

II. TINJAUAN PUSTAKA

A. Pengertian Biodiesel

Biodiesel merupakan sumber energi alternatif terbarukan (Hanna, 1999) yang dapat didefinisikan sebagai senyawa monoester asam lemak yang terkandung dalam minyak nabati dan lemak hewani (Vicente *et al.*, 2007). Biodiesel dapat diperoleh dengan cara esterifikasi dan transesterifikasi asam lemak dari minyak atau lemak dengan bantuan katalis. Umumnya bahan baku biodiesel yang digunakan adalah minyak nabati.

Minyak nabati merupakan bahan baku yang potensial karena keberadaannya dapat diperbaharui. Pemanfaatan minyak nabati sebagai bahan baku biodiesel memiliki beberapa kelebihan, diantaranya minyak nabati mudah diperoleh dari beragam tanaman, misalnya kelapa sawit, kelapa, jarak pagar, jarak kaliki, kapas, tanaman ketapang, dan kaloka (Soerawidjaja, 2006). Pembuatan biodiesel dari minyak nabati relatif lebih mudah dan cepat (Hambali *et al.*, 2007).

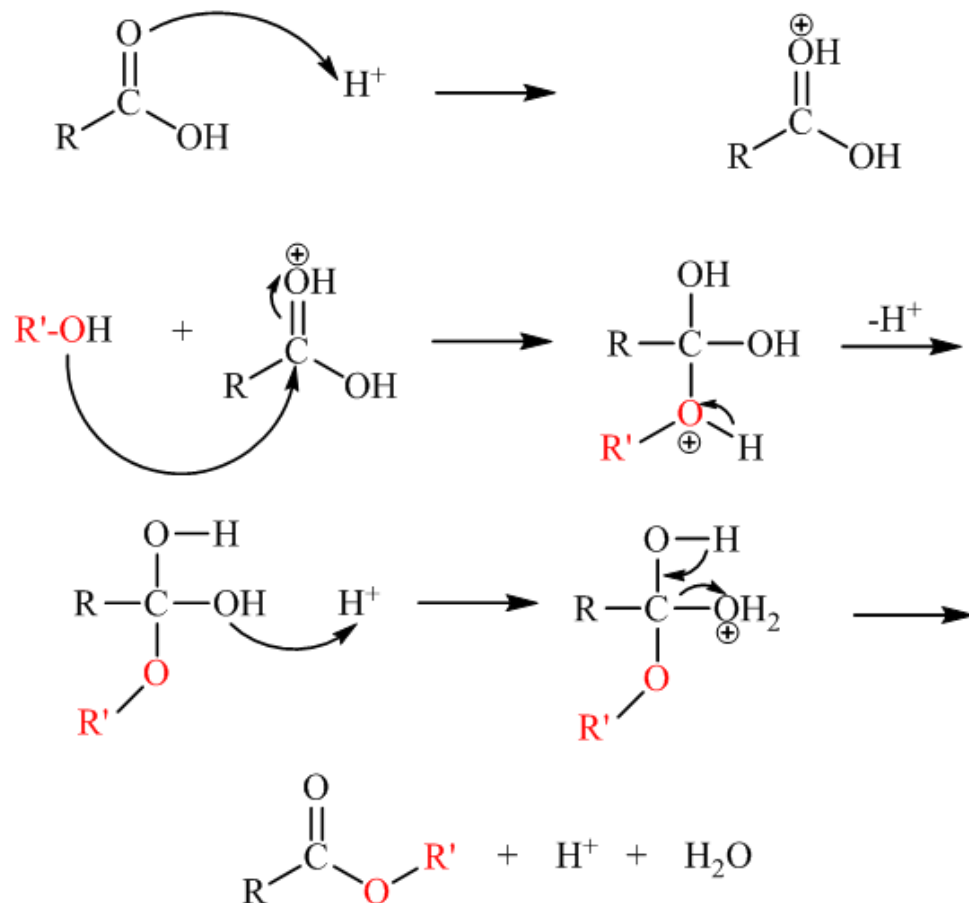
Biodiesel memiliki beberapa kelebihan, diantaranya ramah lingkungan, bersifat *biodegradable*, dan tidak beracun. Gas buang berupa hidrokarbon dan karbon monoksida dari biodiesel cenderung lebih rendah dibandingkan dengan solar (Machmud, 2009). Rantai karbon biodiesel bersifat sederhana berupa mono alkil ester menyebabkan biodiesel lebih mudah didegradasi oleh

bakteri dibandingkan dengan rantai karbon petrodiesel yang bersifat lebih kompleks dengan ikatan rangkap dan banyak cabang.

