

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Kelapa Sawit

Tanaman kelapa sawit (*palm oil*) merupakan tanaman penghasil minyak nabati yang menjadi unggulan dunia. Di Indonesia tanaman kelapa sawit merupakan komoditas yang penting. Hal ini disebabkan selain potensi ekonominya, juga potensi alam/iklim yang mendukung. Tanaman kelapa sawit akan menghasilkan buah kelapa sawit yang layak untuk diolah yaitu pada saat tanaman berumur 5 tahun samapi dengan 30 tahun. Dari pengolahan tersebut akan menghasilkan minyak kelapa sawit mentah atau *Crude Palm Oil* (CPO), karnel (inti buah kelapa sawit), cangkang dan serabut/serat/fiber kelapa sawit. Karnel atau inti buah kelapa sawit akan diolah menjadi minyak goreng dengan kualitas lebaik baik diatas CPO. Serabut buah kelapa sawit terdiri tiga lapis yaitu lapisan luar atau kulit buah yang disebut pericarp, lapisan sebelah dalam disebut *mesocarp* dan lapisan paling dalam disebut *endocarp*. *Mesocarp* mengandung kadar minyak rata-rata sebanyak 56%, inti mengandung minyak 46 % dan *endocarp* tidak mengandung minyak (Nurhida, 2004).

Pengolahan sawit selain menghasilkan CPO (*Crude Palm Oil*) juga menghasilkan produk samping atau ampas (serabut dan cangkang) dan limbah cair, yang bila tidak diperlakukan dengan benar akan berdampak negative terhadap lingkungan. Satu ton tandan buah segar sawit mengandung 230-250 kg tandan kosong sawit, 130-150kg serabut (*fiber*), 65 kg cangkang (*shell*), 55-60kg biji (*kernel*)160-200 kg minyak mentah (*crude oil*) (Kittikun *et al.*, 2000).

2.2 Karakteristik Minyak Sawit

Minyak kelapa sawit mempunyai karakteristik yang khas dibandingkan dengan minyak nabati lainnya seperti minyak kacang kedelai, minyak biji kapas, minyak jagung dan minyak biji bunga matahari. Dengan kandungan asam lemak tidak jenuh yang tinggi (50,2 %), minyak kelapa sawit sangat cocok digunakan sebagai medium penggoreng.

Tabel 1 Komposisi asam lemak dari Minyak Sawit

Asam Lemak	Rumus Molekul	Jumlah (%)	
		Range	Rata-rata
Asam Lemak Jenuh			
<i>Laurat</i>	C _{12:0}	0,1 - 1,0	0,2
<i>Miristat</i>	C _{14:0}	0,9 – 1,5	1,1
<i>Palmitat</i>	C _{16:0}	41,8 – 46,8	44,0
<i>Stearat</i>	C _{18:0}	4,2 – 4,1	4,5
<i>Arakhidoat</i>	C _{20:0}	0,2 – 0,7	0,4
Asam Lemak Tak Jenuh			
	C _{16:1}	0,1 – 0,3	0,1
<i>Palmitoleat</i>	C _{18:1}	37,3 – 40,8	39,2
<i>oleat</i>	C _{18:2}	9,1 – 11,0	10,1
<i>Linoleat</i>	C _{18:3}	0 – 0,6	0,4

Sumber : Hamilton (1995)

Sifat fisik- kimia minyak kelapa sawit (CPO) meliputi warna, kelarutan, titik cair, titik didih, bobot jenis, indeks bias, titik kekeruhan (*turbidity point*) dan lain-lain. Beberapa sifat fisika-kimia dapat dilihat pada Tabel 2

Tabel 2 Sifat fisika-kimia dari minyak kelapa sawit

Sifat	Minyak Kelapa Sawit
Bobot jenis pada suhu kamar	0,9
Indeks bias 40°C	1,4565 – 1,4585
Bilangan Iod	48 – 56
Bilangan penyabunan	196 – 205
Titik leleh	25 – 50 °C

Sumber : Krischenbauer (1960)

Kandungan Minyak yang masih tersisa pada Ampas segar sawit :

a. Minyak Sawit Kasar atau Crude Palm Oil (CPO)

Berupa minyak yang agak kental berwarna kuning hingga kemerah-merahan. CPO mengandung asam lemak bebas (EFA) 5% dan mengandung banyak, Carotene atau pro vitamin E (800-900 ppm).

b. Minyak Inti Kelapa Sawit atau Palm Kernel (PKO)

Berupa minyak putih kekuning-kuningan yang diperoleh dari proses ekstraksi inti buah tanaman kelapa sawit. Kandungan asam lemak sekitar 5 %.

c. Inti Kelapa Sawit atau Palm Kernel

Merupakan buah tanaman kelapa sawit yang telah dipisahkan dari daging buah dan tempurungnya serta selanjutnya dikeringkan. Kandungan minyak yang terkandung di dalam inti sekitar 50 % dan kadar FFA-nya sekitar 5 %.

d. Bungkil Inti Kelapa Sawit atau Palm Kernel Cake

Bungkil inti kelapa sawit merupakan daging inti kelapa sawit yang telah diambil minyaknya. Minyak dihasilkan melalui proses pemerasan mekanis atau proses ekstraksi dengan pelarut yang lazim dipergunakan. Bungkil mengandung sekitar 2 % minyak.

e. Pretreated Palm Oil

Pretreated palm oil merupakan minyak yang diperoleh dari proses deguming dan prebleaching untuk persiapan “physical refining” minyak daging buah. Kadar FFA pretreated palm oil sekitar 5 %. Titik lunaknya adalah 33-39 °C.

f. Refined Bleached Deodorized Palm Oil (RBD Palm Oil)

RBD palm oil merupakan minyak kelapa sawit yang telah mengalami proses refinasi lengkap. RBD mengandung FFA 0,15 % yang berwarna kuning kejingga-jinggaan dengan titik lunak antara 30-39 °C. RBD Palm Oil hanya akan sama digolongkan dalam satu jenis mutu.

