

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Minyak Sawit Mentah/*Crude Palm Oil* (CPO)

CPO umumnya berwarna merah tua, mengandung karoten tinggi, berbau tajam, dan mengandung *gum* sehingga perlu pemurnian untuk meningkatkan kualitasnya. CPO kualitas rendah ditandai dengan kandungan asam lemak yang tinggi lebih dari 5%. Ketersediaan sawit kualitas rendah cukup banyak, yaitu 7-10% dari sebuah pabrik CPO. Berdasarkan tingkat kematangannya sawit kualitas rendah diklasifikasikan menjadi beberapa jenis yaitu buah muda, kurang matang, lewat matang, busuk, dan abnormal. Pengolahan minyak dari buah sawit muda dan abnormal menghasilkan *yield* CPO yang rendah sedangkan pengolahan minyak dari sawit lewat matang dan busuk akan menghasilkan minyak yang berkadar asam lemak bebas $> 5\%$ (Arifin, 2009).

Proses penyulingan biasanya menggunakan adsorben zeolit alam. CPO yang memiliki kadar ALB yang tinggi tidak termasuk kedalam jenis minyak yang akan dikonsumsi karena perlu dilakukan pemurnian lebih lanjut supaya bilangan asam tidak lebih dari 5%. Mutu ini disyaratkan para pembeli untuk mendapatkan efisiensi yang tinggi pada pengolahan lebih lanjut dari CPO seperti minyak goreng (Santoso, *et al.*, 2019).

2.2 Katalis

Purnami, *et al.* (2015) menyebutkan bahwa katalisis merupakan proses modifikasi laju reaksi kimia, biasanya berupa percepatan reaksi dengan penambahan zat yang tidak dikonsumsi selama reaksi. Faktor-faktor yang berpengaruh pada laju reaksi antara lain: luas permukaan sentuh, temperatur, katalis, molaritas, dan konsentrasi. Dalam reaksi, katalis umumnya masuk ke dalam kombinasi kimia dengan reaktan tetapi akhirnya diregenerasi, sehingga jumlah katalis tetap. Katalis diklasifikasikan berdasarkan sifat fisik maupun kimianya. Secara umum terdapat dua jenis katalis, yaitu katalis homogen dan katalis heterogen. Katalis dapat berupa gas, cairan, atau padatan. Dalam katalisis

homogen, katalis didispersikan secara molekuler dalam fasa yang sama (biasanya berupa gas atau cair) seperti reaktan. Dalam katalisis heterogen berupa padatan, dan reaktan adalah gas atau cairan (Taylor, 2018).

Salah satu contoh sederhana untuk katalis heterogen yaitu bahwa katalis menyediakan suatu permukaan dimana pereaksi-pereaksi (atau substrat) untuk sementara terjerap. Ikatan dalam substrat menjadi lemah sehingga memadai untuk membentuk produk baru. Ikatan antara produk dan katalis lebih lemah sehingga akhirnya terlepas. Pembuatan biodiesel dapat dilakukan menggunakan katalis homogen dan heterogen. Katalis homogen memiliki beberapa kelemahan yaitu tidak dapat diregenerasi dan sulit dipisahkan dari produk serta menghasilkan produk samping berupa sabun. Katalis heterogen memiliki beberapa kelebihan daripada katalis homogen dalam penggunaannya pada pembuatan biodiesel. Perbedaan antara katalis homogen dan heterogen dapat dilihat pada tabel 2.1 (Wiswanathan, 2007).

