

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Minyak Limbah Ampas Tahu

Kedelai adalah salah satu tanaman polong-polongan yang menjadi bahan dasar makan seperti kecap, tahu dan tempe, tauco, taoji, susu kedelai, dan tauge (Isa, 2011). Beberapa produk pangan berbahan dasar kedelai yang dibuat dengan proses fermentasi seperti kecap, tempe, produk-produk yang dibuat dari ekstrak cair seperti susu kedelai, tahu dan keju kedelai.

Proses pengolahan kacang kedelai menjadi tahu akan menghasilkan limbah tahu baik limbah padatan maupun cairan. Limbah merupakan hasil samping pengolahan tahu yang tidak dibutuhkan lagi. Limbah dari hasil perendaman, pencuncian kacang kedelai hingga perasan bubur kedelai tergolong limbah cair tahu, sedangkan limbah padatan tahu adalah limbah kulit ari kacang kedelai dan sisa perasan bubur kedelai yang memiliki kadar viskositas tinggi sehingga mudah mengendap dan menjadi padatan.

Umumnya, limbah padatan ampas tahu terbentuk dari sisa perasan bubur kedelai dan memiliki warna putih serta mencapai 25-35 % dari produk yang dihasilkan. Limbah ampas tahu yang dihasilkan, memiliki kandungan anorganik berupa kalsium, dan posfor sedangkan kandungan organik berupa lemak dan protein (Buchori dkk, 2012). Kandungan organik dalam limbah ampas tahu, lemak dapat diektrak untuk memperoleh minyak ampas tahu.

Tabel II.1 Karakteristik kimia ampas tahu

Karakteristik kimia (%)	Ampas tahu basah	Ampas tahu kering
Air	89,88	5,74
Protein	1,3	10,80
Lemak	2,2	14,49
Abu	0,32	9,02
Karbohidrat	6,33	59,95

Sumber: Sulistiani, 2004

Lemak dan minyak pada umumnya tidak larut dalam pelarut air tetapi dapat larut dalam pelarut organik seperti dietil eter ($C_2H_5OC_2H_5$), kloroform ($CHCl_3$), benzena (C_6H_6), n-heksana (C_6H_{14}). Pemilihan bahan pelarut adalah sangat penting, karena hal ini dapat berpengaruh terhadap kadar maupun kualitas minyak yang diperoleh. Salah satu faktor yang perlu diperhatikan dalam pemilihan pelarut yang sesuai untuk ekstraksi adalah derajat atau tingkat kepolarannya terhadap ekstrak minyak. Buchori dkk (2012) mengekstraksi minyak dari limbah ampas tahu dengan solven benzena, n-heksan, dan toluene selama 4 jam. Hasil ekstraksi diperoleh kadar ekstrak paling banyak dengan solven benzena karena memiliki momen dipol yang sama dengan minyak kedelai yaitu 0 Dipol (D).



a, Ampas tahu kering



b. Ampas tahu basah

Gambar II.1 Ampas tahu kering dan ampas tahu basah

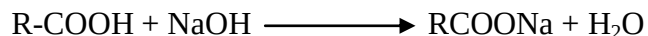
Penelitian pemanfaatan limbah ampas tahu juga telah dilakukan oleh beberapa peneliti seperti Wirawan dkk (2017) menyatakan pemanfaatan limbah ampas tahu sebagai produk yang memiliki nilai ekonomi besar belum optimal. Sejauh ini, limbah ampas tahu hanya digunakan sebagai pakan ternak, pembuatan tempe gembus, sementara untuk pembuatan nungget ampas, lumpia dan kerupuk belum banyak digemari masyarakat karna masih diperlukan pelatihan, pendampingan dan beberapa fasilitas pengolahan untuk kebutuhan produksi.

2.2 Katalis dalam Pembuatan Biodiesel

Katalis adalah suatu zat yang mempercepat suatu laju reaksi kimia dengan menurunkan energi aktivasi, namun zat tersebut tidak habis bereaksi. Dalam suatu reaksi kimia, katalis tidak ikut bereaksi secara tetap sehingga dianggap tidak ikut bereaksi. Katalis yang digunakan dalam pembuatan biodiesel dapat berupa katalis asam maupun basa. Penggunaan katalis asam baru berjalan normal pada suhu sekitar 100 °C, sedangkan katalis basa dapat berjalan normal pada suhu kamar (Santoso dkk, 2013).