g. Crude Palm Fatty Acid

Adalah asam lemak yang diperoleh sebagai hasil sampingan dari refinasi lengkap CPO dan fraksi-fraksinya, kandungan asam lemak bebas mencapai 89 %.

h. Crude Palm Oil

Berupa minyak yang berwarna merah sampai jingga. Minyak ini diperoleh fraksinasi CPO dengan kadar FFA 5 %. Nilai titik lunak CPO maksimum 24 °C.

g. Pre-treated Palm Olein

Adalah minyak yang diperoleh dari proses deguming dan prebleaching untuk persiapan “physical refining” fraksi cair CPO. Pre-treated palm olein berwarna merah kekuning-kuningan dan memiliki kadar FFA sebesar 5%. Nilai titik lunaknya adalah 24 °C.

h. RBD Palm Olein

Adalah minyak yang berwarna kekuning-kuningan. RBD palm olein diperoleh dari CPO yang telah mengalami refinasi lengkap. Kadar FFA-nya sekitar 0,15 % dan titik lunak maksimumnya adalah 24 °C.

i. Crude Palm Stearin

Crude palm stearin merupakan lemak berwarna kuning sampai jingga kemerah-merahan yang diperoleh dari proses fraksinasi CPO. Crude palm stearin memiliki kadar FFA sebesar 5 % dan nilai titik lunak sekitar 48 °C.

j. Pre-treated Palm Stearin

Pre-treated palm stearin adalah lemak yang diperoleh dari proses degumming dan prebleaching untuk persiapan “physical refining fraksi padat CPO. Pre-treated palm stearin memiliki kandungan FFA sebesar 5 % titik lunak 48 °C.

k. RBD Palm Stearin

Adalah fraksi lemak yang berasal dari CPO yang telah mengalami refinasi lengkap. RBD palm stearin memiliki kadar FFA sebesar 0,2 %. Nilai titik lunaknya sama dengan Crude Palm Stearin, hanya warnanya lebih kuning.

l. Palm Acid Oil

Palm acid oil adalah asam lemak yang berasal dari CPO yang telah mengalami proses netralisasi dengan soda kaustik dan dilanjutkan dengan proses pengasaman dengan asam sulfat. Palm acid oil memiliki kandungan FFA sebesar 50 % dengan total kadar lemak maksimum 95 %.

m. Crude Palm Kernel Fatty Acid

Crude palm fatty acid adalah asam lemak yang diperoleh sebagai hasil sampingan dari refinasi lengkap minyak inti sawit (PKO) dan fraksi-fraksinya.

2.3 Biodiesel

Menurut SNI-04-7182-2006 biodiesel adalah ester alkil (metil, etil, isopropyl, dan sejenisnya) dari asam-asam lemak. Menurut Tyson K.S (2006) biodiesel adalah bahan bakar pengganti solar yang dibuat dari minyak nabati, minyak bekas hasil penggorengan, atau lemak hewan. Sedangkan untuk pembuatan biodiesel dapat melalui proses transesterifikasi, esterifikasi ataupun proses esterifikasi-transesterifikasi.

Biodiesel dihasilkan dengan mereaksikan minyak tanaman dengan alkohol menggunakan zat basa sebagai katalis pada suhu dan komposisi tertentu, sehingga akan menghasilkan dua zat yang disebut dengan alkil ester dan gliserol. Proses reaksi diatas biasa disebut dengan proses “transesterifikasi”. Produk metil/etil yang dihasilkan perlu dimurnikan untuk mendapatkan biodiesel yang bersih. Sedangkan hasil samping yang berupa gliserin dapat dimanfaatkan dalam pembuatan sabun.

Menurut Muryanto (2011) bahan baku untuk pembuatan biodiesel dapat berupa minyak nabati, lemak hewani, dan alga. Zat utama penyusun minyak lemak (nabati-hewani) adalah trigliserida yaitu trimester gliserol dengan asam-asam lemak. Menurut Ketaren (1986) Komposisi atau jenis asam lemak dan sifat kimia-fisika tiap jenis minyak berbeda-beda hal ini dikarenakan oleh perbedaan sumber, iklim, keadaan tempat tumbuh, dan pengolahan.

2.3.1 Karakteristik Biodiesel

Agar dapat digunakan sebagai bahan bakar pengganti solar, biodiesel harus mempunyai kemiripan sifat fisik dan kimia dengan minyak solar. Salah satu sifat fisik yang penting adalah viskositas. Sebenarnya, minyak lemak nabati sendiri dapat dijadikan bahan bakar, namun viskositasnya terlalu tinggi sehingga tidak memenuhi persyaratan untuk dijadikan bahan bakar mesin diesel. Perbandingan sifat fisik dan kimia biodiesel dengan minyak solar disajikan pada Tabel 3.

Tabel 3. Sifat Fisik dan Kimia Biodiesel dan Solar

Sifat Fisik / Kimia	Biodiesel	Solar
Komposisi	Ester Alkil	Hidrokarbon
Densitas, g/ml	0,8624	0,8750
Viskositas, cSt	5,55	4,6
Titik Nyala, °C	172	98
Angka Setana	62,4	53

(Sumber : *Internasional Biodiesel, 2001*)

Dibandingkan dengan minyak solar, biodiesel mempunyai beberapa keunggulan. Keunggulan utamanya adalah emisi pembakarannya yang ramah lingkungan karena mudah diserap kembali oleh tumbuhan dan tidak mengandung Sox. Perbandingan emisi pembakaran biodiesel dengan minyak solar disajikan dalam Tabel 4.

