



BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

II.1 Minyak Jelantah

Minyak jelantah diperoleh dari minyak nabati yang telah terpakai (minyak kedelai, jagung, bunga matahari, lemak rumah tangga, dan sebagainya), yang mengubah sifat fisik dan kimiawi. Dalam proses produksi biofuel, sebagian minyak jelantah ditransformasikan menjadi biodiesel (80%) dan gliserol (10%), sedangkan 10% sisanya dibuang. Sekitar 15 juta ton minyak goreng bekas dibuang setiap tahun di seluruh dunia. Produksi biodiesel dari minyak jelantah akan mengurangi pencemaran lingkungan, karena merupakan limbah dari tempat tinggal, restoran, dan industri dan juga tidak ada persaingan dengan pasar makanan. Inisiatif penggunaan minyak jelantah sebagai bahan bakar ditemukan di beberapa negara, termasuk Australia, Cina, Jerman, Italia, Portugal, Inggris Raya, Amerika Serikat, Austria, dan Spanyol. Biodiesel yang diproduksi dari minyak jelantah sekitar empat kali lebih murah daripada biodiesel diproduksi dari minyak sawit (Silva, 2018).

II.1.1 Sifat Fisika dan Kimia Minyak Jelantah

Minyak jelantah dapat menimbulkan masalah bagi lingkungan hidup jika dibuang secara langsung karena memiliki nilai COD tinggi. Pengolahan minyak goreng bekas untuk keperluan makanan dapat menimbulkan masalah kesehatan karena bersifat karsinogenik (menimbulkan penyakit kanker). Minyak jelantah memiliki karakteristik yang dapat dilihat pada Tabel II.1.



Tabel 1. Karakteristik minyak jelantah (Kheang,2006)

Parameter	Nilai
Massa jenis	0,8726 g/cm ³
FFA	1,43%
Viskositas (30 °C)	29,2 cSt
Bilangan peroksida	1,8 Meq/kg
Methyl laurate	0.75%
Methyl myristate	0,8%
Methyl palmitate	38,2%
Methyl linoleate	7,8%
Methyl stearate	5,6%
Methyl elaidat	47,5%

Minyak goreng bekas merupakan minyak yang berasal dari sisa minyak penggorengan bahan makanan. Minyak goreng bekas maupun minyak nabati yang baru tersusun atas gliserida yang mempunyai rantai karbon panjang, yaitu ester antara gliserol dengan asam karboksilat. Perbedaan minyak goreng bekas dengan minyak nabati yang baru terletak pada komposisi asam lemak jenuh dan tak jenuhnya. Minyak goreng bekas memiliki kandungan asam lemak jenuh lebih besar dari minyak nabati yang baru. Hal ini disebabkan pada proses penggorengan terjadi perubahan rantai tak jenuh menjadi rantai jenuh pada senyawa penyusunnya. Komposisi asam lemak tak jenuh minyak jelantah adalah 30% sedangkan asam lemak jenuh 70%. (Pratigto,2019)

II.2 Biodiesel

Biodiesel merupakan bioenergy yang mengandung fatty acid alkyl ester. Transesterifikasi merupakan reaksi yang paling umum digunakan untuk memproduksi biodiesel. Pada reaksi transesterifikasi, Trigliserida bereaksi dengan



Hasil Penelitian Kinetika Reaksi Transesterifikasi Biodiesel Dari Minyak Jelantah Menggunakan Katalis CaO Modifikasi

alcohol untuk memproduksi fatty acid monoalkyl ester dan gliserol. Biodiesel dapat diproduksi dari berbagai bahan, seperti minyak nabati, mikroorganisme, dan limbah. Saat ini, Biodiesel mendapatkan perhatian lebih karena tingkat polusi yang tinggi, penurunan Kesehatan, dan dampak lingkungan yang disebabkan oleh bahan bakar fosil. Biodiesel memiliki sifat biodegradable, tidak beracun, dan bahan bakar terbarukan yang lebih mudah terbakar jika dibandingkan dengan bahan bakar fossil.(Tabataei,2019).