B. Pembuatan Biodiesel

1. Esterifikasi

Esterifikasi merupakan reaksi antara asam karboksilat dengan alkohol untuk membentuk suatu ester. Reaksi ini dikatalisis oleh suatu asam dan bersifat *reversible* (Fessenden, 1986), dengan mekanisme reaksi seperti ditunjukkan dalam Gambar 1.

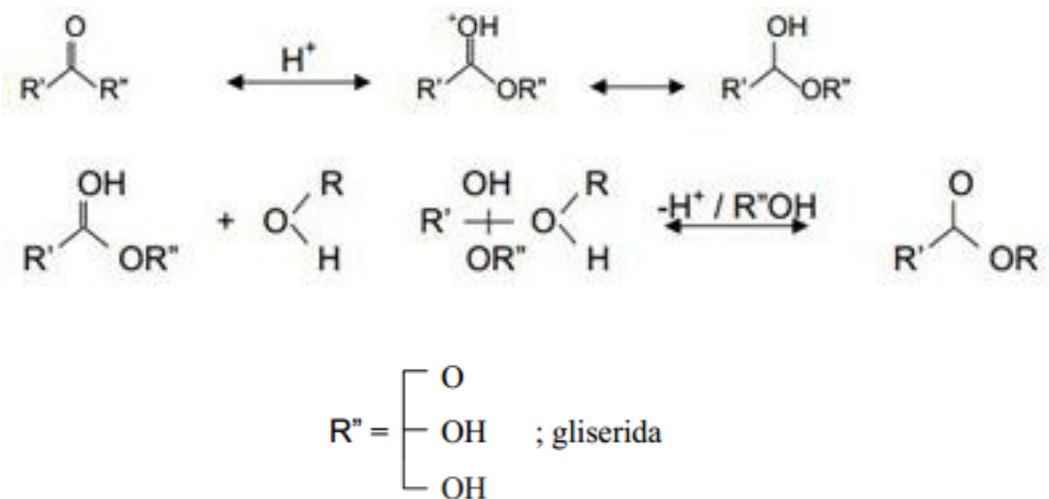


Gambar 1. Mekanisme reaksi esterifikasi

Asam karboksilat akan membentuk suatu ester karboksilat dengan R dan R' merupakan alkil atau aril. Laju reaksi ini bergantung dari halangan sterik dari asam karboksilat dan alkohol, sehingga laju esterifikasi dipengaruhi oleh jenis asam dan alkohol yang digunakan dalam reaksi. Dalam pembuatan biodiesel, esterifikasi terjadi antara asam lemak bebas yang terkandung dalam minyak nabati dengan alkohol (Prakoso, 2007). Untuk gliserida, proses yang berlangsung adalah transesterifikasi.

2. Transesterifikasi

Transesterifikasi adalah reaksi pembentukan ester dari suatu senyawa ester lain melalui pertukaran gugus alkil dari ester yang bereaksi dengan suatu alkohol. Reaksi transesterifikasi dapat dikatalisis oleh asam maupun basa (Asthasari, 2008). Produk hasil transesterifikasi berupa alkil ester dan gliserol, dengan mekanisme reaksi seperti disajikan dalam Gambar 2.



Gambar 2. Mekanisme reaksi transesterifikasi trigliserida

Reaksi transesterifikasi untuk memproduksi biodiesel merupakan reaksi antara trigliserida dengan alkohol menjadi ester yang lebih sederhana. Pada

reaksi ini gugus metil atau etil dari alkohol menggantikan gugus gliserida dan mengubahnya menjadi gliserol sebagai hasil sampingnya.

