

BAB II. TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Minyak Jelantah

Minyak yang sudah digunakan untuk menggoreng disebut Minyak Jelantah. Sebagian besar dari Minyak Jelantah sebenarnya sudah rusak dan tidak baik untuk dikonsumsi. Minyak yang memiliki kandungan LTJ (Lemak Tak Jenuh) yang tinggi memberikan nilai tambah pada gorengan pertama saja, sedangkan minyak dengan kandungan ALJ (Asam Lemak Jenuh) yang tinggi dapat bertahan lebih lama meskipun pada akhirnya juga akan rusak. Selama proses penggorengan, sebagian ikatan rangkap dalam minyak akan menjadi jenuh. Penggunaan yang berulang-ulang dapat menyebabkan ikatan rangkap teroksidasi, membentuk gugus peroksida dan monomer siklik (Ramdja, 2010).



Gambar 1. Minyak Jelantah

Umumnya minyak goreng tidak langsung habis dalam sekali pemakaian/penggorengan. Terkadang minyak tersisa cukup banyak terutama pada proses penggorengan *deep frying*. Minyak Jelantah telah mengalami perubahan, baik sifat fisik maupun kimianya, bahkan bersifat karsinogenik (racun) bagi tubuh manusia. Menurut Perkins (1967) pemanasan minyak pada suhu tinggi dengan adanya oksigen akan mengakibatkan rusaknya asam-asam lemak tak jenuh yang terdapat dalam minyak, seperti asam oleat dan linoleat. Kerusakan minyak akibat pemanasan dapat dilihat dari perubahan warna, kenaikan kekentalan, kenaikan kandungan asam lemak bebas, kenaikan bilangan peroksida, dan kenaikan kandungan

urea adduct forming esters. Selain itu dapat dilihat pula terjadinya penurunan bilangan iod dan penurunan kandungan asam lemak tak jenuh.

Campuran sabun, minyak, dan alkohol dapat membentuk emulsi yang memperlambat kecepatan reaksi transesterifikasi dan dapat menimbulkan masalah dalam pemisahan biodiesel dan gliserol yang dihasilkan. Asam lemak bebas terbentuk ketika minyak mengalami oksidasi dan hidrolisis menjadi asam. Reaksi pembentukan asam akan semakin besar jika minyak dipanaskan dalam waktu yang lama selama penggorengan makanan. Asam lemak bebas dapat menyumbat filter atau saringan dan merusak mesin diesel karena sifatnya yang korosif. Untuk menghilangkan FFA (*Free Fatty Acid*) dari Minyak Jelantah karena akan berpengaruh pada kualitas Biodiesel. FFA harus diubah menjadi ester melalui reaksi dengan metanol menggunakan katalis. karena katalis basa dapat membentuk sabun ketika bereaksi dengan FFA dan metanol (Mahreni, 2010).

2.2 Biodiesel

Biodiesel merupakan jenis bahan bakar alternatif yang dapat digunakan sebagai pengganti minyak diesel dan diproduksi dari minyak tumbuhan atau lemak hewan. Biodiesel dapat dicampur dengan petroleum diesel (solar) dan mudah digunakan. Bahan bakar ini juga bersifat biodegradable, tidak beracun, dan tidak mengandung sulfur serta senyawa aromatik. Salah satu keuntungan biodiesel adalah nilai flash point-nya yang lebih tinggi dibandingkan dengan petroleum diesel sehingga lebih aman dalam penyimpanan dan penggunaannya. Bahan bakunya berasal dari sumber nabati, sehingga dapat diperbaharui, mudah diperoleh, harganya relatif stabil, dan produksinya dapat disesuaikan dengan kebutuhan.(Aziz, 2011)

Biodiesel, yang terbuat dari minyak tumbuhan, merupakan bahan bakar yang ramah lingkungan karena tidak mengandung belerang sehingga dapat membantu mengurangi kerusakan lingkungan akibat hujan asam (rain acid) Karena biodiesel terbuat dari sumber daya terbarukan, seperti minyak kelapa sawit, minyak kelapa, minyak jarak pagar, minyak biji kapuk, dan lebih dari 30 jenis tumbuhan Indonesia lainnya yang berpotensi untuk dijadikan bahan baku, maka biodiesel merupakan alternatif yang lebih berkelanjutan untuk bahan bakar fosil (Darmawan, 2013).

