

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Ikan Patin

Ikan patin merupakan salah satu jenis ikan air tawar yang dapat tumbuh besar. Ikan patin yang hidup di perairan alami dapat tumbuh mencapai ukuran panjang sekitar 1,2 meter. Beberapa kerabat ikan patin yang berkembang di berbagai Negara adalah ikan Juaro (*Pangasius polyuranodo*), *P. macronema*, *P. micronemus*, *P. nasutus*, *P. nieuwenhuisii*. Ikan patin diperdagangkan dengan nama ikan pangas (Djarajah, 2001)



Gambar 2. 1. Ikan Patin Siam

Menurut Saanin (1984) klasifikasi dan identifikasi ikan patin adalah sebagai berikut :

Phylum	: Chordata
Sub Phylum	: Vertebrata
Kelas	: Pisces Sub
Ordo	: Ostariophysi
Sub Ordo	: Siluroidea
Famili	: Pangasidae
Genus	: Pangasius
Species	: Pangasius pangasius

Ikan patin biasanya dikonsumsi langsung maupun sebagai produk olahan seperti daging patin fillet dan ikan asap. Dalam proses pengolahan ikan patin tersebut banyak dihasilkan produk samping diantaranya kepala, kulit, tulang,

lemak abdomen, jeroan dan hasil perapian (trimming) sebesar 55 % (Sathivel dkk, 2002). Hasil samping tersebut biasanya diolah menjadi tepung ikan untuk pakan dan menyisakan produk samping berupa minyak ikan yang sangat potensial untuk dikembangkan menjadi produk yang memberikan nilai tambah. Kandungan gizi dalam 100 gram ikan patin yaitu terdiri dari 68,6% protein, 5,87% lemak, 3,5% abu dan 51,3% air (KEPMENKP,2014).

Ikan patin memiliki badan memanjang berwarna putih seperti perak dengan punggung berwarna kebiru – biruan. Kepala ikan relatif kecil dengan mulut terletak di ujung kepala agak sebelah bawah. Hal ini merupakan ciri khas golongan catfish. Pada sudut mulutnya terdapat dua pasang sungut pendek yang berfungsi sebagai alat peraba (Susanto & Amri 1998).

Ikan Patin jambal (*Pangasius djambal*) termasuk kedalam kelompok Ikan lele yang berukuran besar, dimana kelompok Pangasius ini terdiri dari 19 species yang tersebar mulai dari daratan India, Indocina, Burma, Malaysia dan Indonesia (Khairuman & Sudenda 2002). Di Indonesia dikenal dua jenis ikan patin yaitu ikan patin siam (*Pangasius hypophthalmus*) dan ikan patin lokal (*Pangasius sp*). Salah satu jenis varietas ikan patin lokal yang telah menjadi komoditas ekspor hasil perikanan adalah ikan patin jambal (*Pangasius djambal*) (Djarajah, 2001). Patin jambal adalah salah satu dari kelompok pangasius yang banyak terdapat di sungai, danau dan perairan umum lainnya di Indonesia dan banyak di jumpai di daerah Jambi, Riau dan Kalimantan. Dari hasil evaluasi di lapangan menunjukkan bahwa ikan ini mempunyai karakter yang menguntungkan untuk budidaya dan bisa mencapai ukuran yang lebih besar dari 20 kg bobot badan namun ketersediannya masih bergantung dari hasil tangkapan di alam. Dengan keberhasilan Balai Budidaya Air Tawar Jambi dalam produksi massal benihnya sejak 2002, maka terbuka peluang usaha pembesarannya. Sehingga budidaya patin jambal dapat dijadikan alternatif komoditi air tawar untuk di masa mendatang. Ikan patin merupakan salah satu komoditi ikan air tawar yang memiliki potensi besar untuk dikembangkan serta memiliki harga jual yang tinggi. Hal inilah yang menyebabkan ikan patin (*Pangasius sp*) ini mendapat perhatian dan diminati oleh para pengusaha untuk membudidayakannya. Beberapa keunggulan ikan patin seperti tempat pemeliharaan tidak memerlukan

air yang mengalir dan hanya dalam waktu pemeliharaan 6 bulan dapat mencapai panjang 35 – 40 cm (Djarajah, 2001).

2.1.1. Jeroan Ikan Patin

Peningkatan produksi ikan patin akan diiringi oleh peningkatan produksi limbah ikan patin. Ikan patin dapat diolah menjadi fillet patin, patin asap dan bentuk olahan lainnya. Hasil samping atau limbah yang dapat dihasilkan dari pengolahan ikan patin dapat mencapai 76% dari total berat ikan yang diolah. Limbah tersebut terdiri atas kepala, kulit, isi perut, ekor, tulang, belly flap (daging bagian perut), trimming (hasil pengeratan/perapihan fillet) dan daging kerok (Hastarini dkk., 2013). 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).