II.2.1 Syarat mutu biodiesel:

Tabel 2. SNI Biodiesel

No	Parameter Uji	Satuan, min/maks	Persyaratan	Metode Uji Alternatif
1	Massa jenis pada 40°C	kg/m ³	850 -890	ASTM D 1298
2	Viskositas Kinematik pada 40°C	mm ² /s (cSt)	2,3 - 6,0	ASTM D 445
3	Angka setana	Min	51	ASTM D 613
4	Titik nyala (mangkok tertutup)	°C, min	100	ASTM D 93
5	Titik kabut	°C, maks	18	ASTM D 2500
6	Korosi lempeng tembaga (3 jam pada 50°C)		nomor 1	ASTM D 130
7	Residu karbon	%-massa, maks		ASTM D 4530
8	Air dan sedimen	%-vol, maks	0,05	ASTM D 2709
9	Temperatur distilasi 90%	°C, maks	360	ASTM D 1160
10	Abu tersulfatkan	%-massa, maks	0,02	ASTM D 874
11	Belerang	mg/kg, maks	100	ASTM D 5453
12	Fosfor	mg/kg, maks	10	AOCS Ca 12-55



Hasil Penelitian Kinetika Reaksi Transesterifikasi Biodiesel Dari Minyak Jelantah Menggunakan Katalis CaO Modifikasi

13	Angka asam	mg-KOH/g, maks	0,5	AOCS Cd 3d-63
14	Gliserol bebas	%-massa, maks	0,02	AOCS Ca 14-56
15	Gliserol total	%-massa, maks	0,24	AOCS Ca 14-56
16	Kadar ester metil	%-massa, min	96,5	
17	Angka iodium	%-massa(g- I2/100g), maks	115	AOCS Cd 1-25
18	Kadar monogliserida	%-massa, maks	0,8	ASTM D 6584

Sumber: SNI 7182:2015 syarat mutu biodiesel

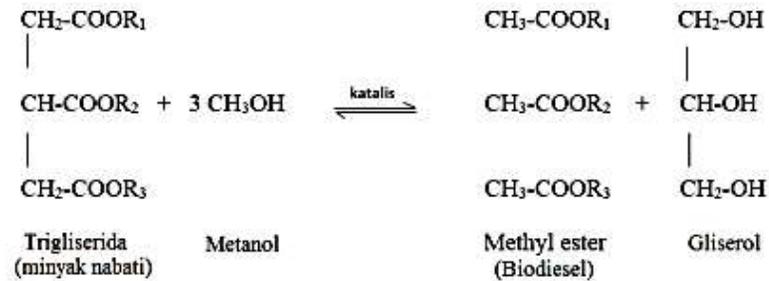
II.3 Transesterifikasi dan Esterifikasi

Trigliserida merupakan komponen utama penyusun minyak nabati. Trigliserida akan dipecah struktur rantainya menjadi asam lemak dan bereaksi dengan alkohol membentuk biodiesel dan gliserol. Jenis asam lemak ini akan berpengaruh pada sifat biodiesel yang dihasilkan dari reaksi transesterifikasi trigliserida (Silalahi, 2011). Transesterifikasi (disebut juga reaksi 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. Unsur alkohol yang digunakan dalam proses ini adalah metanol. Diantara alkohol-alkohol monohidrik yang menjadi kandidat sumber/pemasok gugus alkil, metanol paling umum digunakan karena harganya murah dan reaktifitasnya paling tinggi (sehingga reaksi disebut metanolisis). 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 NaOH karena katalis ini dapat mempercepat reaksi. Reaksi transesterifikasi trigliserida menjadi metil ester dapat dilihat pada gambar dibawah ini:

Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknik



Hasil Penelitian Kinetika Reaksi Transesterifikasi Biodiesel Dari Minyak Jelantah Menggunakan Katalis CaO Modifikasi



Gambar 1. Proses Transesterifikasi

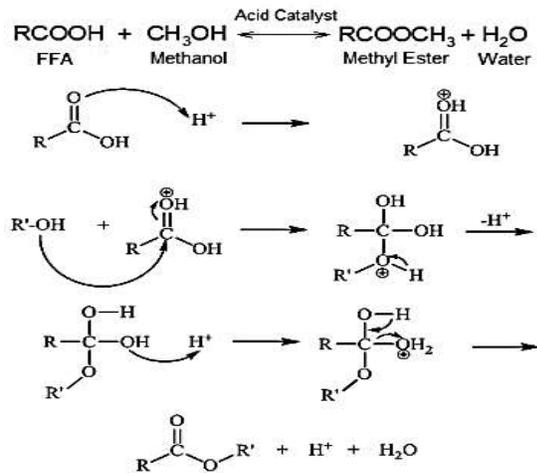
(Yozanna,2016)