Biodiesel mempunyai beberapa keunggulan. Salah satunya, efisiensi pembakarannya lebih baik daripada bahan bakar diesel turunan minyak bumi karena memiliki angka setana yang lebih tinggi. Selain itu, kandungan senyawa sulfur dan aromatik pada biodiesel lebih rendah dibandingkan dengan bahan bakar diesel, sehingga emisi gas berbahaya yang dihasilkan lebih sedikit. Selain itu, biodiesel juga mempunyai sifat terdegradasi secara alami. Sebanyak lebih dari 90% biodiesel dapat terdegradasi secara biologis dalam waktu 21 hari (Mudge,1999).

Tabel 1. Syarat Mutu Biodiesel menurut SNI 7182:2012

No	Parameter	Satuan	Batas Nilai
1.	Massa Jenis pada 40°C	Kg/m ³	850-890
2.	Viskositas Kinematik pada 40°C	Mm ² /s (cSt)	2,3-6,0
3.	Kadar Air	%	0,05
4.	Titik Nyala	°C	Min 100
5.	Titik Kabut	°C	Maks.18
6.	Korosi bilah tembaga (3 jam,50°C)	°C	Maks..3
7.	Residu Karbon dalam 10% ampas distilasi	% berat	Maks.0,05
8.	Temperatur distilasi 90%	°C	Maks.360
9.	Abu tersulfatkan	% berat	Maks.0,02
10.	Belerang	Ppm-b (mg/kg)	Maks.100
11.	Fosfor	Ppm-b (mg/kg)	Maks.10
12.	Angka asam	Mg-KOH/g	Maks.0,8
13.	Gliserol bebas	% berat	Maks.0,02
14.	Gliserol Total	% berat	Maks. 24
15.	Kadar ester alkil	% berat	Min.96,5

Biodiesel adalah ester monoalkil yang diperoleh melalui reaksi esterifikasi dan transesterifikasi asam lemak rantai panjang dan alkohol dengan bantuan katalis asam

dan basa. Biodiesel ramah lingkungan karena memancarkan emisi pembakaran yang lebih rendah dibandingkan dengan bahan bakar diesel berbasis minyak bumi. Selain itu, bahan baku pembuatan biodiesel dapat diperoleh dari hasil limbah seperti Minyak Jelantah (Sartika, 2015).

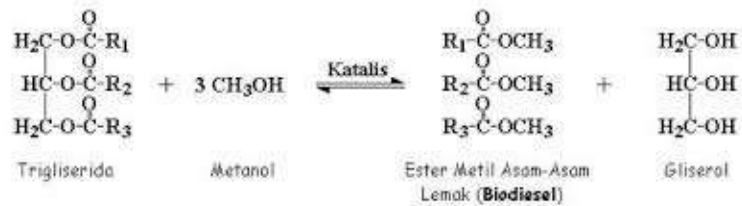
Biodiesel tidak mengandung nitrogen atau senyawa aromatik, dan memiliki kandungan sulfur kurang dari 155 ppm (parts per million). Ini memiliki 11% oksigen berat, yang menghasilkan kandungan energi yang lebih rendah tetapi juga mengurangi emisi karbon monoksida (CO), hidrokarbon (HC), partikel, dan jelaga. Kandungan energi biodiesel sekitar 10% lebih rendah daripada solar, sementara efisiensi bahan bakarnya kira-kira sebanding dengan solar. Artinya daya dan torsi yang dihasilkan biodiesel berbanding lurus dengan nilai kalornya. Namun, biodiesel sedikit kurang stabil dibandingkan solar karena adanya asam lemak dalam minyak nabati yang digunakan untuk memproduksinya. Ketidakstabilan ini dapat meningkatkan kadar asam lemak bebas, viskositas, pembentukan gum, dan pembentukan sedimen, yang dapat menyumbat filter bahan bakar (Hikmah, 2010).

2.3 Transesterifikasi

Proses pembuatan biodiesel biasanya melalui transesterifikasi trigliserida dalam minyak atau lemak. Tujuan dari transesterifikasi adalah untuk menurunkan viskositas minyak atau lemak sehingga sesuai untuk digunakan sebagai bahan bakar. Ada berbagai metode transesterifikasi dengan berbagai variasi bahan baku, jenis alkohol, katalis, temperatur, waktu, jenis reaktor, dan proses pemisahan (Speidel, 2000).