C. *Reactive Extraction*

Pembuatan biodiesel dari sumber nabati biasanya melalui dua tahap, yaitu proses ekstraksi minyak, kemudian transesterifikasi minyak menjadi alkil ester atau biodiesel. Dari sudut pandang praktis, metode konvensional ini memiliki beberapa kelemahan. Dari sisi waktu, proses tersebut membutuhkan waktu yang cukup lama. Di samping itu, metode ini hanya efektif untuk bahan baku berukuran besar, misalnya kelapa atau kelapa sawit, sementara untuk bahan baku berukuran relatif kecil, misalnya jarak dan kacang – kacang, kurang praktis.

Adanya kelemahan di atas telah mendorong pengembangan metode yang secara simultan melibatkan proses ekstraksi dan reaksi transesterifikasi, yang secara umum dikenal sebagai metode *reactive extraction* (Supardan, 2013). Meskipun masih merupakan metode yang relatif baru, metode *reactive extrcation* telah diterapkan untuk beberapa bahan baku. Dalam penelitian sebelumnya (Jurado *et al.*, 2013) metode *reactive extraction* telah digunakan untuk menghasilkan biodiesel dari minyak nabati. Dengan menggunakan metode tersebut dapat mengurangi konsumsi energi, yaitu energi yang digunakan dalam reaksi hanya satu per lima dari proses konvensional. Selain itu, mengurangi biaya operasional dan meminimalkan dampak buruk pada lingkungan. Metode ini juga telah digunakan dalam pembuatan biodiesel dari minyak kranji (Kaul *et al.*, 2012) dimana konversi biodiesel yang didapatkan sebesar 98,5%. Dengan menggunakan metode ini, biaya yang digunakan

dapat dikurangi, serta waktu dan penggunaan pelarut untuk proses ekstraksi minyak seperti pada metode konvensional dapat dihilangkan.

Pembuatan biodiesel dari minyak jarak kali ini menggunakan metode *reactive extrcation* dengan waktu reaksi setengah jam menghasilkan konversi sebesar 88,26%, lebih besar dibanding menggunakan metode konvensional dengan hasil konversi 84% dengan waktu reaksi selama tiga jam (Gadalla, 2014).

Proses transesterifikasi minyak jarak pagar dengan metode *reactive extrcation* menghasilkan konversi biodiesel sebesar 68,3%. Pembuatan biodiesel dengan metode ini juga telah dilakukan untuk minyak biji kapas dan minyak kelapa dengan katalis KOH, hasil konversi yang didapat sebesar 72% dan 88%.

Produksi biodiesel melalui reaksi transesterifikasi dengan metode *reactive extraction* selain lebih ekonomis, juga dapat diterapkan dalam skala industri (Shinde *et al.*, 2011).

Secara umum, keuntungan menggunakan metode *reactive extraction* dibanding metode konvensional pada pembuatan biodiesel antara lain biaya yang dikeluarkan lebih kecil, waktu pembuatan biodiesel yang relatif singkat, penggunaan energi yang lebih kecil, dan menghasilkan kualitas bahan bakar yang baik (He *et al.*, 2004). Pembuatan biodiesel dengan menggunakan metode *reactive extraction* telah diterapkan untuk beberapa sumber minyak nabati, namun penggunaan metode ini untuk minyak biji ketapang belum pernah dilakukan. Pemanfaatan metode *reactive extraction* dan belum adanya penelitian untuk penerapannya pada minyak biji ketapang merupakan alasan untuk mempelajari efektifitas metode ini terhadap minyak ketapang, yang diajukan dalam penelitian ini.

D. Tanaman Ketapang

Indonesia adalah negara yang memiliki kekayaan sumber daya alam khususnya sumber daya flora (tanaman) yang beraneka ragam dan terkenal di seluruh dunia. Namun masih banyak sumber daya tanaman di Indonesia yang potensinya belum banyak diteliti. Salah satu tanaman yang sangat umum ditemukan di Indonesia namun potensinya belum tergali adalah tanaman ketapang (*Terminalia catappa* L.).