Jeroan merupakan komponen bagian dalam dari hewan. Yang terdiri dari hati, ginjal, kepala, kedua kaki, paru-paru, usus, perut atau rumen, limpa dan pankreas. Jeroan sering dikonsumsi oleh masyarakat Indonesia karena rasanya yang enak atau khas dan masih memiliki kandungan gizi tinggi disamping harganya yang terjangkau (Bahar, 2003).



Gambar 2.2 Limbah Jeroan Ikan Patin

Menurut Kamini., dkk (2016) bahwa kandungan lemak pada ikan patin yang tertinggi terdapat pada jeroan, yaitu dapat mencapai $88,19 \pm 0,28\%$. Menurut Abdulkadir., dkk (2010), bahwa terdapat beberapa faktor yang dapat mempengaruhi kandungan lemak pada ikan, yaitu perubahan musim, siklus alam, tahap kedewasaan, lokasi geografis, serta pakan yang diberikan selama budidaya.

2.1.2. Minyak Jeroan Ikan Patin

Sumber utama minyak dari limbah 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, berwarna kuning, dengan aroma amis tajam khas ikan patin. Minyak limbah 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)



Gambar 2.3 Minyak Limbah Jeroan Ikan Patin

Minyak ikan patin memiliki kandungan omega 3 rendah tetapi kandungan omega 6 dan omega 9 tinggi (Orban dkk, 2008). Omega- 6 merupakan asam lemak esensial yang sangat penting untuk membantu menghambat resiko thrombosis, memelihara membran sel, dan menjaga keseimbangan kolesterol (Harris dkk. 2009). Asam lemak non-esensial omega-9 berperan dalam menurunkan kolesterol jahat (LDL) dan meningkatkan kolesterol baik (HDL) dalam darah (Felix & Velazquez 2002). Penelitian yang dilakukan Almunadi dkk (2011) Kadar minyak ikan patin rata-rata dengan berat 650-879 gram adalah 3,827%. Hasil ini jauh lebih besar dibandingkan dengan kadar minyak ikan Cod (*Gadus morrhua*) yaitu sebesar 0,4%

Hastarini, dkk (2013) melaporkan bahwa bagian isi perut ikan patin memiliki kadar lemak tertinggi berkisar antara 26,51-35,32%. Asam lemak utama dalam minyak dari isi perut ikan patin terdiri atas asam palmitat 34,19% dan oleat 35,97% dengan komposisi polyunsaturated fatty acid (PUFA) yaitu

12,35%, berupa asam lemak linoleat, linolenat, eicosapentaenoic (EPA), dan docosaheptaenoic (DHA). Kandungan PUFA terutama EPA dan DHA yang tinggi memungkinkan minyak ikan rentan terhadap reaksi oksidasi dan hidrolisis yang menimbulkan warna, bau, dan rasa yang tidak diinginkan, serta kehilangan nilai gizi (Sullivan dkk 2011). Menurut Hastarini, dkk (2013), bagian isi perut yang berkisar 10% dari total berat ikan patin masih mengandung minyak dengan rendemen $26,51 \pm 0,55\%$ lebih rendah dibandingkan ikan patin jambal yaitu $35,32 \pm 0,65\%$. Minyak ikan patin dapat digunakan sebagai bahan baku minyak baik untuk pangan maupun non pangan.

Menurut Crexi dkk (2010), karakteristik khas minyak ikan air tawar adalah mengandung asam lemak oleat, palmitoleat, dan arakidonat yang tinggi. Komposisi asam lemak tersebut terdiri atas SFA, MUFA, PUFA. Pada jeroan ikan patin, mengandung asam lemak dominan palmitat ($21,34 \pm 0,82\%$), asam oleat ($27,19 \pm 1,00\%$) dan asam linoleat ($8,48 \pm 0,55\%$.) (Thammapat dkk., 2010). Adapun profil asam lemak ikan patin dapat dilihat pada tabel berikut :

Tabel 2.1 Profil Asam Lemak Dominan dari Lemak Jeroan Ikan Patin Siam

Asam Lemak/ <i>Fatty Acid</i>	Jumlah (%)
Asam Oleat	$27,19 \pm 1,00$
Asam Palmitat	$21,34 \pm 0,82$
Asam Linoleat	$8,4 \pm 0,55$
SFA	$32,33 \pm 0,16$
MUFA	$28,33 \pm 0,98$
PUFA	$10,04 \pm 0,52$

(Sumber : Kamini,2016)