2.2.1 Katalis Basa

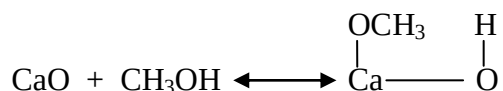
Katalis basa terbagi lagi menjadi katalis basa homogen dan katalis basa heterogen. Katalis yang memiliki wujud yang sama dengan reaktannya disebut katalis homogen. Dalam reaksi kimia, katalis homogen berfungsi sebagai zat perantara (fasilitator). Beberapa jenis katalis homogen yang telah digunakan dalam proses produksi biodiesel, antara lain: NaOH, KOH, ZA, ZA kering, Z-KOH, dan Z-KOH kering terjadi reaksi dibawah ini:



Proses katalis basa homogen lebih unggul dari katalis basa heterogen karena dapat digunakan pada temperatur dan tekanan operasi yang relatif rendah serta memiliki kemampuan katalisator yang tinggi. Akan tetapi, katalis basa homogen juga memiliki kelemahan seperti dalam hal pemisahan yang kompleks, pemurnian produk, dan selektivitasnya yang bergantung pada kandungan asam lemak bebas (ALB) bahan baku, sehingga dibutuhkan tenaga kerja dan air yang banyak untuk netralisasi, proses pemisahan produk biodiesel, dan pemisahan katalis yang memicu masalah ekonomi dan lingkungan.

Katalis heterogen merupakan alternatif yang baik untuk penggantian katalis basa homogen. Wahyudin dkk (2018) bahwa penggunaan katalis heterogen memiliki kelebihan seperti menghasilkan produk ester asam lemak yang tidak memerlukan pencucian, *yield* yang diperoleh pada umumnya tinggi, dan katalis dapat digunakan kembali.

Katalis heterogen seperti CaO adalah katalis yang memiliki wujud berbeda dengan wujud reaktannya. Reaksi yang melibatkan katalis heterogen, umumnya terjadi pada permukaan katalis heterogen. Zat-zat yang tergolong dalam katalis basa heterogen yang telah dikembangkan adalah katalis oksida logam seperti magnesium metoksida, kalsium oksida, kalsium alkoksida, dan barium hidroksida (Wahyudin dkk, 2018).



Gambar II.2 Reaksi katalis heterogen CaO dengan metanol

2.2.2 Katalis Asam

Alternatif lain yang dapat digunakan untuk pembuatan biodiesel adalah dengan menggunakan katalis asam. Selain dapat mengkatalisis reaksi transesterifikasi minyak tumbuhan menjadi biodiesel, katalis asam juga dapat mengkatalisis reaksi esterifikasi asam lemak bebas yang terkandung di dalam minyak menjadi biodiesel mengikuti reaksi berikut ini:



Katalis asam umumnya digunakan dalam proses *pretreatment* terhadap bahan baku minyak tumbuhan yang memiliki kandungan asam lemak bebas yang tinggi namun sangat jarang digunakan dalam proses utama pembuatan biodiesel. Katalis asam homogen seperti asam sulfat, bersifat sangat korosif, sulit dipisahkan dari produk dan dapat ikut terbuang dalam pencucian sehingga tidak dapat digunakan kembali sekaligus dapat menyebabkan terjadinya pencemaran lingkungan. Katalis asam heterogen seperti Nafion, meskipun tidak sekorosif katalis asam homogen dan dapat dipisahkan untuk digunakan kembali, cenderung sangat mahal dan memiliki kemampuan katalisis yang jauh lebih rendah dibandingkan dengan katalis basa.

