

BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Methyl Ester (Biodiesel)

Mesin diesel merupakan salah satu mesin pembangkit tenaga yang banyak digunakan saat ini, baik untuk transportasi, industri maupun untuk pembangkit tenaga listrik. Saat ini bahan bakar yang digunakan sebagian besar adalah solar, yang berasal dari minyak bumi. Kebutuhan energi di Indonesia sangat besar sedangkan cadangan minyak bumi terbatas, sehingga lama-lama makin menipis dan akan habis. Sehingga perlu ditemukan bahan bakar alternatif lain untuk mesin diesel.

Salah satu sumber yang bisa dijadikan sebagai bahan bakar alternatif mesin diesel adalah minyak tumbuhan yang diolah menjadi *methyl ester*, *methyl ester* yang digunakan sebagai bahan bakar mesin diesel biasa disebut *biodiesel*. Biodiesel merupakan material yang ramah lingkungan karena bersifat *renewable*, *biodegradable* dan diketahui dapat mengurangi emisi gas buang. Di Indonesia minyak tumbuhan yang potensial untuk diolah menjadi bahan bakar alternatif mesin diesel adalah minyak kelapa sawit. Namun karena minyak sawit juga banyak dibutuhkan untuk pangan, membuat harganya menjadi tinggi, tidak kompetitif dan ketersediaannya tidak terjamin. Untuk itu perlu diupayakan bahan baku lain sebagai pendamping minyak sawit, terutama minyak nabati non pangan seperti *jatropha* dan *castor*. Dengan *blending* sawit-*jatropha*-*castor* diharapkan akan memperbaiki sifat kimia fisik biodiesel seperti sifat aliran pada suhu rendah (*cold flow properties*)^[8].

2.1.1 Bahan Baku Methyl Ester

Biodiesel dapat diproduksi dari berbagai minyak nabati dan lemak hewan. Diantaranya minyak sawit, kelapa, jagung, kedelai, *jatropha*, *castor*, nyamlung, kisemir dll. Berikut ini akan dipaparkan 3 bahan baku yang digunakan pada penelitian ini meliputi minyak sawit bekas (jelantah), minyak *jatropha* dan minyak *castor*.

a. **Biodiesel Minyak Jelantah**

Minyak goreng bekas (minyak jelantah) merupakan limbah yang berasal dari rumah tangga, terutama dari restoran dan industri pangan. Minyak jelantah mengandung beberapa senyawa yang berbahaya bagi kesehatan manusia yang dihasilkan selama proses pemanasan (penggorengan) dalam jangka waktu tertentu antara lain : polimer, aldehid, asam lemak bebas, dan senyawa aromatik. Untuk menghindari pemakaian kembali minyak jelantah yang dapat merusak kesehatan dan pencemaran lingkungan apabila dibuang (ditimbun) dalam tanah. Maka perlu diupayakan proses daur ulang minyak jelantah menjadi produk yang bermanfaat seperti biodiesel. Hal itu dapat dilakukan dengan proses transesterifikasi menggunakan methanol berlebih dan dengan katalis NaOH pada kondisi operasi tertentu ^[24].

a. **Minyak Jarak Pagar (*Jatropha*)**

Jarak pagar (*Jatropha curcas L, Euphorbiaceae*) merupakan tumbuhan semak berkayu yang banyak ditemukan di daerah tropik. Tumbuhan ini dikenal sangat tahan kekeringan dan mudah diperbanyak dengan stek. Tanaman ini mendapat perhatian sebagai sumber bahan bakar hayati untuk mesin diesel karena kandungan minyaknya tinggi dan tidak berkompetisi untuk pemanfaatan lain. Biji (dengan cangkang) jarak pagar mengandung 20-40% minyak nabati, namun bagian inti biji (biji tanpa cangkang) dapat mengandung 45-60% minyak kasar. Berdasarkan analisis terhadap komposisi asam lemak dari jarak pagar, diketahui bahwa asam lemak yang dominan adalah asam oleat, asam linoleat, asam stearat, dan asam palmitat. Pemanfaatan minyak jarak pagar (*Jatropha curcas L*) sebagai bahan bakar alternatif ideal untuk mengurangi tekanan permintaan bahan bakar minyak dan penghematan penggunaan cadangan devisa ^[12].

b. **Minyak Jarak *Castor***

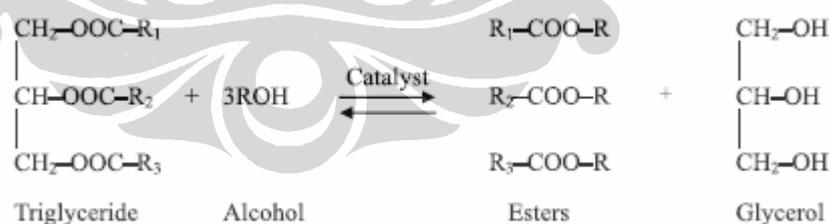
Jarak *castor* (*Ricinus communis*) adalah tumbuhan liar dan biasa terdapat di hutan, tanah kosong, di daerah pantai, namun sering juga dikembangbiakkan dalam perkebunan. Tumbuhan ini merupakan species tanaman dari *Euphorbiaceae* dan tergolong ke dalam genus *Ricinus*, subtribe *Ricininae*. Jarak

castor merupakan satu-satunya tumbuhan yang bijinya kaya akan suatu asam lemak hidroksi, yaitu asam ricinoleat. Kehadiran asam lemak ini membuat minyak biji jarak *castor* memiliki kekentalan yang stabil pada suhu tinggi sehingga minyak jarak *castor* dipakai sebagai campuran pelumas^[13].