2.2. Biodiesel

Secara kimiawi, biodiesel didefinisikan sebagai ester monoalkil asam lemak rantai panjang. Biodiesel diproduksi melalui reaksi minyak nabati atau lemak hewan dengan methanol atau etanol dengan katalis untuk yang menghasilkan metil atau etil ester dan gliserin (Demirbas, 2008). Biodiesel dapat disintesis melalui transesterifikasi trigliserida dari minyak nabati atau proses esterifikasi asam lemak bebas. Sintesis biodiesel dilakukan melalui proses transesterifikasi dengan katalis basa NaOH atau KOH dan melalui proses esterifikasi dengan katalis asam pekat H_2SO_4 atau H_3PO_4 (Fanny dkk., 2012). Keuntungan biodiesel

yaitu merupakan salah satu bahan bakar alternatif yang ramah lingkungan karena biodiesel dapat mengurangi emisi gas karbon monoksida (CO) dan gas karbon dioksida (CO₂) serta bebas kandungan sulfur dibandingkan dengan bahan petroleum lainnya (Putra., dkk 2012). Biodiesel tersusun dari berbagai macam ester asam lemak yang dapat diproduksi dari minyak tumbuhan maupun lemak hewan. Minyak tumbuhan yang sering digunakan antara lain minyak sawit (palm oil), minyak kelapa, minyak jarak pagar dan minyak biji kapok randu, sedangkan lemak hewani seperti lemak babi, lemak ayam, lemak sapi, dan juga lemak yang berasal dari ikan (Wibisono, 2007).

Biodiesel tidak mengakibatkan pemanasan global sebanyak bahan bakar fosil. Biodiesel ini dapat digunakan langsung tanpa melakukan modifikasi ulang mesin diesel. Mesin diesel yang menggunakan biodiesel menghasilkan emisi karbon monoksida, hidrokarbon yang tidak terbakar, partikulat, dan udara beracun yang lebih rendah dibandingkan dengan mesin diesel yang menggunakan bahan bakar petroleum (Gerpen, 2004). Terdapat 5 alasan mengapa biodiesel amatlah penting antara lain (Dharsono, 2010):

1. Menyediakan pasar bagi kelebihan produksi minyak tumbuhan dan lemak hewan.
2. Untuk mengurangi ketergantungan pada bahan bakar fosil.
3. Biodiesel dapat diperbaharui dan siklus karbonnya yang tertutup tidak menyebabkan pemanasan global. Analisa siklus kehidupan memperlihatkan bahwa emisi CO₂ secara keseluruhan berkurang sebesar 78% dibandingkan dengan mesin diesel yang menggunakan bahan bakar petroleum.
4. Emisi yang keluar dari karbon monoksida, hidrokarbon yang tidak terbakar, dan partikulat dari biodiesel lebih rendah dibandingkan bahan bakar petroleum untuk diesel.
5. Bila ditambahkan ke bahan bakar diesel biasa dengan jumlah sekitar 1-2%, biodiesel ini dapat mengubah bahan bakar dengan kemampuan pelumas yang rendah, seperti modern ultra *low* sulfur diesel *fuel*, menjadi bahan bakar yang dapat diterima umum (Gerpen, 2004).

2.2.1. Karakteristik Biodiesel

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 energy 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.

Biodiesel memiliki sifat melarutkan (solveny). Hal ini menyebabkan suatu permasalahan, dimana apabila digunakan pada mesin diesel yang sebelumnya telah lama menggunakan solar dan didalam tankinya telah terbentuk kerak dan sedimen, maka biodiesel akan melarutkan kerak dan sedimen tersebut, sehingga dapat menyumbat saringan dan saluran bahan bakar. Oleh karena itu apabila kandungan sedimen dan kerak didalam tangki bahan bakar cukup tinggi sebaiknya diganti sebelum digunakan biodiesel. Beberapa material seperti kuningan, tembaga, timah, dan seng dapat mengoksidasi biodiesel dan menghasilkan sedimen, untuk mencegah hal ini maka sebaiknya biodiesel terbuat dari bahan stainless steel atau alumunium.

2.2.2. Sifat-Sifat Penting Biodiesel

a. Viskositas

Viskositas merupakan ukuran kekentalan suatu fluida. Setiap fluida memiliki besar viskositas yang berbeda yang dinyatakan dengan η . Viskositas dapat diketahui dengan menggunakan alat viskometer. Jika viskositas semakin tinggi, maka tekanan untuk mengalir akan semakin tinggi. karakteristik ini sangat penting karena mempengaruhi kinerja injektor pada mesin diesel. Pada

umumnya, bahan bakar harus mempunyai viskositas yang relatif rendah agar dapat mudah mengalir dan teratomisasi (Shereve, 1956). Viskositas dapat dibedakan atas viskositas dinamik (μ) dan viskositas kinematik (ν). Viskositas kinematik merupakan perbandingan antara viskositas dinamik (absolute) dengan densitas (rapat massa) fluida.

b. Densitas

Berat jenis (BJ) adalah perbandingan berat dari volume sampel minyak dengan berat air yang volumenya sama pada suhu tertentu (25°C) (Apriyantono dkk, 1989)

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.

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 (Knothe, 2005). Biodiesel yang memiliki bilangan iod yang tinggi akan mengakibatkan polimerisasi dan pembentukan deposit pada injector nozzle dan cincin piston pada saat mulai pembakaran (Panjaitan, 2005).