2.3 Katalis CaO Berbahan Dasar Cangkang Telur Ayam

Dewasa ini, Wahyudin dkk (2018) mengungkapkan bahwa terdapat tiga sumber penyuplai katalis heterogen CaO yang telah diuji coba untuk memproduksi biodiesel dari beragam bahan seperti abu tanaman organik (untuk mendapatkan K_2CO_3), cangkang hewan, batu kapur murni (pemijaran CaCO_3) maupun hasil

pengolahan limbah (zeolit alam dan alumina). Cangkang telur ayam merupakan salah satu bahan yang mudah ditemukan dan dapat digunakan sebagai alternatif penyuplai katalis basa heterogen CaO, hasil dekomposisi termal CaCO_3 bersuhu tinggi. Komposisi kimia cangkang telur ayam yaitu 94 % CaCO_3 , 1 % MgCO_3 , 1 % $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, dan 4 % untuk bahan-bahan organik (Santoso dkk, 2013).

Tujuan dari proses kalsinasi cangkang telur ayam adalah untuk menghilangkan kandungan air, senyawa organik, serta karbon dioksida yang terdapat di dalam cangkang telur. Kandungan air dan senyawa organik dapat dihilangkan pada temperatur di bawah 600 °C, sedangkan untuk menghilangkan karbon dioksida dibutuhkan temperatur kalsinasi sekitar 700-800 °C. Oleh karena itu, untuk memperoleh katalis CaO yang baik dari kulit telur ayam, digunakan temperatur kalsinasi di atas 800 °C.

Penelitian penggunaan katalis basa heterogen CaO dalam produksi biodiesel telah dilakukan oleh beberapa peneliti. Awaluddin dkk (2009) melaporkan proses produksi biodiesel dari minyak kelapa sawit mentah (CPO) dengan katalis CaCO_3 yang dipijarkan. Proses pembuatan dilakukan secara bertahap, dimulai dengan esterifikasi minyak dengan katalis H_2SO_4 kemudian dilanjutkan dengan transesterifikasi dengan katalis CaO (CaCO_3 yang dipijarkan). Reaksi dilakukan dengan perbandingan minyak terhadap metanol 1:9 dengan temperatur 70 °C dan waktu reaksi 1,5 jam. Penggunaan katalis CaCO_3 yang dipijarkan pada suhu 900 °C adalah 1,5 % memberikan konversi terbaik 74,60 %. Santoso dkk (2013) juga melaporkan produksi biodiesel dari minyak goreng dengan bantuan katalis CaO yang

diperoleh dari dekomposisi termal kulit telur. Reaksi dilakukan dengan perbandingan minyak goreng terhadap metanol adalah 1:9, suhu reaksi 65 °C, kecepatan pengadukan 600 rpm dan waktu reaksi 2 jam. Penggunaan katalis CaO hasil dekomposisi termal kulit telur pada suhu 1000 °C selama 2 jam adalah 3 %, memberikan konversi terbaik di atas 90 %. Putri dkk (2015) juga memproduksi biodiesel dari sawit *off-grade* dengan katalis CaO berbahan dasar kulit telur. Reaksi pembuatan dilakukan melalui dua tahap yaitu esterifikasi dan transesterifikasi. Reaksi transesterifikasi dilakukan dengan perbandingan minyak dan metanol adalah 1:11, dengan temperatur 70 °C, waktu reaksi 2 jam dan katalis CaO (kulit telur yang dipijarkan) dibuat pada suhu 900 °C selama 2 jam, digunakan sebanyak 2 %. Hasil konversi maksimal mencapai 87,41 %. Wendi dkk (2015) juga telah memproduksi biodiesel dari limbah lemak sapi dengan katalis CaO hasil kalsinasi kulit telur ayam. Reaksi dilakukan dengan perbandingan minyak terhadap metanol adalah 1:9 dengan temperatur 55 °C, waktu reaksi 1,5 jam, dan katalis 3 % b/b. Katalis CaO hasil kalsinasi kulit telur ayam pada suhu 900 °C selama 2 jam, memberikan hasil konversi terbaik sebesar 83,43 %.