Tabel 2.1 Perbedaan Katalis Homogen dan Katalis Heterogen

Faktor	Katalis homogen	Katalis heterogen
1. Kecepatan reaksi	Cepat dan kemampuan mengkonversi tinggi	Kemampuan mengkonversi sedang
2. Setelah perlakuan	Katalis tidak dapat diperoleh kembali	Katalis bisa diperoleh kembali
3. Kehadiran air	Kehadiran air sensitif	Kehadiran air tidak sensitif
4. Penggunaan kembali katalis	Tidak mungkin	Mungkin
5. Biaya	Relatif mahal	Berpotensi murah

2.3 Logam Sn (Stannum)

Senyawa berbasis timah (Sn) adalah salah satu senyawa yang berpotensi untuk dikembangkan sebagai katalis heterogen dalam produksi biodiesel. Beberapa penelitian telah menggunakan logam Sn dikarenakan memiliki keasaman Lewis lebih besar dibandingkan dengan logam transisi, dalam urutan sebagai berikut $\text{Sn}^{2+} \gg \text{Zn}^{2+} > \text{Pb}^{2+} \sim \text{Hg}^{2+}$ (Casas, *et al.*, 2013).

2.4 Red mud

Red mud mengandung senyawa-senyawa yang penting dalam proses katalitik seperti oksida besi yang dapat digunakan sebagai prekursor logam Fe. *Red mud* diketahui memiliki kadar Al_2O_3 yang tinggi yakni sekitar 25-30% tergantung pada sumber bauksit dan jenis pengolahannya (Ramadhani dan Dian, 2018). Komponen utama dari *red mud* adalah Fe_2O_3 dengan kisaran kadarnya sebesar 20-45%, Al_2O_3 10-22%, SiO_2 5-30%, TiO_2 4-20%, CaO 0-14% dan Na_2O 2-8%.. Oleh karena kandungan besi yang banyak, maka menyebabkan *red mud* berwarna merah (Kisnawati dan Suprpto, 2016).

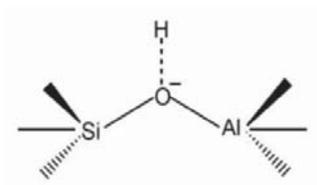
Hoang, *et al.* (2000) melaporkan bahwa *red mud* dapat digunakan sebagai katalis untuk hidrogenasi dan oksidasi karbon. *Red mud* juga telah dipelajari sebagai pendukung katalis dalam oksidasi basah material organik pada limbah air industri. Cakici, *et al.*(2004) melaporkan bahwa *red mud* dapat digunakan sebagai katalis pada konversi minyak bekas dan plastik bekas menjadi bahan bakar.

Tabel 2.2 Pemanfaatan *Red mud* sebagai katalis

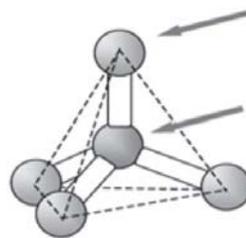
Pemanfaatan	Referensi
<i>Red mud</i> sebagai katalis dalam proses produksi biodiesel	Liu, <i>et al.</i> , 2017
Modifikasi katalis <i>red mud</i> dalam produksi biodiesel	Wahyudi, <i>et al.</i> , 2017
<i>Red mud</i> terkarbonasi sebagai katalis dalam proses <i>cracking</i> hidrokarbon	Pulford, <i>et al.</i> , 2012

2.5 Zeolit

Zeolit merupakan material anorganik berupa kristal alumino-silikat terhidrat berpori yang tersusun atas tetrahedral $[\text{SiO}_4]^{4-}$ dan $[\text{AlO}_4]^{5-}$ (Rios, *et al.*, 2009). Zeolit memiliki porositas yang beragam, luas permukaan yang tinggi, dan stabilitas termal yang baik sehingga dapat digunakan secara luas dalam berbagai bidang, seperti katalis, pemisahan, dan pertukaran ion (Wang, *et al.*, 2010). Berikut adalah komponen-komponen dalam struktur zeolit.