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, berbusa dan bersifat korosif jika bereaksi dengan sulfur karena akan membentuk asam.

f. Bilangan Setana (*Cetane Number*)

Bilangan setana menunjukkan seberapa cepat bahan bakar mesin diesel yang

diinjeksikan ke ruang bakar dapat terbakar secara spontan setelah bercampur dengan udara. Bilangan setana meningkat dengan meningkatnya panjang rantai karbon dan derajat kejenuhan asam lemak penyusun biosolar (Knothe, 2005).

2.2.3. Syarat Mutu Biodiesel

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. Standar Biodiesel Menurut SNI 7182 : 2015

No	Parameter Uji	Satuan,min/maks	Persyaratan
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 Lempeng Tembaga (3 jam pada 50°C)		Maks nomor 1
7	Residu Karbon • dalam percontohan asli : atau • dalam 10% amplas distilasi	%-massa, maks	0,05 0,3
8	Air dan sedimen	%-volume, maks	0,05
9	Temperatur distilasi 90%	°C, maks	360
10	Abu tersulfatkan	%-massa, maks	0,02
11	Belerang	mg/kg, maks	50
12	Fosfor	mg/kg, maks	4
13	Angka Asam	mg-KOH/g, maks	0,5
14	Gliserol bebas	%-massa, maks	0,02
15	Gliserol total	%-massa, maks	0,24
16	Kadar ester metil	%-massa, min	96,5
17	Angka iodium	%-massa (g-I ₂ /100g), maks	115
18	Kestabilan oksidasi Periode induksi metode rancimat atau Periode induksi metode petroksi	menit	480 36
19	Monogliserida	%-massa, maks	0,8

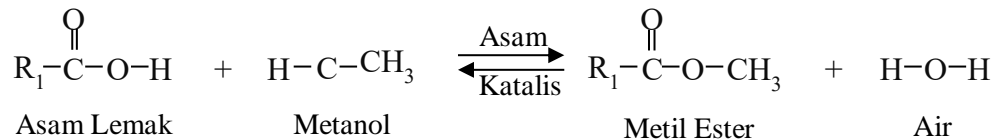
(Sumber : Badan Standarisasi Nasional, 2015)

2.3. Teknik Pembuatan Biodiesel

2.3.1. 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 limbah 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).

Reaksi esterifikasi asam lemak menjadi metil ester dapat dilihat pada reaksi sebagai berikut:



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 mengharapakan 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.

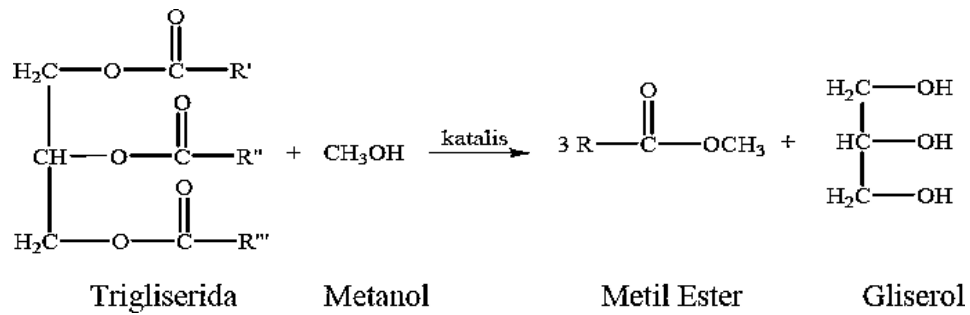
c. Perbandingan molar alkohol dan minyak

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.

2.3.2. Transsterifikasi

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. Pada proses ini biodiesel diproduksi melalui reaksi transesterifikasi antara trigliserida dari minyak sawit dan metanol menggunakan katalisator logam., asam, atau basa. Namun, katalisator yang paling baik adalah NaOH. Reaksi ini akan menghasilkan gliserol sebagai hasil samping. (Darnoko & Cheryan, 2000). Di antara alkohol alkohol monohidrik yang menjadi kandidat sumber/ pemasok gugus alkyl, metanol adalah yang paling umum digunakan, karena harganya murah dan reaktifitasnya paling tinggi (sehingga reaksi disebut metanolisis). Jadi, disebagian besar dunia ini, biodiesel praktis identik dengan ester metil asam lemak (*Fatty Acids Metil Ester*, FAME). Produk yang diinginkan dari reaksi transesterifikasi adalah ester metil asam-asam lemak.