Tanaman ketapang merupakan tanaman berdaun rimbun dan berbuah lebat (produktifitas tinggi), dan dapat berbuah dua kali dalam setahun (Thomson and Evans, 2006). Tanaman ketapang juga dikenal sebagai tanaman dengan toleransi yang sangat longgar terhadap faktor geografis, karena dapat tumbuh dengan baik mulai dari daerah pesisir (pantai) hingga daerah dengan ketinggian 800 m di atas permukaan laut (Heyne, 1950). Tanaman ini juga mampu tumbuh dengan baik meskipun di lahan marginal (miskin hara), dengan kecepatan tumbuh antara 1,5-2,0 meter per tahun di lahan marginal dan antara 3-8 meter per tahun (Akpabio, 2012) di lahan subur. Hampir seluruh bagian dari tanaman ketapang dapat dimanfaatkan, salah satunya adalah biji ketapang. Biji ketapang mengandung asam lemak, sehingga dapat dimanfaatkan sebagai bahan baku biodiesel.

E. Komposisi Minyak Biji Ketapang

Hasil penelitian sebelumnya (Matos *et al.*, 2009) menunjukkan bahwa biji ketapang memiliki kandungan minyak nabati yang sangat tinggi, seperti ditunjukkan oleh data kandungan biji ketapang yang disajikan dalam Tabel 1.

Tabel 1. Komposisi kimia daging biji ketapang

No.	Komposisi	Persen Komposisi (%)
1	Kadar Air	4,13
2	Minyak	51,80
3	Protein	23,78
4	Karbohidrat	16,02
5	Serat	4,94
6	Kadar Abu	4,27

Seperti terlihat pada Tabel 1, biji ketapang memiliki kandungan minyak yang tinggi, yaitu 51,80%. Komposisi minyak yang tinggi tersebut memungkinkan biji ketapang dapat menjadi bahan baku biodiesel. Minyak biji ketapang memiliki kandungan gliserida yang terdiri dari berbagai asam lemak jenuh dan tidak jenuh seperti pada Tabel 2.

Tabel 2. Komposisi asam lemak minyak biji ketapang (Santos, 2008)

No.	Asam Lemak	Persen Komposisi (%)
1	Asam Oleat (18:1)	31,30
2	Asam Linoleat (18:2)	28,46
3	Asam Palmitat (16:0)	36,12
4	Asam Stearat (18.0)	4,12

F. Katalis Transesterifikasi

1. Katalis Homogen

Katalis homogen merupakan suatu katalis yang memiliki fase yang sama dengan reaktan dan produk sehingga daya katalitiknya lebih kuat dibanding katalis heterogen. Katalis homogen yang digunakan dalam reaksi

transesterifikasi dapat berupa katalis asam maupun basa. Keunggulan dari katalis homogen adalah konversi reaksi yang dihasilkan lebih besar dibandingkan dengan katalis heterogen, tidak membutuhkan suhu dan tekanan yang tinggi saat reaksi (Setyawardhani dan Distantina, 2010).

Katalis homogen yang sering digunakan dalam reaksi transesterifikasi antara lain KOH (Sulaiman *et al.*, 2013), NaOH (Zeng and Jiangil, 2008), H_2SO_4 (Shuit *et al.*, 2010), dan HCl (Purbasari dan Silviana, 2008). Penggunaan katalis homogen ini memiliki beberapa kelemahan yaitu bersifat korosif, berbahaya karena dapat merusak kulit, mata, paru – paru, sulit dipisahkan dari produk, dapat mencemari lingkungan dan tidak dapat digunakan kembali (Widyastuti, 2007). Untuk katalis basa, sensitif terhadap asam lemak bebas dan air yang terkandung dalam minyak serta dapat dengan mudah membentuk sabun (Devitria, 2013).

2. Katalis Heterogen

Katalis heterogen merupakan katalis yang tidak memiliki fase yang sama dengan reaktan dan produk. Keunggulan dari katalis heterogen adalah memiliki aktivitas yang tinggi, tidak korosif, ramah lingkungan (Bangun, 2007), mudah dipisahkan dari produk (Boey, 2011), dan dapat digunakan secara berulang (Dehkhoda, 2010). Beberapa contoh katalis heterogen yang dapat digunakan dalam reaksi transesterifikasi antara lain $MgO-SiO_2$ (Nurjannah, 2014), Fe-silika (Anggraini, 2009), dan Ni-silika (Sascori, 2011).