II.4 Furnace

Furnace atau tungku adalah sebuah peralatan yang digunakan untuk melelehkan logam untuk pembuatan bagian mesin (*casting*) atau untuk memanaskan bahan serta mengubah bentuknya (misalnya *rolling*/penggulungan, penempaan) atau merubah sifat-sifatnya (perlakuan panas).

Furnace diklasifikasikan menjadi 4 bagian besar yaitu pengklasifikasian berdasarkan sumber penghasil panas, berdasarkan modus pengisian tungku, berdasarkan modus pemanfaatan kembali limbah panas dan *furnace* yang dibuat berdasarkan beragam modus seperti modus perpindahan panas, cara pengisian dan modus pemanfaatan panas. Berdasarkan sumber penghasil panas pada *furnace*, diklasifikasikan lagi menjadi 2 yaitu jenis pembakaran (menggunakan bahan bakar) dan jenis listrik. *Furnace* jenis pembakaran bergantung pada jenis bahan bakar yang digunakan seperti bahan bakar minyak, batu bara, atau gas. Klasifikasi *furnace* yang didasarkan pada modus pengisian tungku, diklasifikasikan lagi menjadi *furnace* jenis *intermittent* atau *batch* atau *furnace* berkala dan *furnace* terus menerus. Klasifikasi *furnace*, berdasarkan modus pemanfaatan kembali limbah panas sebagai *furnace recuperative* dan *regenerative*.

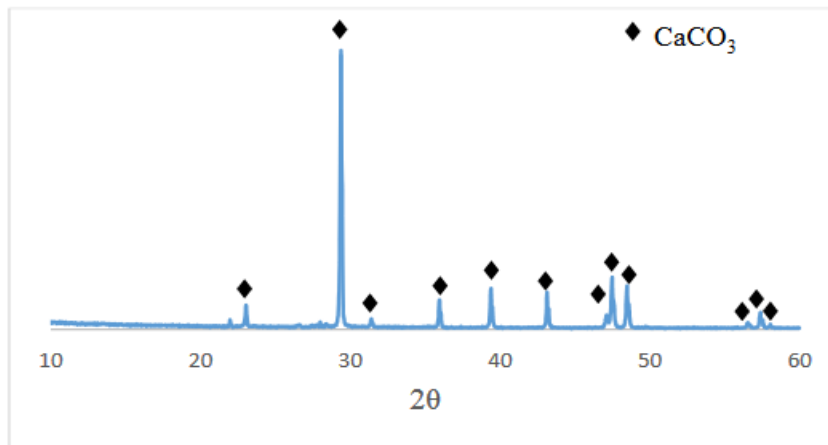
Prinsip kerja dari *furnace* listrik adalah memanaskan bahan sampel dengan memasukkan dalam ruang pemanas. Panas pada termokopel berasal dari filament yang diberi tegangan sehingga akan menimbulkan panas. Filament yang biasa digunakan terbuat dari nikel karena memiliki titik leleh tinggi. Panas akan merambat secara radiasi menuju sampel. Beberapa *furnace* memiliki kontrol waktu yang dimanfaatkan untuk mengubah suhu pemanasan secara otomatis. Dinding bagian dalam *furnace* didesain tahan terhadap suhu tinggi dengan menggunakan bahan alumina dan dilengkapi dengan sensor suhu berupa termokopel.

II.5 X-Ray Diffraction (XRD)

XRD merupakan salah satu metode karakteristik material yang paling tua dan paling sering digunakan hingga sekarang. XRD digunakan untuk menentukan senyawa yang terkandung dalam suatu material dengan memanfaatkan interaksi antara sinar-x dengan materi yang tersusun dalam sebuah sistem kristal (Setiabudi dkk, 2012). Kristal adalah susunan atom-atom atau kumpulan atom yang teratur dan berulang dalam ruang tiga dimensi.