Keunikan dari asam lemak ricinoleat adalah mengandung ikatan rangkap yang mengakibatkan sifat mudah mengalir pada suhu rendah. Hal ini merupakan kelebihan minyak jarak *castor* dibandingkan minyak sawit atau minyak jarak pagar yang mempunyai titik tuang yang terlalu tinggi sehingga bila dibuat biodiesel tidak dapat menjadi bahan bakar untuk daerah beriklim subtropik (temperature rendah). Selain itu gugus hidroksil bebas yang hadir pada asam lemak ricinoleat dapat berinteraksi dengan permukaan logam yang bersifat polar, sehingga memberikan sifat pelumasan yang baik^[7].

2.1.2 Proses Pembuatan *Methyl Ester* (Biodiesel)

Methyl ester (biodiesel) dapat dibuat dengan proses transesterifikasi minyak nabati dengan methanol atau proses esterifikasi langsung asam lemak hasil hidrolisis minyak nabati dengan methanol. Pemilihan proses berdasarkan kandungan FFA (*Free Fatty Acid*) pada bahan baku. Bila FFA < 5% maka proses yang digunakan adalah transesterifikasi. Dan bila FFA > 5% maka perlu dilakukan pre-esterifikasi dengan menggunakan katalis asam.



Gambar 2.1 Proses Transesterifikasi^[5]

2.1.3. Karakteristik Sifat Kimia Fisika Bahan Bakar Mesin Diesel & Biodiesel

Bahan bakar mesin diesel mempunyai beberapa sifat fisika kimia diantaranya adalah sebagai berikut :

- Bilangan setana (*cetane number*), menunjukkan kemampuan penyalaan bahan bakar.
- Viskositas, menunjukkan kemampuan mengalir bahan bakar.
- Kalor jenis, menunjukkan energi yang terkandung dalam bahan bakar
- Densitas, menunjukkan berat jenis bahan bakar.
- *Waxing tendency*, menunjukkan mudah-tidaknya terbentuknya tumpukan *wax* pada bahan bakar karena pengaruh temperatur yang rendah.
- Kadar sulfur, menunjukkan kandungan sulfur dalam bahan bakar.
- Titik nyala (*Flash Point*), adalah temperatur terendah dimana uap bahan bakar akan menyala apabila dilewatkan nyala api.

2.1.3.1. Bilangan Setana

Salah satu sifat bahan bakar mesin diesel adalah bilangan setana, dimana bilangan setana ini menunjukkan kualitas penyalaan bahan bakar mesin diesel. Bilangan setana diskalakan dari 0 s/d 100, harga 0 ditetapkan untuk α -*methylnaphthalene* ($C_{10}H_7CH_3$, suatu komponen *naphthenic* dengan kualitas penyalaan sendiri yang jelek), dan harga 100 untuk *n-cetane* ($C_{16}H_{34}$, suatu alkana rantai lurus dengan kualitas penyalaan sendiri yang bagus). Saat ini *heptamethylnonane* digunakan sebagai skala bawah dengan bilangan setana 15, dimana *heptamethyl nonane* adalah *multiple branch alkane*. Secara lebih detail bilangan setana didefinisikan sebagai % *n-cetana* + 0,15% *heptamethyl nonane* yang terkandung dalam campuran bahan bakar referensi yang mempunyai kualitas penyalaan yang sama dengan bahan bakar yang sedang diuji. Bahan bakar yang mempunyai bilangan setana rendah akan memiliki *ignition delay* yang panjang.

Ignition delay merupakan parameter penting, karena bila terlalu lama maka bahan bakar yang ada dalam silinder akan terlalu banyak sehingga akan terbakar secara simultan, menghasilkan pembakaran yang kasar, hal ini biasanya disebut *diesel knock*. Dengan *delay* yang pendek penyalaan terjadi pada beberapa titik dan nyala api berurutan menyebar secara progresif melalui campuran bahan bakar-udara. Bila bilangan setana terlalu tinggi dapat menyebabkan penyalaan terjadi sebelum pencampuran udara dan bahan bakar memadai, sehingga emisi akan meningkat.

2.1.3.2. Viskositas

Viskositas menunjukkan kemampuan bahan bakar untuk mengalir, viskositas ditentukan dengan mengukur waktu yang dibutuhkan sejumlah bahan bakar untuk mengalir karena pengaruh gravitasi melalui pipa kapiler dengan diameter tertentu pada temperatur tertentu. Semakin kecil viskositas semakin bagus atomisasinya di ruang bakar, sehingga menghasilkan pembakaran yang lebih sempurna. Besaran viskositas kinematik adalah Stoke (cm^2/sec)

2.1.3.3. Kalor Jenis

Kalor jenis bahan bakar menunjukkan kandungan energi yang ada dalam bahan bakar. Untuk bahan bakar dengan komposisi yang tidak diketahui dengan tepat, entalpi reaktan tidak dapat ditentukan dari entalpi pembentukan jenis reaktan, sehingga kalor jenisnya diukur secara langsung. Alat yang digunakan adalah *bomb calorimeter*.

$$HHV = LHV - \frac{m_{H_2O}}{m_{fuel}} h_{fg}$$

2.1.3.4. Densitas

Densitas merupakan parameter penting karena berhubungan dengan kalor jenis (*energy content*) bahan bakar. Karena sistem injeksi mengatur suplai bahan bakar berdasar volume maka semakin tinggi densitas bahan bakar akan menghasilkan daya yang lebih besar. Akan tetapi pada daya maksimal, bahan bakar berdensitas tinggi selain menghasilkan daya yang lebih tinggi juga menghasilkan asap yang lebih banyak.