Tabel 4. Emisi Pembakaran Biodiesel dan Solar

Senyawa Emisi	Biodiesel	Solar
SO ₂ , ppm	0	78
NO, ppm	37	64
NO ₂ , ppm	1	1
CO, ppm	10	40
Partikulat, mg/Nm ³	0,25	5,6
Benzen, mg/Nm ³	0,3	5,01
Toluen, mg/Nm ³	0,57	2,31
Xilen, mg/Nm ³	0,73	1,57
Etil benzene, mg/Nm ³	0,3	0,73

(Sumber : *Internasional Biodiesel, 2001*)

Selain itu, beberapa keunggulan biodiesel yang lain adalah lebih aman dalam penyimpanan, bahan bakunya terbaharukan, dan memiliki angka setana tinggi.

2.3.2 Sumber Biodiesel

Terdapat berbagai macam minyak yang dapat diproduksi menjadi biodiesel, meliputi :

1. Bahan baku minyak nabati murni : Biji nyamplung, Biji kanola, Biji rambutan, dan minyak kedelai. Minyak kedelai paling banyak digunakan 90 % sebagai stok bahan bakar di Amerika.
2. Minyak Jelantah
3. Lemak hewan termasuk produk turunan seperti asam lemak omega-3 dari minyak ikan.
4. Algae juga dapat dipergunakan sebagai bahan baku biodiesel yang dapat dibiakkan dengan menggunakan bahan limbah seperti air selokan tanpa menggantikan lahan untuk tanaman pangan.
5. Lemak hewani sangat terbatas dalam persediaan dan tidak efisien meningkatkan kadar lemak dalam tubuh hewan. Walaupun demikian, produksi biodiesel dengan lemak hewani tidak dapat diacuhkandan dapat dijadikan sebagai pengganti penggunaan petro-diesel dalam jumlah kecil. Hingga sekarang, investasi senilai 5 juta dollar sedang dibuat pabrik di Amerika direncanakan akan memproduksi 11,4 juta liter biodiesel dari perkiraan 1 milyar lemak ayam setiap tahun dari perternakan ayam lokal.

Minyak nabati sebagai sumber utama biodiesel dapat dipenuhi oleh berbagai jenis tumbuhan tergantung pada sumber daya utama yang banyak terdapat di suatu tempat/Negara. Indonesia kaya akan sumber daya nabati yang dapat dikonversi menjadi energi alternative yang disebut sebagai biodiesel. Dimana bahan baku biodiesel, digunakan minyak dari tanaman non – pangan karena harga minyak lemak pangan lebih tinggi. Sumber minyak nabati yang potensial sebagai bahan baku biodiesel disajikan pada Tabel 5.

Tabel 5. Sumber Minyak Nabati yang Potensial sebagai Bahan Bakar Biodiesel

Nama local	Nama latin	Sumber Minyak	Isi % berat kering
Jarak Pagar	<i>Jatropha curcas</i>	Inti biji	40 – 60
Jarak Kaliki	<i>Riccinus communis</i>	Biji	45 – 50
Kacang Suuk	<i>Arachis hypogeal</i>	Biji	35 – 55
Kapok/Randu	<i>Ceiba pantandra</i>	Biji	24 – 40
Kemiri	<i>Aleurites moluccana</i>	Inti biji	57 – 69
Sawit	<i>Elais suincencis</i>	Sabut dan biji	45 – 70 + 46 – 54
Nyamplung	<i>Callophyllum lanceatum</i>	Inti biji	40 – 73
Randu Alas	<i>Bombax malabaricum</i>	Biji	18 – 26
Rambutan	<i>Nephelium lappaceum</i>	Inti Biji	37 – 43
Srikaya	<i>Annona squosa</i>	Biji	15 – 20

(Sumber : Badan Mesin Kejuruan Persatuan Insinyur Indonesia : 2011)

Biodiesel dihasilkan dengan mereaksikan minyak tanaman dengan alkohol dengan menggunakan zat basa sebagai katalis pada suhu dan komposisi tertentu, sehingga akan menghasilkan dua zat yang disebut alkil ester dan gliserin.

2.3.3 Pembuatan Biodiesel

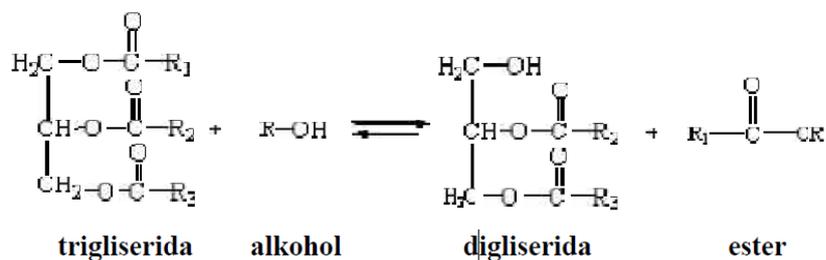
Biodiesel dapat dibuat dari minyak nabati, lemak hewani, dan ganggang. Minyak nabati adalah bahan baku yang umum digunakan di dunia untuk menghasilkan biodiesel, diantara *rapeseed oil* (Eropa), *Soybean oil* (USA), minyak sawit (Asia), dan minyak kelapa (Filipina). (Anonim, 2012).

Biodiesel dibuat melalui suatu proses kimia. Proses ini menghasilkan dua produk yaitu metil ester (biodiesel) / mono-alkil ester dan gliserin yang merupakan produk samping. Bahan baku utama untuk pembuatan biodiesel antara lain minyak nabati, lemak hewani, lemak bekas/lemak daur ulang. Sedangkan sebagai bahan baku penunjang yaitu alkohol. Pada pembuatan biodiesel dibutuhkan katalis.

Produk biodiesel tergantung pada minyak nabati yang digunakan sebagai bahan baku pengolahan pendahuluan dari bahan baku tersebut.

Alkohol yang digunakan sebagai pereaksi untuk minyak nabati adalah metanol, namun dapat pula digunakan etanol, isopropanol, atau butyl, tetapi perlu diperhatikan juga kandungan air dalam alkohol tersebut. Bila kandungan air tinggi akan mempengaruhi hasil biodiesel kualitasnya rendah, karena kandungan sabun, ALB dan trigiserida tinggi. Disamping itu hasil biodiesel juga dipengaruhi oleh tingginya suhu operasi proses produksi, lamanya waktu pencampuran atau kecepatan pencampuran alkohol.