Analisa XRD merupakan contoh analisa yang digunakan untuk mengidentifikasi keberadaan suatu senyawa dengan mengamati pola pembiasan cahaya sebagai akibat dari berkas cahaya yang dibiaskan oleh material yang memiliki susunan atom pada kisi kristalnya. Menurut Setiabudi dkk (2012) prinsip kerja XRD adalah setiap senyawa membentuk bidang tertentu dengan adanya susunan atom-atom. Jika sebuah bidang memiliki bentuk yang tertentu, maka partikel cahaya (foton) yang datang dengan sudut tertentu hanya akan menghasilkan pola pantulan maupun pembiasan yang khas. Dengan kata lain, tidak mungkin foton yang datang dengan sudut tertentu pada sebuah bidang dengan bentuk tertentu akan menghasilkan pola pantulan ataupun pembiasan yang bermacam-macam.

Analisa kemurnian CaO dapat dilakukan dengan instrumen XRD. Pola difraktogram yang dihasilkan dari analisis XRD suatu senyawa murni akan menunjukkan pola yang khas untuk senyawa tersebut. Pola yang khas tersebut akan ditunjukkan dengan puncak-puncak yang terbentuk pada sudut 2θ yang khas dengan intensitas tertentu.



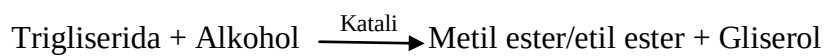
Gambar II.3 Contoh hasil difraktogram XRD serbuk cangkang ale-ale
(Sumber : Hariyati dkk, 2019)

2.6 Biodiesel

Biodiesel merupakan istilah yang digunakan untuk bahan bakar berbasis mono-alkil ester yang terbuat dari bahan terbarukan dan merupakan reaksi antara minyak nabati atau lemak hewani/tumbuhan, dengan alkohol rantai pendek (metanol/etanol) dengan bantuan katalis asam atau basa. Pemanfaatan biodiesel sebagai bahan bakar alternatif terbarukan karena memiliki kemiripan sifat dengan disel konvensional sehingga tidak memerlukan modifikasi atau penggantian komponen-komponen mesin untuk menggunakannya (Widyastuti,2007).

Biodiesel terbentuk dari bahan-bahan yang dapat diperbaharui seperti tumbuhan yang mengandung asam lemak, antara lain: kelapa sawit (*crude palm oil/CPO*), jarak pagar (*crude jatropha oil/CJO*), kelapa (*crude coconut oil/CCO*), sirsak, srikaya, kapuk, dan kacang kedelai dll, dibuat melalui reaksi antara senyawa ester dengan alkohol sehingga menghasilkan senyawa ester baru (biodiesel) dan

gliserida (Panggabean, 2011). Biodiesel selain dapat dibuat dari bahan terbarukan, biodiesel juga memiliki keunggulan sebagai bahan bakar ramah lingkungan, mengurangi emisi gas hidrokarbon yang berdampak pada penurunan pemanasan global hingga 78%, memiliki bilangan asap (*smoke number*) yang rendah, dan dapat terurai (*bioderadable*). Reaksi pembentukan biodiesel:



Informasi pengembangan produksi biodiesel dari bahan alternatif terbarukan terus dicari untuk mengatasi kekurangan bahan bakar hidrokarbon (petroleum) yang semakin menipis. Biodiesel dari bahan ampas tahu juga telah dikaji sebagai upaya mengatasi kelangkaan energi sekaligus mengurangi pencemaran lingkungan akibat pembuangan limbah ampas tahu. Limbah ampas tahu oleh Buchori dkk (2012), dianggap memiliki potensi untuk dijadikan sebagai bahan baku produksi biodiesel.

Arita dkk., (2008) menyatakan biodiesel umumnya dibuat dari ester asam lemak dengan rantai karbon antara C₆-C₂₂. Komponen asam lemak yang paling banyak ditemukan dalam minyak limbah ampas tahu kering adalah asam linoleat yaitu 14,29 % (Sulistiani, 2004) dan memiliki rantai karbon 18 (C₁₈) atau rumus: C₁₈H₃₃COOCH₃ (Arita dkk., 2008). Oleh karena itu, minyak ampas tahu memiliki peluang untuk dijadikan sebagai bahan baku produksi biodiesel.