Pada reaksi transesterifikasi, katalis akan mengubah minyak nabati menjadi ester dan alkohol akan segera bereaksi membentuk biodiesel. Gliserol yang

terebentuk akan segera mengendap bersama dengan katalis heterogen yang tersisa. Penggunaan jumlah katalis heterogen yang digunakan harus dikontrol karena bila katalis yang digunakan terlalu banyak maka produk yang dihasilkan akan menghasilkan emulsi, sedangkan penggunaan katalis yang terlalu sedikit menyebabkan pemisahan antara gliserol dan produk transesterifikasi tidak sempurna.

G. Karakteristik Biodiesel

Karakteristik biodiesel berupa viskositas, densitas, angka setana, titik nyala, titik tuang, titik embun, volatilitas, angka asam, angka iodium, kadar residu karbon, kadar sulfur, kadar fosfor, kadar air dan sedimen, nilai kalor pembakaran, dan indeks diesel perlu diketahui untuk menilai kinerja dari bahan bakar diesel.

1. Viskositas

Viskositas adalah suatu nilai yang menyatakan besarnya hambatan aliran suatu bahan cair. Viskositas disebabkan adanya gaya kohesi atau gaya tarik menarik antara molekul sejenis. Pengukuran viskositas suatu cairan dapat dilakukan dengan beberapa metode antara lain, metode bola jatuh, silinder konsentrik, metode *plate and cone*, piringan sejajar, dan metode kapilaritas (Hananto, 2011).

Biodiesel pada umumnya memiliki rentang viskositas antara 2,3 – 6,0 mm²/s, untuk ester minyak sawit memiliki viskositas sebesar 4,6 mm²/s (Ajiwe *et al.*, 2003), minyak kelapa 3,03 mm²/s (Alamu *et al.*, 2007), dan minyak jarak 4,20 mm²/s (Francis *et al.*, 2005). Semakin tinggi viskositas, makin kental

maka semakin sukar bahan cair untuk mengalir (Wardan dan Zainal, 2003). Viskositas kinematis merupakan parameter penting dalam menentukan baku mutu suatu biodiesel. Pada dasarnya, bahan bakar harus memiliki viskositas yang relatif rendah agar mudah mengalir dan teratomisasi. Jika harga viskositas terlalu tinggi maka akan menyebabkan gesekan di dalam pipa akan semakin besar, kerja pompa akan berat, penyaringannya sulit dan kemungkinan besar kotoran ikut terendap, serta sulit mengabutkan bahan bakar (Dyah, 2011).

2. Angka Setana (*Cetane Number*)

Angka setana adalah suatu ukuran yang menunjukkan kualitas dan waktu tunda penyalan (*ignition delay*) suatu bahan bakar diesel. Angka setana menunjukkan seberapa cepat suatu bahan bakar bisa terbakar secara spontan setelah tercampur dengan udara. Angka setana yang tinggi menyebabkan waktu tunda penyalan yang singkat sehingga menghasilkan pembakaran sempurna dan suara pembakaran (*noise*) lebih halus. Sebaliknya, semakin rendah angka setana menyebabkan mesin memerlukan waktu tunda penyalan lebih panjang dan pembakaran kurang sempurna, boros bahan bakar, serta mengeluarkan gas buang berbahaya dalam jumlah besar (Nasikin dan Makhdiyanti, 2003).

Menurut Standar SNI, biodiesel memiliki angka setana minimal 51, untuk ester minyak kelapa memiliki angka setana sebesar 65,94 (Padil dkk., 2010), minyak sawit 60 (Gopinath *et al.*, 2010), dan minyak jarak 53,8 (Rao and Srinivasa, 2013). Cara pengukuran angka setana umumnya menggunakan standar setana atau *hexadecane* ($C_{16}H_{34}$) dengan angka setana CN=100,

sebagai patokan tertinggi dan 2,2,4,4,6,8,8-*heptamethylnonane* yang juga memiliki komposisi $C_{16}H_{34}$ dengan angka setana CN=15 sebagai patokan terendah (Hou and Jei, 2008). Dari standar tersebut dapat dilihat bahwa hidrokarbon dengan rantai lurus lebih mudah terbakar dibandingkan dengan hidrokarbon yang memiliki rantai bercabang.