Reaksi pembuatan biodiesel rentan terhadap terbentuknya sabun (saponifikasi) sebagai akibat adanya air dalam reaksi terutama dengan katalis basa. Terbentuknya sabun tidak diharapkan karena akan mengurangi jumlah biodiesel yang terbentuk. Terbentuknya sabun juga akan menjadikan kendala pada pengolahan selanjutnya seperti pencucian biodiesel dan pemisahan gliserol. Hal ini disebabkan oleh kandungan asam lemak bebas yang masih tinggi dan bereaksi dengan katalis basa yang akan membentuk sabun(Silalahi,2011). Kandungan asam lemak bebas (FFA) yang tinggi itu membutuhkan proses esterifikasi. Reaksi esterifikasi antara asam karboksilat dan alkohol. Itu diproduksi metil ester dan air seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2. Minyak Jelantah memiliki kandungan asam lemak bebas > 1%, sehingga limbah minyak goreng perlu dilalui proses esterifikasi terlebih dahulu untuk menurunkan kandungan asam lemak bebas.



Hasil Penelitian

Kinetika Reaksi Transesterifikasi Biodiesel Dari Minyak Jelantah Menggunakan Katalis CaO Modifikasi



Gambar Error! Use the Home tab to apply 0 to the text that you want to appear here.2. Proses Esterifikasi

(Agustian,2018)

II.4 Katalis CaO Modifikasi

Katalis padat untuk reaksi transesterifikasi lebih ramah lingkungan, lebih mudah dilakukan pemisahan dari sisa pengolahan biodiesel, dan dapat digunakan kembali sehingga dapat menekan biaya produksi biodiesel. Katalis yang sering digunakan untuk reaksi transesterifikasi adalah CaO karena harganya murah, mudah didapat, dan tidak terlalu beracun. (Lee dkk., 2009). CaO super basa memiliki aktivitas yang lebih tinggi dibandingkan dengan CaO. Modifikasi katalis CaO super basa dilakukan dengan cara kalsinasi CaCO_3 kemudian CaO yang didapat dimasukkan ke dalam larutan ammonium karbonat dan dilakukan pengadukan lalu disaring. Padatan yang dihasilkan dikalsinasi kembali dan dimasukkan desikator untuk mencegah terjadinya kontak antara permukaan katalis dengan uap air yang mengakibatkan menurunnya kekuatan basa katalis. (Fanny,2012)



II.5. Landasan Teori

II.5.1 Prinsip Proses Pembuatan Biodiesel

Pada umumnya biodiesel dibuat dengan menggunakan 2 jenis reaksi yaitu reaksi esterifikasi dan reaksi transesterifikasi. Kedua reaksi tersebut memiliki karakteristik tersendiri. Penggabungan reaksi esterifikasi-transesterifikasi bertujuan untuk meningkatkan rendemen biodiesel yang di hasilkan. Esterifikasi adalah tahap konversi dari asam lemak bebas menjadi ester. Esterifikasi mereaksikan asam lemak dengan alkohol. Esterifikasi umumnya dilakukan untuk membuat biodiesel dari minyak berkadar FFA tinggi (berangka asam >5 mg-KOH/g). Pada tahap ini, asam lemak bebas akan dikonversikan menjadi metil ester. Proses esterifikasi adalah reaksi reversibel dimana asam lemak bebas (free fatty acid/FFA) dikonversi menjadi alkil ester melalui katalis asam (HCl atau umumnya H₂SO₄).

Perbedaan antara esterifikasi dan transesterifikasi yaitu pada esterifikasi terjadi konversi asam lemak bebas menjadi ester dan pada transesterifikasi terjadi konversi trigliserida menjadi ester. Transesterifikasi dikatalisis oleh asam atau basa, sedangkan esterifikasi hanya dikatalisis oleh asam. Dalam reaksi transesterifikasi, seringkali terjadi reaksi penyabunan yang tidak diinginkan. Hal tersebut disebabkan oleh tingginya kadar asam lemak bebas dan juga kadar air yang tinggi pada minyak jelantah. Katalis basa digunakan pada bahan baku yang mengandung kurang dari 0.5% berat asam lemak untuk menghindari pembentukan sabun(Efendi,2018). Sebelum dilakukan reaksi transesterifikasi, minyak tersebut harus di pretreatment terlebih dahulu. Setelah reaksi transesterifikasi selesai, maka akan didapatkan 2 produk yaitu biodiesel (metil ester) dan gliserol. Gliserol berada dibawah biodiesel karena gliserol memiliki massa jenis lebih besar daripada biodiesel(Gerpen, 2004).