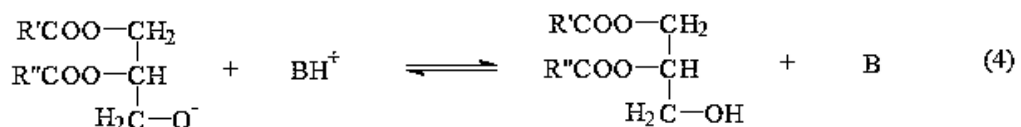
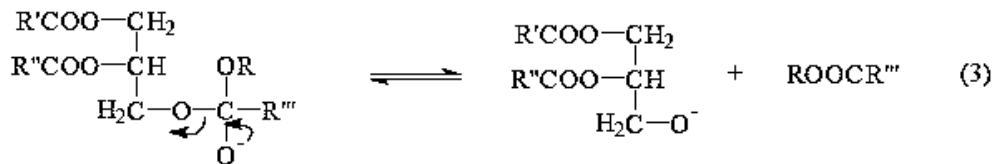
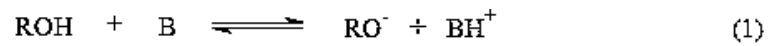
Pada reaksi transesterifikasi terjadi pemecahan senyawa trigliserida dan migrasi gugus alkil antara senyawa ester. Ester yang dihasilkan dari reaksi transesterifikasi ini disebut biodiesel. R' adalah gugus alkil ester dan R₁– R₃ merupakan gugus asam lemak rantai panjang. Reaksi transesterifikasi dipengaruhi 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). Reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut :



Gambar 2. 4. Reaksi Transesterifikasi dengan Katalis Homogen

(Sumber : Schuchardt dkk, 1998)

Mekanisme reaksi transesterifikasi dalam katalis basa dapat dilihat pada Gambar 2.5.



Gambar 2.5. Mekanisme reaksi transesterifikasi dalam katalis basa

(Sumber : Schuchardt dkk, 1998)

Biodiesel yang diperoleh melalui proses transesterifikasi dipengaruhi oleh beberapa faktor, yaitu sebagai berikut (Freedman dkk, 1984):

a. Pengaruh air dan asam lemak bebas

Minyak nabati yang akan ditransesterifikasi harus memiliki angka asam yang lebih kecil dari 1. Banyak peneliti yang menyarankan agar kandungan asam lemak bebas lebih kecil dari 0.5%. Selain itu, semua bahan yang akan digunakan

harus bebas dari air. Karena air akan bereaksi dengan katalis, sehingga jumlah katalis menjadi berkurang. Katalis harus terhindar dari kontak dengan udara agar tidak mengalami reaksi dengan uap air dan karbon dioksida.

b. Pengaruh perbandingan molar alkohol dengan bahan mentah.

Secara stoikiometri, jumlah alkohol yang dibutuhkan untuk reaksi adalah 3 mol untuk setiap 1 mol trigliserida untuk memperoleh 3 mol alkil ester dan 1 mol gliserol. Perbandingan alkohol dengan minyak nabati 4,8:1 dapat menghasilkan konversi 98% (Bradshaw dkk., 1944). Secara umum ditunjukkan bahwa semakin banyak jumlah alkohol yang digunakan, maka konversi yang diperoleh juga akan semakin bertambah. Pada rasio molar 6:1, setelah 1 jam konversi yang dihasilkan adalah 98-99%, sedangkan pada 3:1 adalah 74-89%. Nilai perbandingan yang terbaik adalah 6:1 karena dapat memberikan konversi yang maksimum.

c. Pengaruh jenis alkohol.

Alkohol yang digunakan dalam reaksi transesterifikasi adalah etanol atau metanol. Penggunaan jenis alkohol akan mempengaruhi hasil produk. Produk biodiesel yang dihasilkan dapat berupa metil ester ataupun etil ester. Alkohol jenis metanol akan menghasilkan produk berupa metil ester sedangkan alkohol jenis etanol akan menghasilkan produk berupa etil ester.

d. Pengaruh jenis katalis.

Alkali katalis (katalis basa) akan mempercepat reaksi transesterifikasi bila dibandingkan dengan katalis asam. Katalis basa yang paling populer untuk reaksi transesterifikasi adalah natrium hidroksida (NaOH), kalium hidroksida (KOH), natrium metoksida (NaOCH_3), dan kalium metoksida (KOCH_3). Katalis sejati bagi reaksi sebenarnya adalah ion metilat (metoksida). Reaksi transesterifikasi akan menghasilkan konversi yang maksimum dengan jumlah katalis 0,5-1,5%-b minyak nabati. Jumlah katalis yang efektif untuk reaksi adalah 0,5%-b minyak nabati untuk natrium metoksida dan 1%-b minyak nabati untuk natrium hidroksida.

e. Pengaruh temperatur.

Reaksi transesterifikasi dapat dilakukan pada temperatur 30-65°C (titik didih metanol sekitar 65°C). Semakin tinggi temperatur, konversi yang diperoleh akan semakin tinggi untuk waktu yang lebih singkat.

2.4. Katalis

Dalam reaksi pembuatan biodiesel diperlukan katalis karena reaksi cenderung berjalan lambat. Katalis berfungsi menurunkan energi aktivasi reaksi sehingga reaksi dapat berlangsung lebih cepat. Katalis yang digunakan dalam pembuatan biodiesel dapat berupa katalis basa maupun katalis asam. Dengan katalis basa reaksi berlangsung pada suhu kamar sedangkan dengan katalis asam reaksi baru berjalan baik pada suhu sekitar 100°C. Bila tanpa katalis, reaksi membutuhkan suhu minimal 250°C (Kirk & Othmer, 1980).