3. Titik Nyala (*Flash Point*)

Titik nyala adalah suhu terendah dimana uap minyak dan campurannya di udara akan menyala apabila dikenakan uji nyala pada kondisi tertentu.

Berdasarkan SNI, biodiesel memiliki titik nyala minimal 100 °C, untuk biodiesel minyak sawit titik nyalanya sebesar 140 °C (Deshpande and Kavita, 2012) dan minyak jarak 204,7 °C (Shambhu *et al.*, 2013). Ada tiga macam uji untuk menentukan titik nyala dari suatu bahan bakar, yaitu :

- a. Alat uji cawan terbuka Cleveland (ASTM D 92-90) digunakan untuk menentukan titik nyala dari minyak, kecuali minyak yang memiliki titik nyala cawan terbuka dibawah 79 °C.
- b. Alat uji cawan tertutup Pensky-Martens (ASTM D-93-80) digunakan untuk menentukan titik nyala minyak bakar, pelumas, dan suspensi padatan.
- c. Alat uji cawan tertutup Abel digunakan untuk menentukan titik nyala minyak yang memiliki titik nyala antara -18°C dan 71°C.

4. Angka Iod

Angka iod menunjukkan tingkat ketidakjenuhan atau banyaknya ikatan rangkap suatu asam lemak penyusun biodiesel. Asam lemak tak jenuh mampu mengikat iod membentuk senyawaan yang jenuh. Angka iod dinyatakan

sebagai banyaknya gram iod yang diikat oleh 100 gram minyak atau lemak. Berdasarkan standar biodiesel Indonesia, nilai maksimum angka iod yang diperbolehkan untuk biodiesel yaitu maksimal 115 (g I₂/100 g), angka iod untuk biodiesel minyak jarak 104.46 (Joshi *et al.*, 2011). Biodiesel dengan kandungan bilangan iod yang tinggi akan mengakibatkan tendensi polimerisasi dan pembentukan deposit pada *injector nozzle* dan cincin piston pada saat mulai pembakaran (Panjaitan, 2005).

Suatu biodiesel dikatakan berguna apabila produk yang dihasilkannya sesuai dengan syarat mutu yang telah ditetapkan dan berlaku di daerah pemasaran biodiesel tersebut. Sebagai acuan telah disusun syarat mutu biodiesel yang berlaku di Indonesia telah diterbitkan oleh Badan Standar Nasional (BSN) yang dibakukan dalam SNI 04-7182-2006, disajikan dalam Lampiran 1.

5. *Gas Chromatography Mass Spectrometry (GC-MS)*

GC-MS merupakan suatu metode gabungan dari kromatografi gas dan spektrometri massa. Kromatografi gas berfungsi untuk menganalisis sampel dan spektrometri massa sebagai detektor. Analisis ini dilakukan untuk mengetahui komponen dalam produk dan secara khusus melihat apakah semua trigliserida pada minyak ketapang dapat diubah menjadi mono ester.

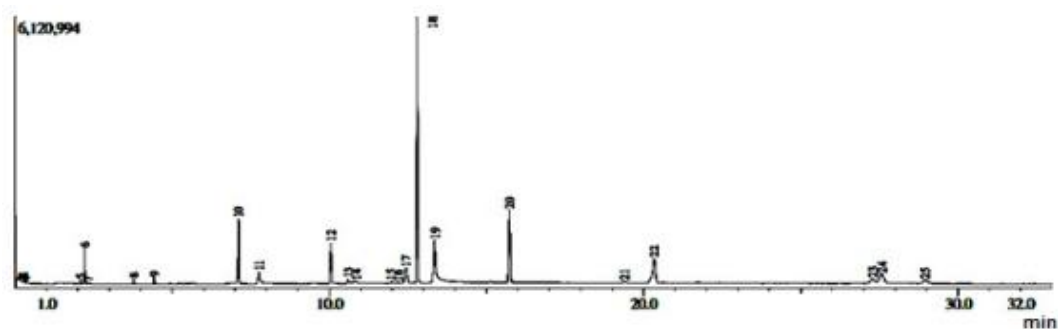
Pada dasarnya GC-MS merupakan suatu metode pemisahan senyawa organik menggunakan dua metode analisis yaitu kromatografi gas (GC) untuk menganalisis jumlah senyawa secara kuantitatif dan spektrometri massa (MS) untuk menganalisis struktur molekul senyawa analit dengan mengetahui berat molekul suatu senyawa tersebut. Metode analisis dilakukan dengan