Katalisator dibutuhkan pula guna meningkatkan daya larut pada saat reaksi berlangsung, umumnya katalis yang digunakan bersifat basa kuat yaitu NaOH atau KOH atau natrium metoksida. Katalis yang akan dipilih tergantung minyak nabati yang digunakan. Katalis tersebut pada umumnya sangat higroskopis dan bereaksi membentuk larutan kimia yang akan dihancurkan oleh reaktan alkohol



Gambar 1. Reaksi pada pembuatan Biodiesel

Pada pembuatan biodiesel dikenal proses transesterifikasi minyak nabati, dimana pada proses ini digunakan katalis basa. Dalam reaksi ini, alkohol dalam bentuk metanol dan etanol, ditambahkan ke dalam trigliserida menggunakan katalis basa homogeny seperti NaOH, KOH, NaOCH₃, atau KOCH₃. Proses ini berjalan cepat dan efisien pada temperatur yang relative rendah. Meskipun demikian, biaya produksi biodiesel masih mahal menjadi issue penting. Biaya produksi tersebut dapat dikurangi dengan cara melakukan pemilihan bahan baku yang murah, tempat produksiyang tepat, dan efisien proses. Efisiensi produksi juga dapat dilakukan dengan mengganti katalis basa homogendengan katalis basa heterogen.

Proses yang homogen sebenarnya memiliki beberapa keuntungan, namun ada sejumlah nilai efisiensi yang hilang. Selain biodiesel, proses transesterifikasi dalam kondisi homogen menghasilkan produk samping diantaranya katalis, gliserol, dan kelebihan alkohol yang kesemuanya memerlukan pencucian tambahan dan tahap pengeringan untuk mendapatkan produk biodiesel yang murni. Pada proses homogen, katalis basa akan hilang oleh pencucian. Hal ini menyebabkan berkurangnya efisiensi bertambah biaya produksi. Salah satu cara untuk meningkatkan efisiensi adalah dengan menggunakan katalis heterogen. Pada prinsipnya dengan katalis heterogen, maka material katalis dapat diambil kembali (tidak hilang) dan dapat digunakan kembali sebagai katalis sehingga proses pembuatan biodiesel menjadi lebih sederhana.

2.3.4 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. Di Indonesia, biodiesel yang dihasilkan harus disesuaikan dengan Standar Nasional Indonesia (SNI). SNI disusun untuk melindungi produsen dan konsumen dari segi mutu dan juga mendukung perkembangan industri biodiesel di Indonesia. Syarat mutu biodiesel ester alkil dapat dilihat pada Tabel 6.

Tabel 6. Syarat Mutu Biodiesel Ester Alkil

No	Parameter	Satuan	Nilai
1	Massa jenis pada 40°C	Kg/m ³	850 – 890
2	Viskositas kinematik pd 40°C	mm ² /s (cSt)	2,3 – 6,0
3	Angka setana		Min. 51
4	Titik nyala (mangkok tertutup)	°C	Min. 100
5	Titik kabut	°C	Maks.18
6	Korosi lempeng tembaga		Maks. No 3
7	Residu karbon	% massa	
	- Dalam contoh asli		Maks 0,05

	- Dalam 10% ampas distilasi		Maks 0,3
8	Air dan sedimen	% vol	Maks 0,05*
9	Temperatur distilasi 90%	°C	Maks. 360
10	Abu tersulfatkan	% massa	Maks. 0,02
11	Belerang	ppm-m (mg/kg)	Maks. 100
12	Fosfor	ppm-m (mg/kg)	Maks.10
13	Angka Asam	Mg-KOH/g	Maks. 0,8
14	Gliserol bebas	% massa	Maks. 0,02
15	Gliserol total	% massa	Maks, 0,24
16	Kadar ester alkil	% massa	Maks. 96,5

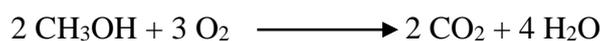
(Sumber : SNI-04-7182-2006 Biodiesel.doc, 2006)

2.4 Pelarut

2.4.1 Metanol

Metanol juga dikenal sebagai metil alkohol, *wood alcohol* atau spiritus, adalah senyawa kimia dengan rumus kimia CH₃OH. 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). Ia digunakan sebagai bahan pendingin anti beku, bahan bakar dan sebagai bahan aditif bagi etanol industri (Wikipedia, 2014).

Metanol diproduksi secara alami oleh metabolisme anaerobik oleh bakteri. Hasil proses tersebut adalah uap metanol (dalam jumlah kecil) di udara. Setelah beberapa hari, uap metanol tersebut akan teroksidasi oleh oksigen dengan bantuan sinar matahari menjadi karbon dioksida dan air. Reaksi kimia metanol yang terbakar di udara dan membentuk karbon dioksida dan air adalah sebagai berikut :



Api dari metanol biasanya tidak berwarna. Oleh karena itu, kita harus berhati-hati bila berada dekat metanol yang terbakar untuk mencegah cedera akibat api yang tak terlihat.

Karena sifatnya yang beracun, metanol sering digunakan sebagai bahan aditif bagi pembuatan alkohol untuk penggunaan industri; penambahan “racun” ini

akan menghindarkan industri dari pajak yang dapat dikenakan karena metanol merupakan bahan utama untuk minuman keras (minuman beralkohol).

Metanol kadang juga disebut sebagai *wood alcohol* karena ia dahulu merupakan produk samping dari distilasi kayu. Secara singkat, gas alam dan uap air dibakar dalam tungku untuk membentuk gas hidrogen dan karbon monoksida; kemudian, gas hidrogen dan karbon monoksida ini bereaksi dalam tekanan tinggi dengan bantuan katalis untuk menghasilkan metanol. Tahap pembentukannya adalah endotermik dan tahap sintesisnya adalah eksotermik. Sifat-sifat fisika dan kimia metanol dapat dilihat pada tabel 7.