Gambar 2.1 Struktur kimia zeolit (Haag, *et al.*, 1984)



Gambar 2.2 Unit bangunan primer dari struktur zeolit (Georgiev, *et al.*, 2009)

Zeolit alam pada umumnya memiliki stabilitas termal yang tidak terlalu tinggi, ukuran pori tidak seragam dan aktivitas katalitik rendah sehingga perlu dilakukan aktivasi (Kartika dan Widyaningsing, 2012). Proses aktivasi juga dapat meningkatkan luas permukaan zeolit, sehingga kontak antar reaktan semakin besar. Selain itu aktivasi menggunakan perlakuan kimia dapat mengontrol aktivitas keasaman maupun selektivitas katalis (Firdaus, *et al.*, 2013).

Modifikasi dilakukan dengan cara mendispersikan komponen aktif pada pengembangan zeolit (Triyono, 1994). Banyak cara yang dapat digunakan untuk mendispersikan logam aktif ke dalam pengembangan. Cara yang paling umum adalah impregnasi, yaitu dengan memasukkan katalis logam ke dalam rongga-rongga pengembangan, pertukaran ion, kopresipitasi, dan deposisi (Anderson, 1981).

2.6 Metil ester

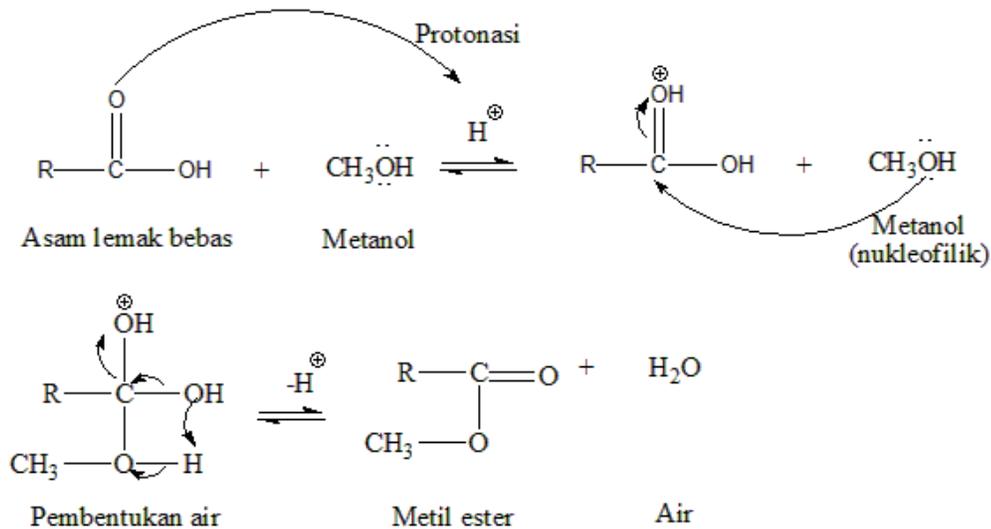
Biodiesel merupakan salah satu jenis bahan bakar diesel alternatif yang ramah lingkungan, dapat diperbaharui dan dimanfaatkan sebagai bahan pengganti solar diesel. Umumnya pembuatan biodiesel dihasilkan melalui reaksi esterifikasi dan transesterifikasi dengan menggunakan katalis kimia dan biologi (Nenobahan, *et al.*, 2020). Bahan bakar ini terbuat dari minyak tumbuh-tumbuhan atau lemak hewan. Biodiesel terdiri dari mono-alkil ester yang berasal dari rantai panjang asam lemak yang sumbernya berasal dari tumbuhan (Akbar, 2011).

Minyak nabati yang digunakan untuk membuat biodiesel umumnya tersusun atas 10 jenis asam lemak dengan panjang rantai karbon antara 12 hingga 22. Lebih dari 90% diantaranya merupakan rantai karbon panjang antara 16 hingga 18

dengan struktur hidrokarbon oksigenat jenuh maupun tak jenuh (Ferdinand, *et al.*, 2010 dan Alleman, *et al.*, 2016).