2.1.3.5. Kecenderungan Timbulnya Tumpukan Wax

Bahan bakar mesin diesel mempunyai kecenderungan untuk timbulnya tumpukan *wax* yang kemudian akan menyebabkan penggumpalan bahan bakar (gel), hal ini bisa mengakibatkan penyumbatan pada saringan bahan bakar, saluran bahan bakar dan injektor. Beberapa ukuran kecenderungan bahan bakar untuk menghasilkan endapan *wax* antara lain adalah *cloud point*, yang didefinisikan

sebagai temperatur dimana *wax* keluar dari larutan, pertama-tama akan kelihatan bila bahan bakar didinginkan. Properties bahan bakar yang lain adalah *pour point*, yaitu temperatur dimana kuantitas *wax* dalam bahan bakar akan memulai terjadinya penggumpalan.

2.1.3.6 Kadar Sulfur

Bahan bakar yang berasal dari minyak bumi mengandung sulfur, dimana kandungan sulfur akan mengakibatkan adanya partikulat pada gas buang. Sedangkan biodiesel tidak mengandung sulfur sehingga kadar partikulat dalam gas buangnya lebih rendah.

2.1.3.7. Flash Point

Biodiesel mempunyai titik nyala (*flash point*) yang lebih tinggi daripada bahan bakar yang berasal dari minyak bumi. Sehingga biodiesel lebih aman disimpan daripada bahan bakar yang berasal dari minyak bumi.

Tabel 2.1 di bawah ini akan menampilkan spesifikasi minyak solar (High Speed Diesel) yang dikeluarkan oleh Pertamina. Spesifikasi tersebut juga harus dipenuhi bahan bakar diesel lain termasuk biodiesel agar dapat beroperasi dengan baik pada mesin.

Tabel 2.1. Karakteristik Solar ^[21]

Parameter Kualitas	Solar
Density (g/cm ³)	0,8520 – 0,8750
Viscosity at 40 °C (cSt)	1,6 – 5,8
Pour Point (°C)	< 18
Flash Point (°C)	> 66
Cetane Number	> 48
Water Content, (%-vol)	< 0,5
Sulfur Content (%-wt)	< 0,5
CCR (%-wt)	< 0,1
Calori Content (MJ/kg)	43

Karakteristik bahan bakar biodiesel yang digunakan sebagai pengganti solar harus memenuhi standar mutu biodiesel Indonesia. Standar Nasional Indonesia untuk biodiesel ditunjukkan pada tabel berikut :

Tabel 2.2. Standar Biodiesel Indonesia ^[2]

No	Parameter	Unit	Value	Method
1	Viscosity at 40°C	cSt	2,3 – 6	ASTM D - 445
2	Density at 15 °C	gr/cm ³	0,85 – 0,90	IP – 365
3	Flash Point	°C	> 100	IP – 404
4	Cloud Point	°C	< 18	ASTM D - 2500
5	Pour Point	°C	-	ASTM D - 97
6	Water Content	% wt	< 0,05	ASTM D - 2709
7	Free Glycerol	% wt	< 0,02	ASTM D - 6584
8	Total Glycerol	% wt	< 0,24	ASTM D – 6584
9	Total Acid Number	mg KOH/gr	< 0,8	ASTM D – 664
10	Ester Content	% wt	> 96,5	Perhitungan

Berikut adalah properties dari methyl ester sawit (MES), *jatropha* dan *castor* sebagai komponen biodiesel campuran.

Tabel 2.3 Properties Biodiesel, Komponen Penyusun Campuran dan Standar Kualitas SNI ^[8]

Properties	SNI 2006	ME-Sawit	ME-Jatropha	ME-Castor
Viskositas 40°C, cSt	2,3-6,0	4,50	4,40	13,75
Bilangan Setana	Min 51	59-70	57	42,3
Stabilitas Oksidasi, hrs	Min 6	13,37	3,3	0,67
Titik Pengkabutan, °C	Max. 18	16	4	-11,3
HFFR Lubrisitas 60°C, µm	-	217	-	-
Asam Lemak Tak Jenuh, %	-	56,6	78,9	>95%

Karakteristik (sifat kimia fisika) biodiesel sangat menentukan unjuk kerja dari mesin diesel. Karakteristik biodiesel yang dominan dalam unjuk kerja mesin baik dalam jangka pendek (power/torsi, konsumsi bahan bakar, emisi) maupun jangka panjang (ketahanan mesin) adalah viskositas, bilangan setana dan stabilitas oksidasi. Sifat aliran fluida pada suhu rendah (*cold flow properties*: titik pengkabutan, titik tuang) juga merupakan karakteristik yang penting karena menentukan operasional mesin. Sedangkan properties yang bersifat pendukung kualitas adalah lubrisitas ^[8].