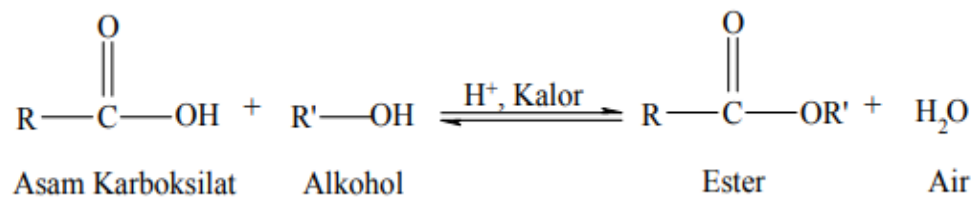
2.7 Proses Produksi Biodiesel

Terdapat 5 komponen asam lemak yang sering dijumpai yaitu Asam stearat dan asam palmitat yang tergolong jenis asam lemak jenuh, sedangkan asam oleat,

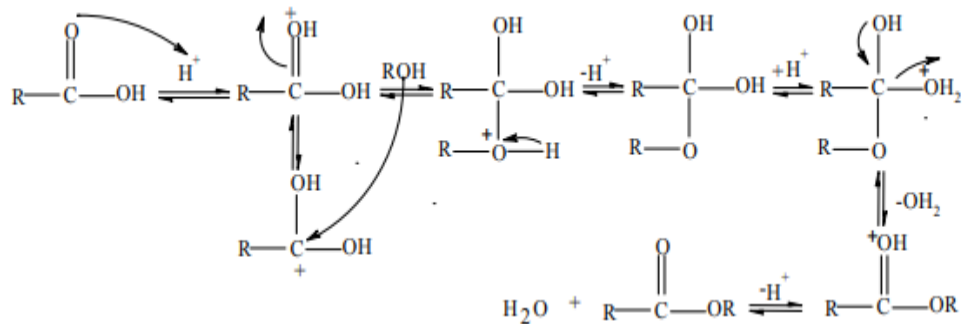
asam linoleat, dan asam linolenat termasuk asam lemak tak jenuh, di mana akan terhidrolisis menjadi FFA bila terlepas dari trigliseridanya. Oleh karena kandungan FFA dalam suatu minyak nabati sangat berpengaruh dalam produksi biodiesel dan dapat menentukan pemilihan tahapan proses produksi biodiesel. Apabila kandungan FFA dalam minyak nabati > 0,5 % maka dilakukan proses esterifikasi dengan katalis asam sebelum proses transesterifikasi. Sebaliknya, apabila kadar FFA dalam minyak nabati <0,5 % maka minyak nabati diolah menjadi biodiesel dengan transesterifikasi dengan katalis basa maupun asam tanpa proses esterifikasi.

2.7.1 Reaksi Esterifikasi

Reaksi esterifikasi adalah suatu reaksi antara asam karboksilat dan alkohol (metanol) membentuk ester. Turunan asam karboksilat membentuk ester asam karboksilat yang mengandung gugus $-\text{CO}_2 \text{ R}$, dengan R dapat berupa alkil maupun aril (Arita dkk, 2008) dan dikatalisi oleh asam kuat. Tujuan reaksi esterifikasi adalah untuk mengonversi FFA menjadi metil ester yang terkandung dalam trigliserida. Reaksi esterifikasi yang terjadi adalah:



Gambar II.4 Reaksi esterifikasi asam karboksilat dengan alkohol

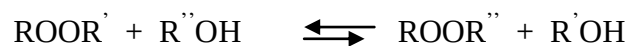


Gambar II.5 Mekanisme reaksi esterifikasi asam karboksilat dengan alkohol

Buchori dkk (2012) merekomendasikan bahwa untuk pengoptimalan konversi biodiesel dari minyak ampas tahu dibutuhkan proses esterifikasi terlebih dahulu untuk menurunkan kadar FFA minyak ampas tahu.