membandingkan konsentrasi massa atom dari spektrum yang dihasilkan.

Teknik spektrometri ini menggunakan prinsip pemisahan campuran

berdasarkan perbedaan kecepatan migrasi komponen penyusun suatu

senyawa. Contoh kromatogram biodiesel disajikan pada Gambar 3 berikut :



Gambar 3. Kromatogram kromatografi gas

Untuk mendukung dan mengidentifikasi senyawa pada kromatogram, maka

kromatogram disertai dengan waktu retensi, persen relatif, dan pendugaan

senyawa. Tabel 3 merupakan contoh data yang disajikan berdasarkan

kromatogram pada Gambar 3.

Tabel 3. Data waktu retensi, persen relatif, dan pendugaan senyawa

Nomor Puncak	Waktu Retensi (menit)	Persen Relatif	Nama Senyawa	Rumus Molekul
6	2,216	2,94	Dimetil keton	C_3H_6O
9	4,427	0,67	Metil Kaproat	$C_7H_{14}O_2$
10	7,111	7,06	Metil Kaprilat	$C_9H_{16}O_2$
11	7,772	2,47	Asam Kaprilat	$C_8H_{16}O_2$
12	10,047	4,85	Metil Kaprat	$C_{11}H_{22}O_2$
13	10,603	0,62	Asam Dekanoat	$C_{10}H_{20}O_2$
17	12,445	4,36	Asam Heksadekanoat	$C_{17}H_{34}O_2$
18	12,797	32,44	Metil laurat	$C_{13}H_{26}O_2$
19	13,354	8,98	Asam Laurat	$C_{12}H_{24}O_2$

20	15,736	12,58	Metil Miristat	$C_{15}H_{30}O_2$
22	20,337	8,44	Metil Palmitat	$C_{17}H_{34}O_2$
23	27,292	1,74	Asam Linoleat	$C_{18}H_{32}O_2$
24	27,578	3,97	Metil oleat	$C_{19}H_{36}O_2$
25	28,967	1,57	Metil Stearat	$C_{19}H_{38}O_2$

Sumber : Pandiangan and Wasinton, 2013.

Prinsip kerja dari GC-MS yaitu molekul – molekul gas bermuatan akan diseleksi berdasarkan massa dan beratnya, spektrum yang didapat dari pengubahan sampel menjadi ion – ion yang bergerak, kemudian dipisahkan berdasarkan perbandingan massa terhadap muatan (m/e). Ionisasi menghasilkan fragmen – fragmen yang akan menghasilkan spektrum. Spektrum massa yang dihasilkan akan mempengaruhi sifat molekul, potensial ionisasi, titik uap, dan berfungsi sebagai alat penganalisis apakah tunggal, ganda, kuadropol atau *time of flight*.

Spektrum massa merupakan gambar antara limpahan relatif dengan perbandingan massa per muatan (m/e) (McLafferty, 1988). Spektra massa disajikan dari puncak – puncak utama yang diperoleh dengan memuat harga massa per muatan (m/e) terhadap kelimpahan relatif. Kelimpahan tersebut disebut puncak dasar (*base peak*) dari spektra dan dinyatakan sebagai 100%. Puncak – puncak lain memiliki harga relatif terhadap puncak dasar. Dengan data tersebut maka dapat diperkirakan bagaimana struktur molekul dari senyawa yang dianalisis (Cresswell *et al.*, 1982).