Data pada Tabel 2.3 di atas menunjukkan bahwa secara alamiah properties kunci dari biodiesel sawit telah memenuhi kualitas yang ditetapkan oleh SNI 2006, hanya titik pengkabutannya masih terlalu tinggi sehingga tidak dapat digunakan di daerah dingin (gunung dan subtropik). Selain itu biodiesel sawit memiliki dua keunggulan dibandingkan biodiesel lain yaitu memiliki bilangan setana dan stabilitas oksidasi yang tinggi. Hal ini disebabkan oleh tingginya kandungan rantai jenuh pada biodiesel sawit. Kandungan asam lemak jenuh dalam minyak sawit bervariasi antara 43-52% sedangkan dalam minyak *jatropha* sekitar 21% ^[22]. Kandungan asam lemak jenuh dalam minyak *castor* adalah sangat sedikit yaitu kurang dari 2% sehingga dapat diprediksi memiliki bilangan setana dan stabilitas oksidasi yang lebih rendah dari sawit dan *jatropha*. Kelebihan biodiesel *castor* dibanding sawit dan *jatropha* adalah memiliki titik pengkabutan yang sangat rendah dan lubrisitas yang tinggi.

Dari uraian properties ketiga jenis biodiesel tersebut dapat dibuat campuran biodiesel yang ideal yang memiliki bilangan setana, stabilitas oksidasi dan lubrisitas yang tinggi yang tinggi serta memiliki titik pengkabutan yang rendah. Dan yang paling penting campuran ketiganya harus memiliki viskositas yang memenuhi spesifikasi SNI 2006 (2,3-6 cSt).

Data komposisi asam lemak dari minyak nabati seperti yang dicantumkan di Tabel 2.4 dibawah sangat berguna dalam analisis awal kemungkinan pencampuran (*blending*) biodiesel. *Blending* bisa menjadi rute prioritas upaya menutupi kelemahan-kelemahan biodiesel yang satu dengan yang lain :

Tabel 2.4 Komposisi Asam Lemak Minyak Sawit, *Jatropha* dan *Castor* [3],[22]

Asam lemak	Kelapa sawit	<i>Jatropha</i>	<i>Castor</i>
	% berat		
Palmitat C16:0	40,3	14,2	0,7
Palmitoleat C16:1	-	1,4	-
Stearat C18:0	3,1	6,9	0,9
Oleat C18:1	43,4	43,1	2,8
Ricinoleat C18:1	-	-	90,2
Linoleat C18:2	13,2	34,4	4,4
Linolenat C18:3	-	-	0,2

2.2. Formulasi Campuran Biodiesel

Formulasi untuk menghitung properties campuran biodiesel sawit, *jatropha* dan *castor* dapat menggunakan model sederhana yang biasa digunakan untuk menghitung properties biodiesel dari komposisi dan properties asam lemak penyusun. Namun demikian jika properties dari biodiesel sawit, *jatropha* dan *castor* masing-masing telah diketahui maka properties campuran biodiesel tersebut lebih mudah dihitung berdasarkan fraksi volume masing-masing biodiesel. Clements (1996) membuat model properties biodiesel sebagai berikut :

2.2.1. Viskositas Campuran [4]

Viskositas campuran diketahui bersifat non linier terhadap viskositas penyusunnya. Model yang sederhana untuk mengestimasi viskositas campuran biodiesel sawit, *jatropha* dan *castor* adalah sebagai berikut:

$$\ln(\eta_{\text{mix}}) = x_1 \cdot \ln(\eta_1) + x_2 \cdot \ln(\eta_2) + x_3 \cdot \ln(\eta_3) \quad (2.1)$$

Dimana η_{mix} merupakan viskositas campuran biodiesel sawit-*jatropha*-*castor* dan η_1 , η_2 , η_3 berturut-turut adalah viskositas biodiesel sawit, *jatropha* dan *castor*.

2.2.2. Bilangan Setana ^[4]

Hubungan antara bilangan setana suatu campuran dengan komponen penyusunnya diketahui bersifat linier dan sederhana. Estimasi untuk bilangan setana campuran biodiesel sawit, *jatropha* dan *castor* adalah dalam bentuk sebagai berikut

$$CN_{mix} = x_1 \cdot CN_1 + x_2 \cdot CN_2 + x_3 \cdot CN_3 \quad (2.2)$$

Dimana CN_{mix} merupakan bilangan setana campuran biodiesel sawit-*jatropha-castor* dan CN_1 , CN_2 , CN_3 berturut-turut adalah bilangan setana biodiesel sawit, *jatropha* dan *castor*.

Bilangan setana juga dapat diprediksi dari karakteristik kimia fisika dari biodiesel (*methyl ester*), persamaannya adalah sebagai berikut:

Tabel 2.5 Rumus Prediksi Bilangan Setana ^[10]

Physical Properties	Equations	R2	Std err of Y est.
Boiling point	$Y = (-41.30) + 0.2785 X + 0.001209 X^2 + 3E-06 X^3$	0.9999	0.1
Viscosity	$Y = (-23.48) + 61.6828 X + (-12.7738 X^2) + 0.87697 X^3$	0.9985	1.4
Heat of vapor	$Y = (-1054.90) + 32.324 X + (-0.23097 X^2)$	0.9930	1.4
Heat of comb	$Y = (-62.96) + 0.09700 X + (-1.69E-05 X^2)$	0.9921	2.6
Carbon number	$Y = (-57.26) + 14.892 X + (-0.4149 X^2)$	0.9919	2.6
Surface tension	$Y = (-1500.58) + 104.656 X + (-1.7330 X^2)$	0.9893	3.0
Melting point	$Y = 58.22 + 0.556 X$	0.9822	3.4
Refrac. Index	$Y = (-2107.38) + 1522.21 X$	0.9805	3.5
Density	$Y = 7206.14 + (-8648.96 X)$	0.9799	3.6