Tabel 7. Sifat – sifat Fisika dan Kimia Metanol

Massa molar	32,04 g/mol
Wujud cairan	Tidak berwarna
Specific gravity	0,7918
Titik leleh	-97°C, -142,9°F (176 K)
Titik didih	64,7°C, 148,4°F (337,8 k)
Kelarutan dalam air	Sangat larut
Keasaman	(pKa ~ 15,5)

(Sumber : Perry, 1984)

2.4.2 Kegunaan Metanol

Metanol digunakan secara terbatas dalam mesin pembakaran dalam, dikarenakan metanol tidak mudah terbakar dibandingkan bensin. Methanol campuran merupakan bahan bakar dalam model rasio kontrol. Salah satu kelemahan methanol sebagai bahan bakar adalah sifat korosi terhadap beberapa logam, termasuk aluminium.

Ketika diproduksi dari kayu atau bahan organik lainnya, metanol organik tersebut merupakan bahan bakar terbaru yang dapat menggantikan hidrokarbon. Namun mobil modern pun masih tidak bias menggunakan BA100 (100% bioalkohol) sebagai bahan bakar tanpa modifikasi. Metanol juga digunakan sebagai solven dan sebagai *antifreeze*, dan fluida pencuci kaca depan mobil.

Penggunaan metanol terbanyak adalah sebagai bahan pembuat bahan kimia lainnya. Sekitar 40% metanol diubah menjadi *formaldehyde*, dan dari sana menjadi berbagai macam produk seperti plastik, cat, peledak, dan tekstil.

2.5 Katalis

Katalis memegang peranan yang sangat penting pada perkembangan industri kimia. Dewasa ini hampir setiap produk industri kimia dihasilkan melalui proses yang memanfaatkan jasa katalis. (Biodiesel, html).

Katalis dapat didefinisikan sebagai zat yang dapat mempercepat dan mengendalikan reaksi. Dengan katalis, reaksi dapat berjalan pada kondisi yang lebih lunak (temperatur dan tekanan rendah) dengan laju dan aktivitas yang tinggi. Kemampuan inilah yang kini menjadi tumpuan harapan manusia untuk memenuhi tuntutan efisiensi waktu, bahan baku, energi dan upaya pelestarian lingkungan. Berdasarkan fase katalis, reaktan dan produk reaksinya, katalis dapat dikelompokkan menjadi dua yaitu sebagai berikut :

- a. Katalis homogen adalah katalis yang berfasa sama dengan fasa campuran reaksinya.
- b. Katalis heterogen adalah katalis yang berbeda fasa reaktan dan produk reaksinya.

Katalis homogen pada umumnya memiliki aktivitas yang lebih tinggi dibandingkan dengan katalis heterogen karena setiap molekul katalis aktif sebagai katalis. Katalis heterogen, biasanya berupa padatan, memiliki pusat aktif yang tidak seragam. Tidak semua bagian permukaan padatan dapat berfungsi sebagai pusat aktif dan tidak semua pusat aktif memiliki keaktifan yang sama. Bahkan pada keadaan yang terburuk.

Heterogen permukaan ini menyebabkan katalis heterogen menjadi kurang efektif dibandingkan dengan katalis homogen. Walaupun demikian, katalis heterogen tetap digunakan dalam industri karena mudah dipisahkan dari campuran reaksinya. Selain itu, katalis heterogen lebih stabil terhadap perlakuan panas sehingga reaksi dan regenerasi katalis dapat dilakukan pada temperature tinggi (Subagio, 1992).

2.5.1. Kalium Hidroksida (KOH)

Kalium hidroksida (KOH) mempunyai beberapa kelebihan dibandingkan dengan katalis lainnya. Pada akhir proses, KOH tersisa dapat dinetralkan dengan asam fosfat menjadi pupuk (K_3PO_4) sehingga proses produksi biodisel dengan katalis KOH tidak menghasilkan limbah cair yang berbahaya bagi lingkungan. Selain itu, KOH dapat dibuat dari abu pembakaran limbah padat pembuatan minyak nabati. Karakteristik kalium hidroksida dapat dilihat pada Table dibawah ini:

Tabel 8. Karakteristik Kalium Hidroksida

	Sifat
Rumus molekul	KOH
Massa molar	56,11 g/mol
Penampilan	padat putih, lembab cair
Densitas	56,11 g/cm ³ , padat
Titik lebur	406°C
Titik didih	1320°C
Kelarutan dalam air	1100 g/100 ml (25 °C)
Kebasaan (pKb)	0

(Sumber : http://id.wikipedia.org/wiki/kalium_hidroksida)

2.5.2. Asam Klorida (HCl)

Asam klorida adalah larutan akuatik dari gas hidrogen klorida (HCl). Ia adalah asam kuat dan digunakan secara luas dalam industri. Asam klorida harus ditangani dengan keselamatan yang tepat karena merupakan cairan yang sangat korosif. Asam klorida adalah larutan gas hidrogen klorida (HCl) dalam air. Warnanya bervariasi dari tidak berwarna hingga kuning mudah. Perbedaan warna ini tergantung pada kemurnian. Pada konsentrasi diatas 10%, asam klorida menghasilkan bau yang sangat menyengat. Asam klorida bersifat sangat korotif dan bias merusak logam-logam seperti besi dan baja (Wikipedia, 2012)

Tabel 9. Sifat – sifat fisik dan kimia Asam Klorida

Karakteristik	Asam Klorida
Nama lain	Asam hidroklorit, Anhidrous hidrogen klorida, Asam muriatic
Rumus molekul	HCl
Titik didih	-85°C (HCl gas)
Titik Leleh	-114°C (Hcl gas)
Densitas pada 25°C	1,49 g/l

(Sumber : CRC, 1994)

2.5.3. Natrium Hidroksida

Natrium hidroksida (NaOH) juga dikenal sebagai soda kaustik atau sodium hidroksida, adalah sejenis basa logam kaustik. Natrium Hidroksida terbentuk dari oksida basa Natrium oksida dilarutkan dalam air. NaOH membentuk larutan alkalin yang kuat ketika dilarutkan ke dalam air. Ia digunakan di berbagai macam bidang industri, kebanyakan digunakan sebagai basa dalam proses produksi bubur kayu dan kertas, tekstil, air minum, sabun, dan deterjen. Natrium Hidroksida adalah basa yang paling umum digunakan dalam laboratorium kimia.

