun lemak yang digunakan terkonversi secara total membentuk Ester. Kelebihan metanol dapat dipisahkan dengan proses distilasi.

2.8. Metanol

Metanol juga dikenal sebagai metil alkohol, *wood alcohol* atau Spiritus, adalah senyawa kimia dengan rumus kimia CH_3OH . Ia merupakan bentuk alkohol paling sederhana. Pada “keadaan atmosfer” ia berbentuk cairan yang ringan, mudah menguap, tidak berwarna, mudah terbakar dan beracun dengan bau yang khas (berbau lebih ringan daripada etanol).

Titik didih metanol berada pada $64,7^\circ\text{C}$ dengan panas pembentukan cairan – $293,30 \text{ kJ/mol}$ pada suhu 25°C metanol mempunyai panas fusi 103 J/g dan panas pembakaran pada 25°C sebesar $22,662 \text{ J/g}$. Tegangan permukaan metanol adalah $2,1 \text{ dyne/cm}$ sedangkan panas jenis uapnya pada 25°C sebesar $1,370 \text{ J/(gK)}$ dan panas jenis cairannya pada suhu yang sama adalah $2,533 \text{ J/(gK)}$ sebagai alkohol alifatik yang paling sederhana dengan rumus kimia CH_3OH , reaktivitas metanol ditentukan oleh grup hidroksil fungsional. Metanol bereaksi melalui pemutusan ikatan C-O atau O-H yang dikarakterisasi dengan penggantian grup -H atau -OH.

Sifat Fisika Dan Kimia Metanol

Sifat fisik metanol:

- | | |
|--|------------------------|
| a. <i>Freezing point / melting point</i> | : -98°C |
| b. <i>Boiling point</i> (760mmHg) | : $64,7^\circ\text{C}$ |
| c. <i>Flash point</i> | : 11°C |
| d. <i>Viscosity</i> (20°C) | : $0,55 \text{ cP}$ |

Sifat kimia metanol:

- | | |
|----------------------|--------------------------|
| a. Rumus molekul | : CH_3OH |
| b. Berat molekul | : $32,04 \text{ gr/mol}$ |
| c. <i>Solubility</i> | : <i>miscible</i> |
| d. Bersifat polar | |