2.7.2 Reaksi Transesterifikasi

Reaksi transesterifikasi secara umum merupakan reaksi alkohol (metanol) dengan trigliserida menghasilkan metil ester (biodiesel) dan gliserol dengan bantuan katalis basa maupun asam. Transesterifikasi merupakan reaksi *reversible* yang terjadi pada temperatur ruang, dan berjalan lambat atau bahkan tidak sama sekali. Oleh karena itu, dibutuhkan energi panas dan katalis baik asam maupun basa untuk mempercepat laju reaksi (Wahyudin dkk., 2018). Untuk mendorong reaksi bergerak ke kanan, dapat dilakukan dengan menggunakan alkohol berlebih. Reaksi transesterifikasi ditampilkan oleh persamaan berikut ini:



Lee dkk dalam Wendi (2015) menyatakan mekanisme reaksi transesterifikasi dengan katalis basa terjadi melalui empat tahap. Pertama adalah reaksi katalis basa dengan alkohol menghasilkan alkoksida dan katalis terprotonasi. Kedua, serangan

nukleofilik dari alkoksida pada gugus karbonil trigliserida yang menghasilkan senyawa antara berbentuk tetrahedral. Ketiga, melibatkan pembentukan ester alkil dan anion digliserida yang sesuai. Tahapan terakhir melibatkan deprotonasi katalis, sehingga terjadi regenerasi kembali spesies aktif katalis. Katalis yang telah digunakan dapat bereaksi dengan molekul kedua alkohol, kemudian memulai siklus katalitik lainnya. Digliserida dan monogliserida diubah oleh mekanisme yang sama menjadi campuran alkil ester dan gliserol.

2.8 Karakteristik Biodiesel

2.8.1 Asam Lemak Bebas (*Free Fatty Acid*)

Asam lemak merupakan salah satu komponen utama penyusun lemak, yang tersusun atas rantai hidrokarbon dengan mengikat gugus hidroksil (COOH) dan gugus metal (CH_3). Perbedaan ikatan gugus yang dimiliki asam lemak menyebabkan asam lemak bersifat polar, dan memiliki tingkat kelarutan yang berbeda. Kelarutan asam lemak dalam air meningkat bila jumlah atom karbon penyusun asam lemak tersebut rendah. Sebaliknya jumlah atom karbon banyak maka asam lemak memiliki tingkat kelarutan dalam air sangat besar (Mamuaja, C.F., 2017).

FFA umumnya timbul akibat reaksi hidrolisis lemak dengan menghasilkan FFA dan gliseril. Reaksi hidrolisis lemak, dipicu oleh proses pemanasan lemak. Pemanasan dengan suhu tinggi, menyebabkan pecahnya ikatan gliserin sehingga menghidrolisis 2 molekul air dan membentuk senyawa akrolein yang bersifat volatil dan serta mudah membentuk asap (Mamuaja, C.F., 2017).

Kadar FFA dinyatakan dalam % asam lemak yang dianggap dominan pada sampel produk yang sedang dianalisis. Kadar FFA yang dibutuhkan untuk produksi biodiesel adalah 0,5 %. Apabila kadar FFA yang telah diukur melebihi 0,5 %, maka proses produksi biodiesel dilakukan dengan 2 tahap reaksi yaitu esterifikasi dan transesterifikasi. Rumus penentuan kadar FFA adalah:

$$\% \text{ FFA} = \frac{d \times M \times \text{BML} \times 100}{g \times 1000}$$

Keterangan: d : Volume NaOH (mL)

N : Normalitas NaOH

BML : Berat molekul asam linoleat (gr/mol)

g : Berat sampel (gram)

2.8.2 Kadar Air

Kualitas biodiesel ditentukan oleh kemurnian senyawa metil ester. Beberapa kontaminan yang terdapat dalam metil ester dapat menyebabkan permasalahan seperti timbulnya kerak pada mesin dan penyumbatan pada saluran injeksi.

Kadar air adalah jumlah (%) bahan yang menguap pada pemanasan dengan suhu dan waktu tertentu. Pengukuran kadar air dapat dilakukan dengan rumus:

$$\text{Kadar air (\%)} = \frac{B2-B1}{B0} \times 100 \%$$

Keterangan:

B0 = Berat sampel dan berat cawan (gram)

B1 = Berat sampel dan cawan setelah diovenkan (gram)

B2 = Berat sampel dan cawan sebelum diovenkan (gram)