NaOH murni berbentuk putih padat dan tersedia dalam bentuk pellet, serpihan, butiran ataupun larutan jenuh 50%. Ia bersifat lembap cair dan secara spontan menyerap karbon dioksida dari udara bebas. Ia sangat larut dalam air dan akan melepaskan panas ketika dilarutkan. Ia juga larut dalam etanol dan methanol, walaupun kelarutan NaOH dalam kedua cairan ini lebih kecil daripada kelarutan KOH. Ia tidak larut dalam dietil eter dan pelarut non-polar lainnya. Larutan natriu hidroksida akan meninggalkan noda kuning pada kain dan kertas. Karakteristik sodium Hidroksida adalah seperti berikut.

Tabel 10. Karakteristik Sodium Hidroksida

Sifat	
Rumus molekul	NaOH
Massa molar	39,9971 g/mol
Penampilan	Zat padat putih
Densitas	2,1 g/cm ³ , padat
Titik lebur	318°C (519 K)
Titik didih	1390°C (1663 K)
Kelarutan dalam air	111 g/100 ml (20 °C)
Kebasaan (pKb)	-2,43

(Sumber : http://id.wikipedia.org/wiki/natrium_hidroksida)

2.6 Esterifikasi

Esterifikasi adalah tahap konversi dari asam lemak bebas menjadi ester. Esterifikasi mereaksikan minyak lemak dengan alkohol. Katalis-katalis yang cocok adalah zat berkarakter asam kuat dan, karena ini, asam sulfat, asam sulfonat organik atau resin penukar kation asam kuat merupakan katalis-katalis yang biasa terpilih dalam praktek industrial. Untuk mendorong agar reaksi bisa berlangsung ke konversi yang sempurna pada temperature rendah (misalnya paling tinggi 120°C), reaktan metanol harus ditambahkan dalam jumlah yang sangat berlebih (biasanya lebih besar dari 10 kali nisbah stoikiometrik) dan air produk ikutan reaksi harus disingkirkan dari fasa reaksi, yaitu fasa minyak. Melalui kombinasi-kombinasi yang tepat dari kondisi-kondisi reaksi dan metode penyingkiran air, konversi sempurna asam-asam lemak ke ester metilnya dapat dituntaskan dalam 1 sampai beberapa jam.

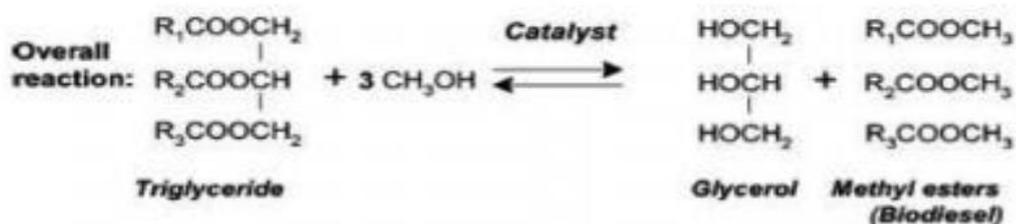


Reaksi esterifikasi dari asam lemak menjadi metil ester

Esterifikasi biasa dilakukan untuk membuat biodiesel dari minyak berkadar asam lemak bebas tinggi (berangka asam > 5 mg-KOH/g). Pada tahap ini, asam lemak bebas akan dikonversikan menjadi metil ester. Tahap esterifikasi biasa diikuti dengan tahap transesterifikasi.

2.7 Transesterifikasi

Transesterifikasi (biasa disebut dengan alkoholisis) adalah tahap konversi dari trigliserida (minyak nabati) menjadi alkil ester, melalui reaksi dengan alkohol, dan menghasilkan produk samping yaitu gliserol. Di antara alkohol-alkohol monohidrik yang menjadi kandidat sumber / pemasok gugus alkil, methanol adalah yang paling umum digunakan, karena harganya murah dan reaktifitasnya paling tinggi (sehingga reaksi disebut metanolisis). Jadi, di sebagian besar dunia ini, biodiesel praktis identik dengan ester metil asam-asam lemak (*Fatty Acids Metil Ester, FAME*). Reaksi transesterifikasi dari trigliserida menjadi ester metil asam-asam lemak :



Transesterifikasi juga menggunakan katalis dalam reaksinya. Tanpa adanya katalis, konversi yang dihasilkan maksimum namun reaksi berjalan dengan lambat. Katalis yang biasa digunakan pada reaksi transesterifikasi adalah katalis basa karena katalis ini dapat mempercepat reaksi.

Produk yang diinginkan dari reaksi transesterifikasi adalah ester metil asam-asam lemak. Terdapat beberapa cara agar kesetimbangan lebih ke arah produk, yaitu :

- Menambahkan methanol berlebih ke dalam reaksi
- Memisahkan gliserol
- Menurunkan temperature reaksi (transesterifikasi merupakan reaksi eksoterm)

Transesterifikasi juga menggunakan katalis dalam reaksinya. Selain mempercepat reaksi katalis juga berfungsi sebagai penetral dari asam lemak yang terkandung dalam minyak biji rambutan. Katalis basa yang dapat digunakan untuk reaksi biodiesel adalah NaOH dan KOH. Biodiesel adalah senyawa mono alkil yang diproduksi melalui reaksi transesterifikasi antara trigliserida (minyak nabati, seperti minyak sawit, minyak jarak, dll) dengan methanol menjadi metil ester dan gliserol dengan bantuan katalis basa. Biodiesel mempunyai rantai karbon antara 12 sampai dengan 20 serta mengandung Oksigen. Adanya oksigen pada biodiesel membedakannya dengan petroleum diesel (solar) yang komponen utamanya hanyaterdiri dari hidrokarbon. Jadi komposisi biodiesel dan petroleum diesel sangat berbeda.