2.4.1. Katalis Asam

Katalis yang dapat digunakan untuk pembuatan biodiesel dengan umpan yang mengandung asam lemak bebas tinggi adalah dengan menggunakan katalis asam. Selain berfungsi untuk mengkatalisis reaksi transesterifikasi dalam pembuatan biodiesel, katalis asam juga dapat mengkatalisis reaksi esterifikasi asam lemak bebas menjadi biodiesel.

Katalis asam yang biasa digunakan dalam pembuatan biodiesel juga terbagi dalam dua jenis, yaitu katalis asam homogen dan heterogen. Katalis asam homogen yang biasa digunakan dalam pembuatan biodiesel adalah asam sulfat. Terdapat beberapa kekurangan pada katalis asam homogen yang menyebabkan katalis jenis ini relatif jarang dipakai dalam pembuatan biodiesel antara lain: bersifat sangat korosif, sulit dipisahkan dari produk dan dapat ikut terbuang dalam pencucian sehingga tidak dapat digunakan kembali sekaligus dapat menyebabkan terjadinya pencemaran lingkungan. Katalis heterogen merupakan katalis yang memiliki fasa yang berbeda dengan reaktan dan produk reaksinya. Katalis asam heterogen seperti Zeolit, La/Zeolit beta, MCM-41, Amberlyst-15, dan Nafion adalah katalis yang dapat digunakan dalam proses pembuatan biodiesel (Shu dkk., 2010).

Masalah yang timbul akibat penggunaan katalis asam homogen secara umum dapat diatasi dengan menggunakan katalis asam heterogen. Keuntungan penggunaan katalis asam heterogen dalam pembuatan biodiesel dapat diringkas sebagai berikut (Shu dkk., 2010):

1. Katalis dapat digunakan kembali;
2. Tidak terbentuk produk samping berupa sabun dari asam lemak bebas;

3. Meningkatkan perolehan dan kemurnian produk;
4. Pemurnian jauh lebih mudah dan dapat menekan biaya peralatan, karena peralatan pemurnian dapat banyak berkurang; dan
5. Tidak banyak katalis yang hilang dalam proses pembuatan biodiesel.

Namun terdapat kendala dalam penggunaan katalis asam heterogen yakni harganya yang relatif mahal. Selain itu katalis ini biasanya bersifat hidrofilik dan merupakan padatan asam oksida inorganik dengan gugus hidroksil $-OH$ yang berperan sebagai asam kuat Bronsted. Keaktifan katalis asam ini akan berkurang akibat hidrasi $-OH$ oleh air yang terbentuk dalam reaksi esterifikasi asam lemak bebas.

2.4.2. Katalis Basa

Terdapat dua jenis katalis basa yang umum digunakan dalam pembuatan biodiesel, yaitu katalis basa homogen dan heterogen. Katalis basa homogen merupakan katalis basa yang memiliki fasa yang sama dengan reaktan dan produk reaksinya. Katalis basa homogen memiliki kelebihan yakni suhu dan tekanan yang dibutuhkan dalam reaksi relatif rendah. Katalis basa homogen yang biasa digunakan dalam pembuatan biodiesel adalah $NaOH$ (natrium hidroksida) dan KOH (kalium hidroksida). Beberapa katalis basa heterogen yang juga dapat digunakan dalam pembuatan biodiesel adalah $CaZrO_3$, Al_2O_3-SnO , Li/MgO , Al_2O_3/KI , KOH/Al_2O_3 , KOH/NaY dan K_2CO_3 tersuport alumina/silika.

Keuntungan dari katalis basa adalah kemampuan katalisatornya yang tinggi dan harganya yang relatif lebih murah dibandingkan dengan katalis asam. Akan tetapi untuk mendapatkan performa proses yang optimum, penggunaan katalis basa dalam reaksi transesterifikasi memiliki beberapa persyaratan penting, diantaranya alkohol yang digunakan harus dalam keadaan anhidrous dengan kandungan air $< 0,1-0,5\%$. Selain itu, minyak yang digunakan harus memiliki kandungan asam lemak bebas $< 0,5\%$. Keberadaan air dalam reaksi transesterifikasi sangat penting untuk diperhatikan karena dengan adanya air, alkil ester yang terbentuk akan terhidrolisis menjadi asam lemak bebas. Lebih lanjut, kehadiran asam lemak bebas dalam sistem reaksi dapat menyebabkan reaksi penyabunan yang sangat mengganggu dalam proses pembuatan biodiesel.