2.7 Sintesis Metil Ester

Proses pembuatan biodiesel yang disebut reaksi esterifikasi asam lemak atau reaksi transesterifikasi trigliserida dengan alkohol dengan bantuan katalis, reaksi tersebut akan menghasilkan metil ester atau etil ester asam lemak dan gliserol (Syamsidar, 2013). Kualitas biodiesel ditentukan oleh waktu reaksi dan jenis katalis, dan bahan baku. Hamid (2011) melaporkan, reaksi esterifikasi melibatkan reaksi dari ALB dengan alkohol (biasanya alkohol dengan berat molekul rendah, seperti MeOH, EtOH, n-PrOH, atau n-BuOH) untuk menghasilkan alkil ester (biodiesel) dan air. Katalis basa atau asam dapat digunakan dalam reaksi. Lebih umumnya, katalis asam seperti asam sulfurit digunakan untuk melakukan reaksi esterifikasi dalam kondisi normal. Mekanisme reaksi esterifikasi adalah sebagai berikut.



Gambar 2.3 Reaksi esterifikasi dari ALB dengan metanol

Gambar 2.3 memperlihatkan bahwa reaksi esterifikasi antara asam karboksilat dan alkohol dengan asam akan menghasilkan ester dan air yang berkesetimbangan. Hal ini menyatakan bahwa reaksi berjalan bolak-balik (*reversible*). Meskipun reaksi berlangsung *reversible*, reaksi dapat digeser ke arah produk dengan cara penambahan alkohol atau asam berlebih. Cara lain yaitu

dengan memisahkan ester dan air yang terbentuk sehingga reaksi berjalan ke arah produk (Hart, *et al.*, 2003).

Produksi biodiesel dari trigliserida normalnya berlangsung secara transesterifikasi menggunakan katalis basa (NaOH, KOH, dan logam metoksida) menghasilkan efisiensi yang tinggi (Arzamendi, *et al.*, 2007). Transesterifikasi atau biasa disebut alkoholisis merupakan reaksi dari suatu lemak atau minyak dengan suatu alkohol untuk membentuk ester dan gliserol dengan menggunakan suatu katalis (Astar, *et al.*, 2017). Reaksi transesterifikasi, kebiasaan permukaan katalis dapat meningkatkan aktivitas katalis sehingga yield yang dihasilkan akan semakin tinggi (Yoesepa, 2012

Temperatur dan waktu reaksi transesterifikasi juga telah diselidiki pengaruhnya. Knothe, *et al.* (2003) mengatakan bahwa pada temperatur 32°C transesterifikasi minyak dengan metanol berjalan 99% sempurna setelah bereaksi selama 4 jam apabila menggunakan katalis basa (NaOH atau NaOMe), sedangkan pada temperatur 60°C dengan perbandingan molar alkohol dan minyak 6:1 reaksi berjalan 99% sempurna hanya dalam waktu 1 jam. Lamanya reaksi yang diperlukan bergantung pada perbandingan molar pereaksi, jenis katalis dan temperatur reaksi. Beberapa kondisi yang mempengaruhi proses transesterifikasi menurut Hikmah (2015):

- 1) Pengaruh air dan asam lemak bebas minyak. Minyak nabati harus memiliki angka asam kurang dari 1, semua bahan yang digunakan bebas dari air, dan tidak kontak dengan udara.
- 2) Pengaruh perbandingan molar alkohol dengan bahan mentah : Menurut stoikiometri, untuk setiap 1mol trigliserida diperlukan jumlah alkohol sebanyak 3 mol agar menghasilkan 3 mol alkil ester dan 1mol gliserol.
- 3) Pengaruh jenis alkohol:metanol dapat menghasilkan senyawa ester yang lebih tinggi dibandingkan etanol dan butanol.
- 4) Pengaruh jenis katalis:katalis basa lebih efektif untuk mempercepat katalis dibandingkan katalis asam.
- 5) Pengaruh temperatur:reaksi transesterifikasi dapat dilakukan pada temperatur 30-65°C dengan titik didih metanol sekitar 65°C.