2.2.3. Titik Pengkabutan (*Cloud Point*) ^[4]

Salah satu formulasi yang dapat digunakan untuk mengestimasi titik pengkabutan dari campuran biodiesel sebagai berikut

$$\ln (T_{cp,mix} + 10) = 2,2 - 1,57 \ln(x_{unsat1} + x_{unsat2}) \quad (2.3)$$

Dimana $T_{cp,mix}$ merupakan titik pengkabutan dari campuran biodiesel sawit-*jatropha-castor*. Dan x_{unsat1} , x_{unsat2} , x_{unsat2} berturut-turut adalah fraksi asam lemak tak jenuh yang terkandung dalam biodiesel sawit, *jatropha* dan *castor*.

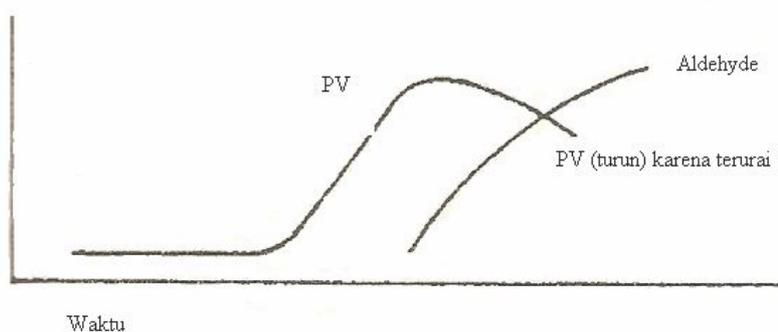
2.2.4. Lubrisitas ^[8]

Efek penambahan biodiesel terhadap kenaikan lubrisitas campuran dengan minyak diesel bersifat non linier. Penambahan yang signifikan untuk biodiesel dari kedelai dan *rapeseed* terjadi pada penambahan sekitar 20%. Lubrisitas campuran biodiesel lebih besar dari 20% kedalam minyak diesel sudah mendekati atau hampir sama dengan lubrisitas biodiesel 100% (B-100). Biodiesel *castor* diketahui terdiri lebih dari 90% ester dari risinoleat yang unik (memiliki gugus OH dan rantai rangkap). Ester risinoleat telah diketahui memiliki nilai lubrisitas yang paling tinggi diantar ester-ester yang lain. Untuk menentukan nilai lubrisitas campuran biodiesel sawit, *jatropha* dan *castor* dapat menggunakan data empiris (pengukuran) dari berbagai sumber ^[1]. Hubungan antar lubrisitas campuran (L_{mix}) dengan komposisi x_i dan lubrisitas penyusunnya L_i dapat dinyatakan dengan model linier berikut:

$$L_{mix} \propto \sum x_i \cdot \ln(L_i) \quad (2.4)$$

2.3. Stabilitas Oksidasi

Proses oksidasi dapat berlangsung bila terjadi kontak antara sejumlah oksigen dengan minyak atau lemak. Terjadinya reaksi oksidasi ini akan mengakibatkan bau tengik pada minyak dan lemak. Oksidasi biasanya dimulai dengan pembentukan peroksida dan hidroperoksida. Tingkat selanjutnya ialah terurainya asam-asam lemak disertai dengan konversi hidroperoksida menjadi aldehid dan keton serta asam-asam lemak bebas. *Rancidity* terbentuk oleh aldehid bukan oleh peroksida. Jadi kenaikan *peroxide value* (PV) hanya sebagai indikator dan peringatan bahwa minyak akan berbau tengik ^[14].



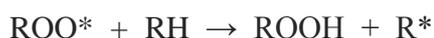
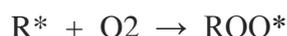
Gambar. 2.2. Proses Oksidasi Pada Minyak ^[14]

Mekanisme oksidasi yang umum dari minyak dan lemak adalah sebagai berikut ^[19] :

Inisiasi (*Initiation*)



Perambatan (*Propagation*)



Penghentian (*Termination*)



Asam lemak pada umumnya bersifat semakin reaktif terhadap oksigen dengan bertambahnya jumlah ikatan rangkap pada rantai molekul. Sebagai contoh asam linoleat akan teroksidasi lebih mudah daripada asam oleat pada kondisi yang sama. Di samping itu variasi stabilitas asam lemak terhadap proses oksidasi dipengaruhi juga oleh sumber asam lemak. Hasil degradasi asam lemak adalah sebagai berikut ^[14] :

a. Hasil Degradasi Primer

Oksidasi spontan asam lemak tidak jenuh didasarkan pada serangan oksigen pada ikatan rangkap (ikatan tidak jenuh) sehingga membentuk hidroperoksida tidak jenuh. Jika asam oleat (mengandung 1 ikatan rangkap) dioksidasi maka akan terbentuk oleat hidroperoksida, asam linoleat (mengandung 2 ikatan rangkap) dioksidasi maka akan terbentuk linoleat hidroperoksida, dan jika asam linolenat (mengandung 3 ikatan rangkap) dioksidasi maka akan terbentuk linolenat hidroperoksida yang sifatnya reaktif. Peroksida yang dihasilkan bersifat tidak stabil dan akan mudah mengalami dekomposisi oleh proses isomerisasi atau polimerisasi, dan akhirnya menghasilkan persenyawaan dengan berat molekul lebih rendah.