Beberapa jenis minyak nabati yang memiliki kualitas yang rendah dengan kandungan asam lemak bebas sangat tinggi akan menyebabkan reaksi penyabunan. Reaksi penyabunan dapat terjadi ketika umpan dengan kandungan asam lemak bebas tinggi bereaksi dengan katalis basa atau alkali membentuk sabun dan air. Akibat reaksi samping ini, katalis basa harus terus ditambahkan karena sebagian katalis basa habis bereaksi membentuk produk samping berupa sabun. Kehadiran sabun akan menjadi penghambat dalam pemisahan produk biodiesel dari campuran karena menyebabkan terjadinya pembentukan emulsi. Hal ini secara signifikan menurunkan keekonomian proses pembuatan biodiesel dengan menggunakan katalis basa.

Katalis basa yang umum digunakan adalah NaOH dan KOH. Penggunaan KOH banyak digunakan karena performanya lebih baik daripada NaOH dan lebih mudah pemisahannya (Budiman dkk, 2014). Katalis basa lebih disukai karena katalis basa ini tidak korosif. Menurut Knothe (2002) produksi biodiesel saat ini lebih sering menggunakan KOH, dengan reaksi yang dilakukan pada suhu ruang, tingkat konversi 80-90% dapat dicapai dalam waktu 5 menit. Tingkat konversi metil ester bahkan bisa mencapai 99% pada proses transesterifikasi dua tahap. Penggunaan katalis KOH sebanyak 1% b/b menghasilkan konversi paling bagus dengan *yield* terbanyak dan viskositas biodiesel yang bagus (Majid dkk., 2012).

2.5 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 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).

Tabel 2.3 Sifat-Sifat Fisika Metanol

Karakteristik	Nilai
Massa molar	32,04 g/mol
Massa jenis	0,792 gr/cm ²
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)

2.6 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).

Tabel 2.4 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 pucat

(Perry, 2018)

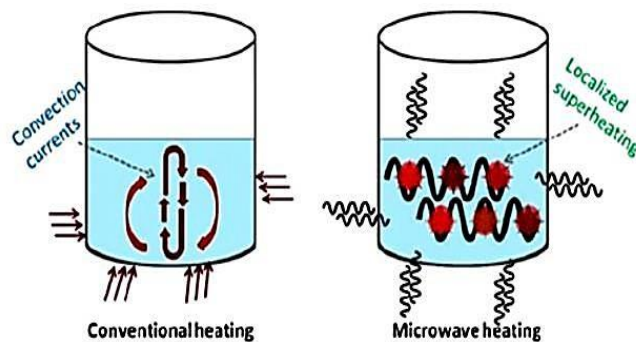
Pengolahan gliserol lebih lanjut dapat meningkatkan nilai ekonominya. Seiring dengan peningkatan produktifitas biodiesel maka produktifitas gliserol juga meningkat. Gliserol adalah produk samping dari biodiesel dari proses transesterifikasi untuk memperoleh metil ester. Pada tahun 2010 diperkirakan diproduksi 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).

2.7. Metode Pemanasan Gelombang Mikro

Gelombang mikro (*microwave*) adalah gelombang elektromagnetik dengan frekuensi super tinggi (*Super High Frequency, SHF*), yaitu diatas 3GHz (3×10^9 Hz) dengan panjang gelombang 0,3 – 300 cm. Panjang gelombangnya termasuk ultra-short (sangat pendek) sehingga disebut juga mikro, dari sinilah lahir istilah *microwave* (Handayani, 2010). 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 dielektrik properties bahan (Handayani, 2010).

Pindah panas menggunakan *microwave* lebih efektif daripada pemanasan secara konvensional karena panas dipindahkan dari lingkungan (Lertsathapornsuk dkk., 2004). Proses pemanasan dengan *microwave* menggunakan waktu yang lebih singkat untuk memanaskan bahan baku tanpa pemanasan awal (Lertsathapornsuk dkk., 2004).



Gambar 2.6. Mekanisme Pemanasan secara Konvensional dan Gelombang Mikro
(Sumber: Gude, dkk., 2013)

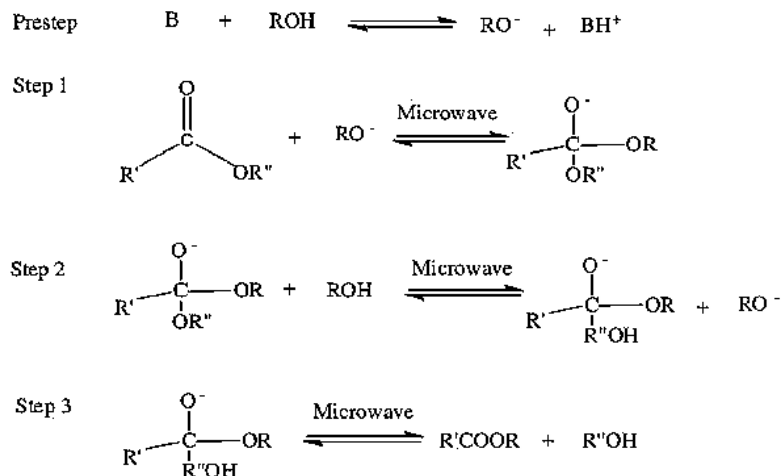
Selain itu penggunaan *microwave* menunjukkan reaksi lebih efisien, dengan lama reaksi dan proses pemisahan yang singkat, menurunkan jumlah produk samping dan dapat menurunkan konsumsi energi (Terigar, 2009). Efisiensi dari transesterifikasi *microwave* berasal dari sifat dielektrik dari campuran polar 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 dan agitasi yang meningkatkan peluang dari sebuah molekul alkohol bertemu dengan sebuah molekul minyak (Terigar, 2009).