II.5.2 Mekanisme Reaksi Pembuatan Biodiesel

- Mekanisme Reaksi



Hasil Penelitian Kinetika Reaksi Transesterifikasi Biodiesel Dari Minyak Jelantah Menggunakan Katalis CaO Modifikasi

Reaksi transesterifikasi merupakan reaksi antara lemak atau minyak nabati dengan alkohol untuk membentuk ester dan gliserol. Reaksi transesterifikasi merupakan reaksi reversible sehingga digunakan alkohol berlebih untuk menggeser kesetimbangan kearah produk. Transesterifikasi juga menggunakan katalis dalam reaksinya. Tanpa adanya katalis, konversi yang dihasilkan maksimum namun reaksi berjalan dengan lambat. Penggunaan katalis pada reaksi ini yaitu untuk meningkatkan laju reaksi dan jumlah yield produk(Silalahi,2011).

Pada penelitian ini unsur alkohol yang digunakan adalah metanol. Diantara alkohol-alkohol monohidrik yang menjadi kandidat sumber/pemasok gugus alkil, metanol paling umum digunakan karena harganya murah dan reaktifitasnya paling tinggi (sehingga reaksi disebut metanolisis). Perbandingan rasio molar trigliserida dengan methanol sebesar 1:6. Reaksi antara trigliserida dengan methanol mengikuti persamaan seperti pada gambar 1.

- Reaksi Orde Satu Semu

Hukum laju reaksi transesterifikasi untuk reaksi maju dapat dinyatakan oleh persamaan

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} = k C_A C_B \dots\dots\dots(1)$$

Keterangan :

[C_A] = konsentrasi trigliserida

[C_B] = konsentrasi metanol

k = konstanta kesetimbangan.

Reaksi keseluruhan ini mengikuti hukum laju reaksi orde dua. Tetapi karena rasio molar metanol yang tinggi terhadap minyak, perubahan konsentrasi metanol dapat dianggap sebagai konstan selama reaksi. Dengan cara mengambil metanol secara berlebihan, konsentrasinya tidak mengubah urutan



reaksi dan berperilaku sebagai reaksi orde pertama. Oleh karena itu, reaksi mematuhi pseudo-orde pertama

Akhirnya, ekspresi dapat ditulis sebagai berikut:

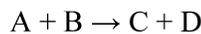
$$\ln \frac{M-X_A}{M(1-X_A)} = (C_{B0} - C_{A0})k \dots\dots\dots(2)$$

II.5.2.1 Model Kinetika Reaksi

Reaksi antara trigliserida dengan methanol merupakan reaksi transesterifikasi.

Reaksi antara trigliserida dengan methanol mengikuti persamaan seperti pada gambar 1.

II.5.2.2 Penentuan Orde Reaksi



Keterangan:

- A: Trigliserida
- B: Metanol
- C: Metil Ester
- D: Gliserol

1. Reaksi Orde Nol

Suatu reaksi disebut reaksi orde nol terhadap suatu pereaksi jika laju reaksinya tidak dipengaruhi oleh konsentrasi pereaksi tersebut dan dapat ditulis:

$$-r_A = -\frac{dCA}{dt} = k \dots\dots\dots(8)$$

Di mana k adalah konstanta laju reaksi orde nol. Persamaan (8) diintegalkan menjadi:

$$-r_A = -\frac{dCA}{dt} = k$$

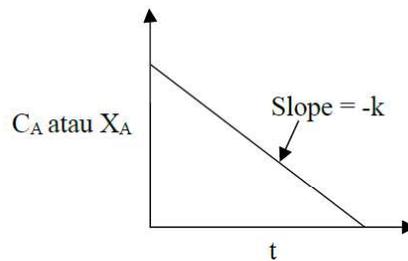
$$-\int_{CA0}^{CA} dCA = k \int_0^t dt \dots\dots\dots(9)$$



$$C_{A0} - C_A = kt \rightarrow C_A = -kt + C_{A0} \dots \dots \dots (10)$$

$$y = ax + b$$

Persamaan di atas merupakan persamaan garis lurus $y = ax + b$, dimana y merupakan C_A , ax merupakan $-kt$, dan b merupakan C_{A0} . Jika C_A diplotkan terhadap t akan memberikan persamaan garis lurus dengan kemiringan garis $-k$ sebagai slope dan C_A sebagai intersept.