Secara umum, reaksi pembentukan peroksida dapat digambarkan sebagai berikut :

degradasi hidroperoksida ini terdiri dari persenyawaan alkohol, aldehida dan asam serta persenyawaan tidak jenuh dengan berat molekul lebih rendah. Proses oksidasi tanpa melalui tahap pembentukan peroksida merupakan oksidasi langsung terhadap ikatan rangkap sehingga menghasilkan peroksida siklis dan senyawa yang termasuk group epoksida. Tipe degradasi peroksida terdiri dari 3 macam reaksi kimia yaitu :

- (i) pembentukan radikal hidroperoksida (*hydroperoxide desmutation*)
- (ii) polimerisasi
- (iii) pembentukan senyawa karbonil

Bila dibandingkan dengan minyak bumi, biodiesel mempunyai stabilitas oksidasi yang lebih jelek. Sebagai bahan bakar untuk otomotif, biodiesel harus memenuhi standar EN14214 tentang tingkat stabilitas oksidasi. Kerusakan minyak dan lemak karena oksidasi diklasifikasikan menjadi 2 yaitu ^[27] :

a. *Auto-oxidation*

Terjadi apabila lemak dan minyak terpapar udara pada temperatur ruang, dan proses oksidasi terjadi secara perlahan-lahan sehingga hidrogen peroksida akan terakumulasi di dalam minyak dan lemak.

b. *Thermal oxidation*

Thermal oxidation adalah suatu fenomena dimana laju reaksi oksidasi meningkat pada lemak dan minyak karena temperatur yang tinggi. Produknya selain hidrogen peroksida juga berupa komponen karbonil seperti aldehid atau polimer sehingga viskositasnya meningkat.

2.3.1. Faktor-faktor Yang Mempengaruhi Kecepatan Oksidasi

Faktor-faktor yang mempercepat oksidasi (akselerator) dapat dibagi menjadi 4 kelas yaitu ^[14] :

a. Radiasi, misalnya oleh panas dan cahaya.

Kecepatan oksidasi lemak yang dibiarkan terpapar di udara akan bertambah dengan kenaikan suhu dan akan berkurang dengan penurunan suhu. Kecepatan akumulasi peroksida selama proses aerasi minyak pada suhu 100-115° C

adalah 2x lebih besar dibandingkan pada suhu 10° C. Kombinasi dari oksigen dan cahaya akan mempercepat proses oksidasi.

- b. Bahan pengoksidasi (*oxidizing agent*) misalnya peroksida, perasid, ozon, asam nitrat serta beberapa senyawa organik nitro dan aldehide aromatik.
- c. Katalis metal khususnya garam dari beberapa macam logam berat.
- d. Sistem oksidasi, misalnya adanya katalis organik yang labil terhadap panas.

2.3.2. Parameter Untuk Analisa Kerusakan Minyak

Ada beberapa parameter yang digunakan untuk menganalisa kerusakan minyak pada uji stabilitas oksidasi yaitu :

a. Viskositas

Viskositas menunjukkan kemampuan bahan bakar untuk mengalir, viskositas ditentukan dengan mengukur waktu yang dibutuhkan sejumlah bahan bakar untuk mengalir karena pengaruh gravitasi melalui pipa kapiler dengan diameter tertentu pada temperatur tertentu. Semakin kecil viskositas semakin bagus atomisasinya di ruang bakar, sehingga menghasilkan pembakaran yang lebih sempurna ^[7].

b. Total Acid Number (TAN)

TAN mengindikasikan jumlah asam lemak yang terpisah dari trigliserida dan didefinisikan sebagai jumlah mg KOH yang dikonsumsi untuk menetralkan asam lemak bebas yang terdapat dalam 1 gram sampel. Karena biodiesel merupakan senyawa ester dimana asam lemak bebas tidak dapat terbentuk selama proses oksidasi, maka TAN merepresentasikan jumlah *low grade organic acid*, yang merupakan hasil dari dekomposisi H₂O₂ sebagai produk sekunder ^[14].

c. Peroxide Value (PV)

Bilangan peroksida adalah nilai terpenting untuk menentukan derajat kerusakan pada minyak dan lemak. Asam lemak tidak jenuh dapat mengikat oksigen pada ikatan rangkapnya sehingga membentuk peroksida. Peroksida ini dapat ditentukan dengan metode iodometri ^[14]. PV didefinisikan sebagai mili-ekuivalen dari jumlah natrium tiosulfat yang dikonsumsi pada saat titrasi 1 kg iodine yang diisolasi.

Stabilitas oksidasi merupakan parameter terpenting karena sangat berpengaruh terhadap operasional mesin jangka pendek & jangka panjang. Dalam standar kualitas biodiesel India dan Jepang telah mencantumkan limit untuk stabilitas oksidasi (minimal 6 jam) biodiesel yang diuji menggunakan EN 14112. Besarnya stabilitas oksidasi menjadi penentu komposisi campuran biodiesel sawit, *jatropha* dan *castor*. Pada tabel 2.3 disajikan data stabilitas oksidasi biodiesel sawit, *jatropha* dan *castor*. Biodiesel dengan kandungan asam lemak tak jenuh paling sedikit (sawit) memiliki stabilitas oksidasi paling tinggi. Dengan demikian biodiesel sawit akan menjadi komponen yang paling dominan dalam campuran sawit, *jatropha* dan *castor* [8].