2.7.1. Transesterifikasi dengan Gelombang Mikro

Mekanisme dari transesterifikasi berkatalis basa menggunakan gelombang mikro dapat dilihat pada Gambar 2.7. Mekanisme ini melibatkan 3 tahapan, yaitu:

1. Memecah ion alkoksida menjadi karbon karbonil dari molekul trigliserida yang menghasilkan pembentukan dari tetrahedral intermediate.
2. Produksi alkoksida dengan reaksi dari intermediate dan alkohol.
3. Penyusunan kembali dari tetrahedral intermediate memberikan kenaikan pada ester dan digliserida.

Dengan cara yang sama, digliserida ditransesterifikasi untuk membentuk metil ester dan monogliserida yang terkonversi selanjutnya menjadi metil ester dan gliserol. Pada notasi yang digunakan, B adalah katalis basa, R'' adalah gliserida, R' adalah ikatan karbon dari asam lemak, dan R adalah grup alkil dari alkohol.



Gambar 2.7. Mekanisme Reaksi Transesterifikasi dengan Menggunakan Gelombang Mikro

(Sumber: Cancela, dkk., 2012)

Secara teoritis, ada dua proses mekanisme yang terjadi pada metode gelombang mikro yaitu mekanisme secara polarisasi dipolar dan mekanisme secara konduksi.

a. Mekanisme Secara Polarisasi

Prinsip dari mekanisme ini adalah terjadinya polarisasi dipolar sebagai akibat dari adanya interaksi dipol-dipol antara molekul-molekul polar ketika diradiasikan dengan gelombang mikro terhadap medan listrik yang berasal dari luar sehingga dapat mengakibatkan terjadinya rotasi pada molekul tersebut sehingga menghasilkan sejumlah energi (Lidstrom dkk., 2001). Energi yang dihasilkan pada proses tersebut adalah energi kalor sehingga hal tersebut dikenal dengan istilah efek termal (pemanasan dielektrik) (Perreux dkk., 2001). Ilustrasi suatu pergerakan molekul secara mekanisme polarisasi dipolar saat molekul diradiasi gelombang mikro dapat dilihat pada Gambar 2.8.



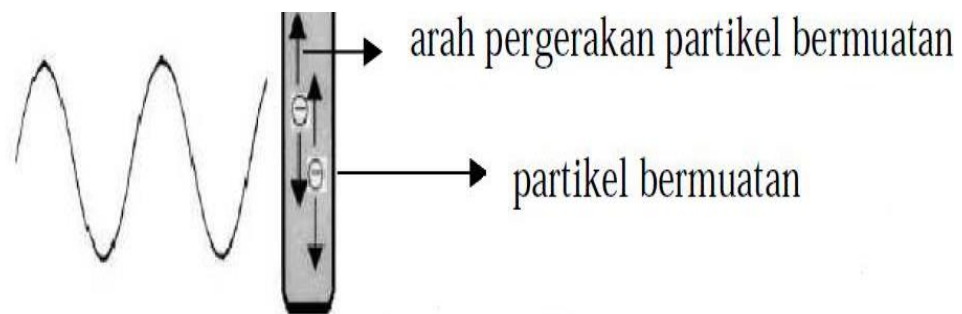
Gambar 2.8 Pergerakan Molekul Dipolar Teradiasi Gelombang Mikro

(Sumber: Lidstrom, 2001)

Molekul yang dapat dipanaskan dengan gelombang mikro adalah molekul-molekul yang bersifat polar, karena pada molekul-molekul yang bersifat non-polar tidak akan terjadi interaksi dipol-dipol antar molekulnya. Molekul-molekul non-polar tersebut bersifat inert terhadap gelombang mikro dielektrik (Perreux, 2001).

b. Mekanisme secara Konduksi

Mekanisme secara konduksi terjadi pada larutan-larutan yang mengandung ion. Bila suatu larutan mengandung partikel bermuatan atau ion diberikan suatu medan listrik maka ion-ion tersebut akan bergerak. Pergerakan tersebut akan mengakibatkan peningkatan kecepatan terjadinya tumbukan sehingga akan mengubah energi kinetic menjadi energi kalor. Ilustrasi mekanisme konduksi suatu larutan yang mengandung partikel bermuatan saat diradiasi gelombang mikro dapat dilihat pada Gambar 2.9.



Gambar 2.9. Pergerakan Partikel Bermuatan dalam Suatu Larutan Mengikuti Medan Listrik

(Sumber: Lindstrom dkk, 2001)