Gambar 3. Reaksi Orde Nol

2. Reaksi Orde Satu

Pada reaksi orde satu, laju reaksi sebanding dengan konsentrasi reaktan, dan dapat ditulis sebagai berikut :

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A \dots \dots \dots (11)$$

Persamaan (11) diintegrasikan sehingga menjadi:

$$\begin{aligned} -\frac{dC_A}{C_A} &= k \cdot dt \\ -\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} &= k \int_0^t dt \\ -\ln \frac{C_A}{C_{A0}} &= k t \dots \dots \dots (12) \end{aligned}$$

Persamaan konversi:

$$X_A = 1 - \frac{C_A}{C_{A0}} \dots \dots \dots (13)$$

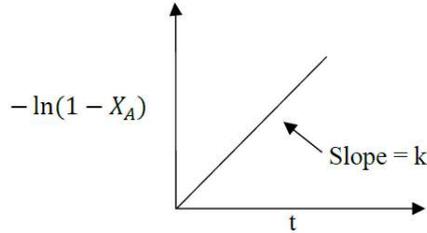
$$C_A = C_{A0} (1 - X_A) \dots \dots \dots (14)$$



Substitusi persamaan 14 ke persamaan 12 sehingga didapatkan persamaan:

$$-\ln \frac{C_{A0}}{C_A} (1 - X_A) = kt \dots \dots \dots (15)$$

$$-\ln(1 - X_A) = kt \dots \dots \dots (16)$$



Gambar 4. Reaksi Orde Satu

3. Reaksi Orde Dua

Pada reaksi orde dua, laju reaksi berbanding langsung dengan kuadrat konsentrasi dari satu reaktan atau dengan hasil kali konsentrasi yang meningkat sampai pangkat satu atau dua dari reaktan-reaktan tersebut.

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} = k C_A C_B \dots \dots \dots (17)$$

Persamaan konversi

$$X_A = 1 - \frac{C_A}{C_{A0}} \dots \dots \dots (18)$$

$$dX_A = -\frac{dC_A}{C_{A0}} \dots \dots \dots (19)$$

Persamaan (17) dapat ditulis dalam X_A dan C_A ditulis dalam persamaan (14) menjadi:

$$-r_A = C_{A0} \frac{dX_A}{dt} = k(C_{A0} - C_{A0}X_A)(C_{B0} - C_{A0}X_A) \dots \dots \dots (20)$$

$$M = \frac{C_{B0}}{C_{A0}}$$

$$-r_A = C_{A0} \frac{dX_A}{dt} = kC_{A0}^2(1 - X_A)(M - X_A) \dots \dots \dots (21)$$

$$\int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(1-X_A)(M-X_A)} = C_{A0} k \int_0^t dt \dots \dots \dots (22)$$

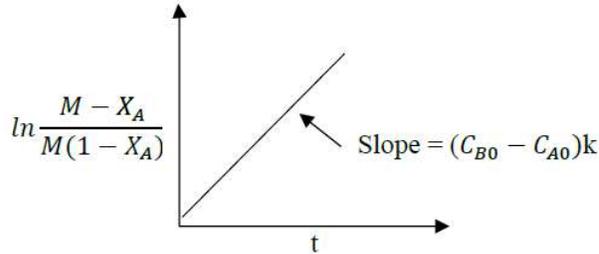


Hasil akhir setelah diintegalkan adalah:

$$\ln \frac{1-X_B}{1-X_A} = \ln \frac{M-X_A}{M(1-X_A)} = \ln \frac{C_B C_{A0}}{C_{B0} C_A} = \ln \frac{C_B}{M C_A} = C_{A0} (M - 1)kt = (C_{B0} - C_{A0})k \dots \dots (23)$$

Hasil akhir didapatkan sebagai berikut:

$$\ln \frac{M-X_A}{M(1-X_A)} = (C_{B0} - C_{A0})k \dots \dots \dots (24)$$



Gambar 5. Reaksi Orde Dua

(Levenspiel,1999)