Penggunaan biodiesel yang tidak memenuhi standar stabilitas oksidasi, dalam jangka panjang akan merusak mesin, tangki bahan bakar juga injektor. Gambar di bawah ini merupakan contoh kerusakan yang disebabkan oleh biodiesel yang memiliki stabilitas oksidasi kurang dari 6 jam :



Gambar. 2.4. Contoh Kerusakan Karena Pemakaian Biodiesel Yang Mempunyai Stabilitas Oksidasi Dibawah Standar

2.4. Emisi Gas Buang Pada Motor Diesel [26]

Pada prakteknya pembakaran dalam motor tidak pernah terjadi dengan sempurna meskipun sudah dilengkapi dengan kontrol yang canggih. Pada motor diesel, besarnya emisi bentuk opasitas (ketebalan asap) tergantung banyaknya jumlah bahan bakar yang disemprotkan dalam silinder, karena pada motor diesel yang dikompresikan adalah udara murni. Dengan kata lain semakin kaya

campuran maka semakin besar konsentrasi NO_x, CO dan asap (*smoke*). Sementara itu semakin kurus campuran konsentrasi NO_x, CO dan asap juga semakin kecil.

2.4.1. Pembentukan Karbon Monoksida (CO) ^[26]

Pada proses pembakaran, bila karbon di dalam bahan bakar terbakar dengan sempurna akan menghasilkan CO₂ (karbon dioksida). Tetapi jika unsur oksigen (udara) tidak cukup maka yang terjadi adalah pembakaran tidak sempurna, sehingga karbon di dalam bahan bakar terbakar dalam suatu proses sebagai berikut :



Dengan kata lain, emisi CO dari kendaraan banyak dipengaruhi oleh perbandingan campuran antara udara dengan bahan bakar yang masuk ke ruang bakar (*Air-Fuel Ratio*). Jadi untuk mengurangi CO perbandingan campuran ini harus dibuat kurus (*excess air*).

Namun akibat lain HC dan NO_x lebih mudah timbul dan *output* motor menjadi berkurang. Emisi karbon monoksida tidak beraroma dan tidak berwarna, namun sangat beracun. Pengaruh buruk pada motor apabila CO berlebihan adalah pembentukan deposit karbon yang berlebihan katup, ruang bakar, kepala piston, dan busi (untuk motor bensin). Deposit yang ditimbulkan tersebut secara alami mengakibatkan fenomena *Self-Ignition (dieseling)* dan mempercepat kerusakan mesin. Emisi CO berlebihan banyak disebabkan oleh faktor kesalahan pencampuran udara dan bahan bakar yang masuk ke dalam motor.

2.4.2. Pembentukan Hidrokarbon (HC) ^[26]

Pada proses pembakaran, gas buang hidrokarbon yang dihasilkan dibedakan menjadi dua kelompok yaitu :

1. Bahan bakar yang tidak terbakar dan keluar menjadi gas mentah.
2. Bahan bakar terpecah karena reaksi panas yang berubah menjadi gugus HC lain dan keluar bersama gas buang.

Ada beberapa penyebab utama timbulnya hidrokarbon (HC) diantaranya adalah sebagai berikut :

- Dinding-dinding ruang bakar yang bertemperatur rendah mengakibatkan hidrokarbon (HC) di sekitar dinding tidak terbakar.
- Terjadi *missfiring* (gagal pengapian) ini bisa terjadi pada saat motor *diakselerasi* ataupun *deselerasi*.
- Adanya *overlap intake valve* (kedua valve bersama-sama terbuka) sehingga HC berfungsi sebagai gas pembilas/pembersih.
- *Ignition delay* yang panjang merupakan faktor yang mendorong terjadinya peningkatan emisi HC.

Selain mengganggu kesehatan, emisi HC yang berlebihan juga menyebabkan fenomena *photochemical smog* (kabut). Karena HC merupakan sebagian bahan bakar yang tidak terbakar, makin tinggi emisi HC berarti tenaga motor makin berkurang dan konsumsi bahan bakar semakin meningkat.

2.4.3. Pembentukan Nitrogen Oksida (NO_x)^[26]

Nitrogen oksida dihasilkan akibat adanya N₂ (nitrogen) dalam campuran udara dan bahan bakar serta suhu pembakaran yang tinggi, sehingga terjadi pembentukan NO_x. Biasanya timbul ketika mesin bekerja pada beban yang berat. Bila terdapat N₂ dan O₂ pada temperatur 1800 - 2000° C akan terjadi reaksi pembentukan gas NO seperti di bawah ini :



Selanjutnya gas NO bereaksi lebih lanjut di udara menjadi NO₂. Temperatur pembakaran yang melebihi 2000° C dalam ruang bakar mengakibatkan gas NO_x. Sementara itu gas buang terdiri dari 95% NO, 3-4% NO₂, sisanya N₂O dan N₂O₃. Substansi NO_x tidak beraroma, namun terasa pedih di mata. Faktor-faktor utama yang mempengaruhi konsentrasi NO_x selama pembakaran diantaranya maksimum temperatur yang dapat dicapai dalam ruang bakar, dan perbandingan udara - bahan bakar (AFR). Sehingga solusi untuk mengurangi kandungan NO_x dalam gas buang yaitu dengan mengupayakan temperatur ruang bakar tidak mencapai 1800° C atau dengan mengusahakan sesingkat mungkin mencapai temperatur maksimum. Cara lain yaitu dengan mengurangi konsentrasi O₂.