2.8 Transesterifikasi *In Situ*

Proses transesterifikasi yang selama ini dilakukan di industri-industri besar adalah transesterifikasi konvensional. Pada pembuatan biodiesel secara konvensional, transesterifikasi dilakukan setelah proses ekstraksi dan pemurnian minyak. Transesterifikasi konvensional memerlukan waktu yang lama dan proses yang panjang. Transesterifikasi *In Situ* merupakan langkah sederhana dalam menghasilkan biodiesel yaitu dengan cara mengeliminasi proses ekstraksi dan pemurnian minyak sehingga dapat menghemat biaya produksi (Haas *et al.*, 2004). Trigliserida yang digunakan dalam proses transesterifikasi *In Situ* adalah trigliserida yang berasal dari sumber bahan baku dan bukan dari minyak hasil ekstraksi dan pemurnian. Mekanisme proses transesterifikasi *In Situ* adalah kontak langsung antara bahan baku sumber minyak dengan larutan alkohol dan katalis asam atau basa. Fungsi dari alkohol adalah untuk menghancurkan sel-sel yang mengandung minyak dan melarutkan minyak tersebut. Selain itu transesterifikasi *In Situ* menggunakan alkohol yang dapat berperan ganda yaitu sebagai pelarut pada proses ekstraksi minyak dan sebagai reaktan pada proses transesterifikasi. (Georgogianni *et al.*, 2008)

Elvianto Dwi Daryono (2013) proses produksi biodiesel secara langsung dari biji pepaya melalui proses transesterifikasi *in situ*. Variabel berubah kondisi proses yang dipelajari adalah temperatur reaksi transesterifikasi *in situ* (50 °C, 55 °C dan 60 °C) dan waktu proses transesterifikasi *in situ* (60, 90, 120 dan 150 menit) dengan variabel tetap berat dan kadar air bahan baku, katalis, kecepatan pengadukan, suhu, dan diamati pengaruhnya terhadap yield minyak terekstrak yang membentuk FAME. Volume metanol dan waktu reaksi berpengaruh nyata terhadap yield FAME. Yield tertinggi didapatkan pada volume metanol 60 °C dan waktu 120 menit (77,68%).

Sánchez *et al.*, (2012) melakukan penelitian terhadap minyak biji bunga matahari menggunakan metode transesterifikasi *In Situ* dengan menambahkan n-heksana. Dengan cara mencampurkan 250 gram minyak biji bunga matahari dengan 300 ml n-heksana, dengan perbandingan molar rasio methanol:oil adalah 6:1, dengan berat katalis 1% dari berat minyak biji bunga matahari selama 2 jam didapatkan FAME sebesar 86%.

Boocock *et al.*, (1998), melakukan penelitian dengan bahan baku SBO (*Soy Bean Oil*) dan CPO (*Coconut Palm Oil*) melalui variasi molar minyak:methanol tanpa penambahan *co-solvent* (minyak:methanol = 1:25, 1:27, 1:28, 1:35, 1:40), berat katalis NaOH 1/1,1/1,1,3/1,4 dan 2%-w dan untuk waktu reaksi 3,5,10,20,30,60,120 menit. Dan hasil penelitiannya didapat kadar metil ester hingga 99,4% pada rasio molar adalah minyak:methanol 1:27 dalam waktu 7 menit. Kemudian dengan molar rasio minyak :methanol 1:6 dengan penambahan *co-solvent* THF menggunakan 1% dan 1,3% berat NaOH didapatkan kadar yang terbentuk pada SBO adalah sebanyak 78% untuk NaOH 1%-w, 88% untuk NaOH 1,3 %-w, dan 99% untuk CPO dengan NaOH 1%-w semua dalam waktu 2 menit.

Rizal dan Rahmadhani (2012) melakukan penelitian dengan judul “ Studi Perubahan Variabel Waktu dan Volume Metanol terhadap Konversi Biodiesel dengan Bahan Baku Biji Pepaya Menggunakan Metode Transesterifikasi *In Situ*” dengan variabel proses rasio waktu dan volume methanol. Rasio volume methanol yang dipakai (1 : 200,1:300 ,1: 400 mL) dan waktu transesterifikasi *In Situ* (30, 60, 90, 120, 150 menit). Reaksi dilakukan pada suhu 60°C pada 600 rpm, menggunakan

pelarut metanol dengan 2% NaOH dari jumlah minyak pada 20 gram bahan baku. Didapatkan konsentrasi FAME tertinggi pada proses transesterifikasi *In Situ* biji pepaya terjadi di waktu 120 menit dan dengan 400 mL volume alkohol, yaitu mencapai 77,68%.

Zeng *et al.*, (2009) melakukan penelitian tentang proses transesterifikasi *In Situ* minyak biji bunga matahari dengan metanol dibantu oleh *cosolvent diethoxymethane* (DEM). DEM bertugas sebagai ekstraksi pelarut dan promotor reaksi dalam proses. Dari percobaan yang dilakukan dengan variasi variabel yang random, kemudian melalui perhitungan model empiris dari laju dalam proses transesterifikasi *in situ* di dapatkan kondisi yang optimal, yaitu rasio molar katalis/minyak 0.5:1, rasio molar methanol/minyak 101.39:1, rasio molar DEM/minyak 57.85:1, kelajuan agitasi 150 rpm dan suhu reaksi 20°C. Produk yang dihasilkan mengandung 97.7% FAME dan 0.74% FFA diperoleh dalam 13min. Disebutkan juga bahwa *Tetrahidrofuran* (THF) dan DEM telah terbukti menjadi *cosolvents* baik untuk metanol dan minyak dan, selanjutnya, bisa meningkatkan perpindahan massa minyak dan metanol dan mengintensifkan transesterifikasi minyak dan alkohol.