II.6 Faktor-faktor yang mempengaruhi dalam Pembuatan Biodiesel

Terdapat factor-faktor yang mempengaruhi dalam Pembuatan Biodiesel antara lain :

1. Kandungan Asam Lemak Bebas dan kandungan air
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 akan bereaksi dengan katalis, sehingga jumlah katalis menjadi berkurang. Katalis harus terhindar dari kontak dengan udara agar tidak mengalami reaksi dengan uap air dan karbondioksida.
2. Perbandingan Molar Alkohol dengan Bahan Mentah
Semakin banyak jumlah alkohol yang digunakan semakin bertambah konversi yang diperoleh
4. Temperatur
Temperatur mempunyai peranan yang penting pada kualitas produk. Umumnya batasan temperatur yang digunakan dalam proses adalah 50°C-65°C. Jika temperatur lebih besar dari titik didih metanol akan lebih cepat menguap



Hasil Penelitian

Kinetika Reaksi Transesterifikasi Biodiesel Dari Minyak Jelantah Menggunakan Katalis CaO Modifikasi

sedangkan temperatur dibawah 50°C menyebabkan viskositas biodiesel yang tinggi.

5. Waktu Reaksi

Waktu reaksi mempengaruhi konsentrasi dari methyl ester, konsentrasi biasanya meningkat setelah 5-60 menit sedangkan konsentrasi dari minyak nabati dan gliserol sedikit menurun. Katalis digunakan untuk menyempurnakan reaksi dalam waktu yang singkat misalnya 30 menit pada suhu rendah 50°C . Jika konsentrasi katalis tinggi maka akan kehilangan minyak secara berlebih sebagai pembentuk sabun dan methyl ester. (Risnoyatiningsih, 2010)

6. Homogenisasi

Reaksi (pencampuran) Homogenisasi campuran dalam reaksi mempengaruhi efektifitas reaksi karena tumbukan akan terjadi yang pada akhirnya akan mempengaruhi laju reaksi, konstanta reaksi, energi aktivasi dan lama reaksi. Transesterifikasi tidak akan berlangsung baik bila campuran bahan tidak dihomogenisasi terutama selama tahap awal proses. Pengadukan yang kuat 34 (vigorous stirring) merupakan salah satu metode homogenisasi yang cukup berhasil untuk proses yang dilakukan secara batch dan kontinyu

7. Katalis

Katalis dalam proses produksi biodiesel merupakan suatu bahan yang berfungsi untuk mempercepat reaksi dengan jalan menurunkan energi aktivasi (activation energy, E_a). Proses produksi akan berlangsung sangat lambat dan membutuhkan suhu dan tekanan yang tinggi tanpa menggunakan katalis. Jika minyak mempunyai nilai FFA $< 0,5\%$ maka bisa langsung diproses dengan transesterifikasi dengan katalis basa, bila kandungan FFA $> 5\%$ maka proses harus dilakukan dengan Es-trans (esterifikasi-transesterifikasi). Katalis asam digunakan dalam rangka mensintesis minyak yang mempunyai nilai FFA tinggi. Katalis asam dilakukan dalam rangka mensintesis minyak yang mempunyai nilai FFA tinggi. Katalis asam seperti asam sulfat, asam phospat, asam klorida cocok untuk reaksi yang mempunyai bilangan asam lemak bebas tinggi. Reaksi transesterifikasi menggunakan katalis basa dipengaruhi beberapa

Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknik



Hasil Penelitian Kinetika Reaksi Transesterifikasi Biodiesel Dari Minyak Jelantah Menggunakan Katalis CaO Modifikasi

faktor yaitu internal dan eksternal. Faktor internal yaitu kualitas bahan baku minyak itu sendiri seperti kadar air serta asam lemak bebas yang sangat mempengaruhi reaksi. Faktor eksternal yaitu rasio mol antara alcohol dan minyak, jenis katalis, waktu reaksi, suhu, dan parameterparameter lainnya pasca transesterifikasi. (Wahyuni,2015)

II.7 Hipotesa

Kinetika Reaksi dari minyak jelantah menggunakan katalis CaO modifikasi dengan proses transesterifikasi dengan dipengaruhi oleh waktu dan konsentrasi dan reaksi pembentukan mengikuti orde satu semu.