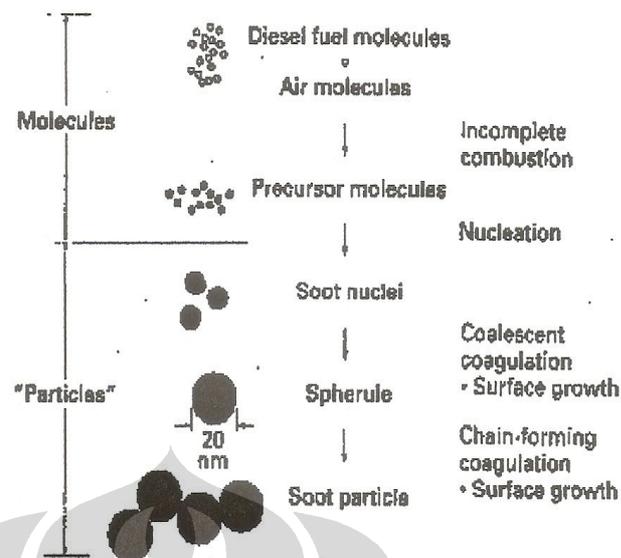
2.4.4. Pembentukan Partikulat (*Particulate Matter*)^[26]

Partikulat dihasilkan oleh adanya residu bahan bakar yang terbakar dalam ruang bakar, dan keluar melalui pipa gas buang. Partikel-partikel seperti jelaga, asap dan debu secara umum terbagi menjadi dua bagian yaitu partikel-partikel yang merupakan emisi langsung biasanya disebut partikel utama (*primary particles*) dan partikel-partikel hasil transformasi gas lain atau disebut partikel sekunder (*secondary particles*). Ukuran partikel bervariasi, dengan ukuran besar cenderung berasal dari faktor geologi, seperti debu dan pasir yang ditiup angin. Sedangkan yang berukuran kecil terutama dari sumber-sumber pembakaran dan perubahan dari gas-gas emisi yang lain, seperti sulfur dioksida menjadi sulfat dan nitrogen oksida menjadi nitrat. Dari sini jelas bahwa emisi gas buang merupakan unsur yang berbahaya. Sebagian besar partikulat mengandung unsur karbon dan kotoran lain berbentuk butiran/partikel dengan ukuran $\pm 0,01 - 10 \mu\text{m}$. Gas buang diesel sebagian besar berupa partikulat dan berada pada dua fase yang berbeda namun saling menyatu yaitu fase padat, terdiri dari residu/kotoran, abu, bahan aditif, bahan korosif, keausan metal, dan fase cair terdiri dari minyak pelumas yang tak terbakar.

Gas buang yang berbentuk cair akan meresap ke dalam fase padat. Buangan ini disebut partikel. Partikel-partikel tersebut berukuran mulai dari 100 mikron hingga kurang dari 0,01 mikron. Partikulat yang berukuran kurang dari 10 mikron memberikan dampak terhadap visibilitas udara karena partikulat tersebut akan memudarkan cahaya. Berdasarkan ukurannya partikel dikelompokkan menjadi tiga yaitu :

- a. $0,01 - 110 \mu\text{m}$ disebut partikel smoke/kabut/asap
- b. $10 - 50 \mu\text{m}$ disebut dust/debu
- c. $50 - 100 \mu\text{m}$ disebut ash/abu

Penyebab terjadinya partikulat antara lain tekanan injeksi yang terlalu rendah dan saat pengapian yang kurang tepat. Pembentukan partikel tersebut dapat dilihat pada gambar 2.5 dibawah ini :



Gambar 2.5. Pembentukan *Soot Particle* ^[26]

2.4.5. Pembentukan Emisi Asap (*Smoke*) ^[26]

Emisi asap (*smoke*) merupakan polutan utama pada mesin diesel. Pembentukan *smoke* pada mesin diesel terjadi karena kekurangan oksigen, hal itu terjadi pada inti (*core*) *spray* yang mempunyai $\lambda \leq 0,8$.

Dalam proses pembakaran berlangsung ketika bahan bakar yang disemprotkan ke dalam silinder yang berbentuk butir-butir cairan yang halus saat keadaan di dalam silinder tersebut sudah bertemperatur dan bertekanan tinggi sehingga butir-butir tersebut akan menguap. Namun jika butir-butir bahan bakar yang terjadi karena penyemrotan itu terlalu besar atau apabila beberapa butir terkumpul menjadi satu, maka akan terjadi dekomposisi. Dekomposisi itu akan menyebabkan terbentuknya karbon-karbon padat (*angus*). Hal ini disebabkan karena pemanasan udara yang bertemperatur tinggi, tetapi penguapan dan pencampuran dengan udara yang ada di dalam silinder tidak dapat berlangsung sempurna. Terutama pada saat-saat dimana terlalu banyak bahan bakar yang disemprotkan, yaitu pada waktu daya mesin akan diperbesar. Misalnya untuk akselerasi maka *angus* akan terjadi. Jika *angus* yang terjadi itu terlalu banyak, gas buang yang keluar dari mesin akan berwarna hitam dan mengotori udara serta mengganggu pemandangan.