2.9 Karakterisasi Produk Biodiesel

Karakteristik bahan bakar minyak yang akan dipakai pada suatu penggunaan tertentu untuk mesin atau peralatan lainnya perlu diketahui terlebih dahulu dengan maksud agar hasil pembakaran dapat tercapai secara optimal. Secara umum karakteristik bahan bakar minyak khususnya minyak solar yang perlu diketahui adalah sebagai berikut :

2.9.1 Berat Jenis (*Density*)

Berat jenis adalah suatu angka yang menyatakan perbandingan berat dari suatu volume sampel pada suhu 25°C dengan berat air pada volume dan suhu yang sama. Cara ini dapat digunakan untuk semua minyak dan lemak yang dicairkan. Bahan bakar minyak pada umumnya mempunyai densitas antara 0,86 – 0,90 gr/ml dengan kata lain bahan bakar minyak lebih ringan dari pada air. Selain itu minyak juga tidak dapat larut dalam air pada semua perbandingan.

2.9.2 Kandungan air (*Water Content*)

Kandungan air adalah jumlah air yang terkandung dalam minyak dimana kandungan air ini berpengaruh terhadap nilai bakar. Terdapat 3 cara untuk menentukan kandungan (kadar) air dalam suatu sampel, yaitu cara *hot plate*, cara oven terbuka, dan cara oven hampa udara.

2.9.3 pH

Power of Hydrogen adalah konsentrasi ion – ion hidrogen bebas, pH menunjukkan kadar asam atau basa dalam suatu larutan melalui konsentrasi ion hidrogen H^+ . Air murni dipakai sebagai zat patokan bagi definisi nilai pH. Pengukuran yang teliti menunjukkan bahwa air murni memiliki pH 7 atau netral. Bila $pH < 7$ maka larutan bersifat asam dan pada $pH > 7$ maka larutan bersifat basa.

2.9.4 Angka Asam

Angka asam dinyatakan sebagai jumlah milligram basa yang diperlukan untuk menetralkan asam lemak bebas yang terdapat dalam satu gram minyak atau lemak. Angka asam yang besar menunjukkan jumlah asam lemak bebas yang besar pula. Asam lemak ini berasal dari hidrolisa minyak ataupun karena proses pengolahan yang kurang baik. Semakin tinggi angka asam, semakin rendah kualitas minyak atau lemak tersebut.

Angka asam merupakan salah satu parameter untuk mengetahui kualitas minyak atau lemak, pengujian bilangan asam juga dapat dilakukan untuk minyak atau lemak yang berasal dari hasil ekstraksi produk makanan seperti mie instan. Lemak diartikan sebagai suatu bahan makanan yang pada suhu ruang terdapat dalam bentuk padat, sedangkan minyak adalah suatu bahan makanan yang dalam suhu ruang terdapat dalam bentuk cair. Lemak dan minyak terdapat pada hampir semua bahan pangan dengan kandungan yang berbeda-beda, tetapi lemak dan minyak tersebut sering kali ditambahkan dengan sengaja ke dalam bahan makanan dengan berbagai tujuan. Dalam pengolahan bahan pangan, minyak dan lemak berfungsi sebagai media penghantar panas, seperti minyak goreng. Pengukuran bilangan asam pada mie instan maksimum 1 mg/g. Jika bilangan asam pada mie instan tersebut lebih dari 1 mg/g maka mie instan tersebut tidak layak lagi untuk

dikonsumsi. Bilangan asam dinyatakan sebagai jumlah milligram KOH yang dibutuhkan untuk menetralkan asam lemak bebas yang terdapat dalam 1 gram minyak atau lemak. Makin tinggi bilangan asam makin rendah kualitas minyak atau lemak .

2.9.5 Nilai Kalor

Nilai kalor biodiesel adalah ukuran energi yang terdapat dalam biodiesel tiap satuan mol atau berat. Daya yang dihasilkan mesin oleh bahan bakar solar lebih tinggi dari pada biodiesel karena solar memiliki kalor yang lebih tinggi yaitu 10800 kal/gram. Adanya ikatan kimia oksigen pada biodiesel menurunkan nilai kalornya sebanyak 10%. Kalor adalah energi mekanik akibat gerakan partikel materi dan dapat berpindah dari satu tempat ke tempat lain. Alat yang dapat digunakan untuk mengukur kalor adalah bom *calorimeter adiabatic*. Reaksi kimia yang terjadi dalam wadah bervolume tetap yang disebut bom menimbulkan sebuah perubahan keadaan. Kalor dalam biodiesel dipengaruhi oleh senyawa penyusun yang tergantung pada bahan dasarnya dan densitas biodiesel.

2.10 Keuntungan Penggunaan Biodiesel

Dari berbagai penelitian yang telah dilakukan, berbagai keuntungan yang dapat diperoleh dari penggunaan biodiesel. Antaranya adalah :

1. Dihasilkan dari sumberdaya energi terbarukan dan tersediaan bahan bakunya terjamin.
2. Angka satuan tinggi (Bilangan yang menunjukkan ukuran baik tidaknya kualitas solar berdasarkan kecepatan bakar dalam ruang bakar mesin).
3. Viskositas tinggi sehingga mempunyai sifat pelumasan yang lebih baik daripada solar sehingga dapat memperpanjang umur pakai mesin.
4. Dapat diproduksi secara lokal.
5. Mempunyai kandungan sulfur rendah.
6. Menurunkan emisi gas buang.
7. Pencampuran biodiesel dengan petroleum diesel dapat meningkatkan *biodegradability* petroleum diesel samapi 500%.
8. Dapat diperbarui