Transesterifikasi adalah proses penggantian alkohol dalam gugus ester trigliserida dengan ester lain atau mengubah asam lemak menjadi alkil ester. Proses ini dapat dipercepat dengan katalis (Indah 2011). Transesterifikasi juga dapat didefinisikan sebagai pembentukan metil atau etil ester dengan mereaksikan trigliserida dalam minyak dengan alkohol (metanol atau etanol) dan katalis basa atau asam. Hasil sampingannya adalah gliserin. Reaksi transesterifikasi tidak dapat berjalan jika kadar asam lemak bebas melebihi 7%, sehingga dalam pembuatan biodiesel harus melalui dua tahap reaksi: tahap pertama untuk menurunkan kadar

asam lemak bebas dan tahap kedua untuk mengkonversi trigliserida menjadi metil ester (biodiesel)



Reaksi transesterifikasi merupakan reaksi bolak balik yang relatif lambat. untuk mempercepat jalannya reaksi dan meningkatkan hasil, proses dilakukan dengan pengadukan yang baik, penambahan katalis dan pemberian reaktan berlebih agar reaksi bergeser ke kanan. Pemilihan katalis dilakukan berdasarkan kemudahan penanganan dan pemisahannya dari produk. dapat digunakan katalis asam, basa dan penukar ion (Aziz, 2011).

Transesterifikasi menghasilkan metil ester asam lemak (*Fatty Acid Methyl Ester*) biodiesel dan gliserol (*gliserin*) sebagai produk samping. Katalis yang digunakan pada proses transesterifikasi adalah basa alkali (Hikmah, 2010).

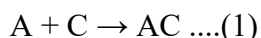
Transesterifikasi atau disebut juga alkoholisis adalah reaksi antara lemak atau minyak nabati dengan alkohol untuk membentuk ester dan gliserol. Biasanya dalam reaksi ini digunakan katalis untuk meningkatkan laju reaksi dan jumlah yield produk. Karena reaksi ini adalah reaksi reversible, maka digunakan alkohol berlebih untuk menggeser kesetimbangan ke arah produk (Hikmah, 2010).

2.4 Katalis

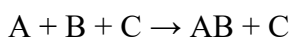
Katalis berfungsi untuk mempercepat reaksi dan menurunkan energi aktivasi sehingga reaksi dapat berlangsung pada suhu kamar sedangkan tanpa katalis reaksi dapat berlangsung pada suhu 250°C (Faizal, 2013). Penggunaan katalis dalam berbagai reaksi kimia maupun proses industri semakin meningkat. Kemampuan katalis untuk meningkatkan kecepatan reaksi kimia menyebabkan proses kimia dengan menggunakan katalis bersifat lebih ekonomis. Fungsi katalis di dalam reaksi adalah menyediakan situs aktif untuk mempertemukan reaktan serta menyumbangkan

tenaga dalam bentuk panas sehingga akan memudahkan molekul reaktan untuk melewati tenaga pengaktifan (Lestari, 2011).

Katalis dapat dibedakan ke dalam dua golongan utama katalis homogen dan katalis heterogen. Katalis heterogen adalah katalis yang ada dalam fase berbeda dengan pereaksi dalam reaksi yang dikatalisinya, sedangkan katalis homogen berada dalam fase yang sama. Satu contoh sederhana untuk katalisis heterogen yaitu Abu tandan kosong kelapa sawit (ATKKS) bahwa katalis menyediakan suatu permukaan di mana pereaksi-pereaksi (atau substrat) untuk sementara terjerap. Ikatan dalam substrat-substrat menjadi lemah sedemikian sehingga memadai terbentuknya produk baru. Ikatan antara produk dan katalis lebih lemah, sehingga akhirnya terlepas. Katalis homogen umumnya bereaksi dengan satu atau lebih pereaksi untuk membentuk suatu perantara kimia yang selanjutnya bereaksi membentuk produk akhir reaksi, dalam suatu proses yang memulihkan katalisnya. Berikut ini merupakan skema umum reaksi katalitik, di mana C melambangkan katalisnya:



Meskipun katalis (C) termakan oleh reaksi 1, namun selanjutnya dihasilkan kembali oleh reaksi 2, sehingga untuk reaksi keseluruhannya menjadi,



Keterangan: A = Trigliserida

B = Metanol

C = Katalis

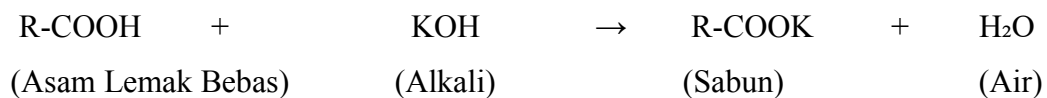
AB = Metil Ester

Semakin besar jumlah katalis basa yang digunakan dalam reaksi transesterifikasi pada pembuatan metil ester, maka akan menyebabkan jumlah metil ester yang dihasilkan semakin berkurang. Hal ini disebabkan oleh reaksi berlebih dari katalis dengan trigliserida yang membentuk sabun dan menghasilkan produk samping berupa gliserol yang lebih banyak. Pembentukan sabun terlihat dari hasil transesterifikasi yang keruh pada sampel dengan jumlah katalis yang lebih banyak (Faizal, 2013).

Katalis homogen yang digunakan pada proses produksi biodiesel dengan transesterifikasi trigliserida dan metanol adalah NaOH, KOH, atau metoksida, H₂SO₄, dan HCl. Katalis ini susah dipisahkan, dapat merusak lingkungan, bersifat korosif, dan menghasilkan limbah beracun. Penggunaan katalis heterogen seperti Abu Tandan kosong kelapa sawit (ATKKS) memberikan banyak keuntungan antara lain mudah dipisahkan dari produknya melalui filtrasi karena fasanya berbeda dengan produknya, mudah diregenerasi, dapat digunakan kembali, tidak menghasilkan sabun jika bereaksi dengan FFA, lebih ramah lingkungan, lebih murah, dan tidak bersifat korosif. (Guan, dkk., 2009,)

Pemakaian katalis yang berulang-ulang akan menyebabkan aktivitas katalis akan semakin menurun (terjadi deaktivasi). Terjadinya deaktivasi ini tentu merupakan proses yang kurang menguntungkan secara ekonomis sehingga efeknya harus diminimalkan. Pada kebanyakan katalis, aktivitas katalis akan turun secara tajam pada awal proses dan kemudian akan mencapai kondisi di mana penurunan aktivitas katalis berjalan lambat terhadap waktu. Beberapa penyebab penurunan aktivitas katalis adalah terjadinya pengotoran (*fouling*) pada permukaan katalis, terjadinya peracunan katalis (*poisoning*), terjadinya penggumpalan (*sintering*) (Lestari, 2011).

Katalis basa memiliki kemampuan katalisator yang tinggi serta harganya yang relatif lebih murah dibandingkan dengan katalis asam, untuk mendapatkan performa proses yang baik, penggunaan katalis basa dalam reaksi transesterifikasi memiliki beberapa persyaratan penting, diantaranya alkohol yang digunakan harus dalam keadaan anhidrous dengan kandungan air <1-5 % berat serta minyak yang digunakan harus memiliki kandungan asam lemak bebas < 5% (Loterio dkk 2005). 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.



Akibat reaksi samping ini, katalis basa harus terus ditambahkan karena sebagian katalis basa akan habis bereaksi membentuk produk samping berupa sabun. Kehadiran sabun dapat menyebabkan meningkatnya pembentukan gel dan viskositas pada produk biodiesel serta menjadi penghambat dalam pemisahan produk biodiesel dari campuran reaksi karena menyebabkan terjadinya pembentukan emulsi. Hal ini secara signifikan akan menurunkan keekonomisan proses pembuatan biodiesel dengan menggunakan katalis basa.

2.5 Abu Tandan Kosong Kelapa Sawit (ATKKS)

Abu tandan kosong kelapa sawit sering kali dianggap limbah yang tidak berguna oleh sebagian industri berbahan baku kelapa sawit. Oleh karena itu, bahan ini masih belum banyak dimanfaatkan dan dibuang begitu saja dan umumnya hanya digunakan sebagai pupuk dan pakan ternak. Abu Tandan Kosong kelapa sawit dapat menjadi produk yang bernilai ekonomis tinggi, yaitu sebagai katalis dalam pembuatan Biodiesel. (Dalimunte, 2016)

Abu tandan kosong kelapa sawit mengandung kalium tinggi (30-40% K_2O) yang bersifat hidrokopis dan alkalis. Pada umumnya, ATKKS terdiri dari bagian-bagian tanaman yang tidak bisa dimanfaatkan lagi seperti serat, pelepah, cangkang, dan inti. (Saputra dkk, 2012)

Pembuatan biodiesel umumnya dilakukan dengan menggunakan katalis basa homogen seperti NaOH dan KOH karena memiliki kemampuan katalisator yang lebih tinggi dibandingkan dengan katalis lainnya. Akan tetapi, penggunaan katalis ini memiliki kelemahan yaitu sulit dipisahkan dari campuran reaksi sehingga tidak dapat digunakan kembali dan pada akhirnya akan ikut terbuang sebagai limbah yang dapat mencemarkan lingkungan, untuk mengatasi hal ini pembuatan biodiesel dapat dilakukan dengan menggunakan katalis basa heterogen (Herry, 2013). Katalis heterogen seperti Abu tandan kosong kelapa sawit dapat dengan mudah dipisahkan dari campuran reaksi sehingga dapat digunakan kembali, mengurangi biaya pengadaan dan pengoperasian peralatan pemisahan yang mahal serta meminimalis persoalan limbah yang dapat berdampak negatif terhadap lingkungan. Penggunaan

katalis ATKKS dalam produksi biodiesel mampu menghasilkan yield <90% (Lim dkk 2019).

Katalis abu tandan kosong kelapa sawit (ATKKS). Berdasarkan jumlah kalium yang dapat terekstraksi maka dilakukan analisis AAS (*Atomie Abosorption Spectroscopy*) terhadap abu yang diperoleh, logam kalium merupakan komponen terbesar (29,8 % massa). Hal ini dibuktikan dengan uji alkalinitas terhadap ATKKS. Dengan sifat basa yang dimiliki kalium karbonat maka ATKKS mempunyai potensi untuk digunakan sebagai sumber katalis basa dalam pembuatan biodiesel (Pinto,2005).

2.6 Methanol

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 (Fangrui, 1999).

Salah satu bahan yang digunakan didalam proses transesterifikasi ialah metanol. Metanol disebut juga metil alkohol merupakan senyawa paling sederhana dari gugus alkohol. Rumus kimianya adalah CH_3OH . Metanol berwujud cairan yang tidak berwarna, dan mudah menguap. Metanol memiliki berat molekul 32,042, titik leleh -98°C dan titik didih 64°C . Pada umumnya metanol digunakan dalam proses transesterifikasi karena metanol harga yang lebih murah dan lebih mudah untuk dikonversi (Indah, 2011).

Tabel 2. .1 Sifat Fisika Kimia Methanol

Rumus Molekul	CH ₃ OH
Massa Molar	32.04 g/mol
Penampilan	Tidak berwarna
Densitas	0,7918g/cm ³ ,liquid
Titik Lebur	-97°C,-142,9°F (176K)
Titik didih	64,7°C,148,4°F(337,8)
Kelarutan dalam air	Mudah Bercampur
Keasaman (pKa)	~ 15.5
Viskositas	0.59Pa·s at 20 °C

Sumber : Othmer (1998)

2.7 Gliserol

Gliserol adalah produk samping produksi biodisel dari reaksi transesterifikasi dan merupakan senyawa alkohol dengan gugus hidroksil berjumlah tiga buah. Gliserol (1,2,3 propanetriol) 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, 2012).

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, 2012).

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

Table 3. Sifat Fisika-Kimia Gliserol

Berat Molekul	92,095 g/mol
Titik didih	290°C
Titik Leleh	18°C
Temperatur Kritis	451,85°C
Tekanan Kritis	65,82778 atm
Specific Gravity	(25°C) 1,262
Densitas	1,261 g/cm ³
Viskositas	1,5 Pa.s
Flash Point	160°C
Kenampakan	Cairan kuning pucat

Sumber : Prasetyo (2012)