

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Minyak Kelapa Sawit (*Elaeis guinensis* JACQ)

2.1.1 Morfologi dan Klasifikasi Kelapa Sawit

Tanaman kelapa sawit (*Elaeis guinensis* JACQ) adalah tanaman berkeping satu yang termasuk kedalam famili Palmae. Klasifikasi tanaman kelapa sawit adalah sebagai berikut :

- Divisi : Spermatophyta
- Subdivisi : Angiospermae
- Kelas : Monocotyledonae
- Ordo : Palmales
- Famili : Palmaceae
- Genus : *Elaeis*
- Spesies : *Elaeis guinensis*
Elaeis odora (tidak ditanam di Indonesia)
Elaeis melanococca (*Elaeis oleivera*)
- Varietas : *Elaeis guineensis dura*
Elaeis guineensis tenera
Elaeis guineensis pisifera



Gambar 1. Kelapa Sawit

Kelapa sawit dapat tumbuh dengan baik pada daerah beriklim tropis dengan curah hujan 2000 mm/tahun dan kisaran suhu 22° – 32° C (Ketaren,1986). Kecambah

kelapa sawit yang baru tumbuh memiliki akar tunggang, tetapi akar ini mudah mati dan segera diganti dengan akar serabut. Akar serabut memiliki sedikit percabangan, membentuk anyaman rapat dan tebal. Sebagian akar serabut tumbuh lurus kebawah (vertikal) dan sebagian tumbuh mendatar kearah samping. Pohon kelapa sawit dapat mencapai ketinggian 20 meter dan mirip dengan pohon kelapa biasa. Tanaman kelapa sawit dapat tumbuh dengan baik dibanyak jenis tanah, yang penting tidak kekurangan air pada musim kemarau dan tidak tergenang air pada musim hujan. Tanaman kelapa sawit termasuk tanaman heliofil atau menyukai cahaya matahari. Penyinaran cahaya matahari sangat berpengaruh terhadap perkembangan buah kelapa sawit. Tanaman yang ternaungi jarak tanam yang sangat sempit, pertumbuhannya akan terhambat karena hasil asimilasinya kurang (Sartrosayono, 2006).

2.1.2 Komposisi Kimia

Minyak kelapa sawit adalah lemak semi padat yang mempunyai komposisi yang tetap. Kandungan karoten dapat mencapai 1000 ppm atau lebih, kandungan tokoferol bervariasi dan dipengaruhi oleh penanganan selama produksi (Ketaren, 1986). Komposisi asam lemak pada minyak kelapa sawit dapat dilihat pada tabel 1.

Tabel 1. Komposisi asam lemak minyak kelapa sawit dan minyak inti kelapa sawit.

Asam Lemak	Minyak kelapa sawit (%)	Minyak inti sawit (%)
Asam Kaprilat	-	3 – 4
Asam Kaproat	-	3 – 7
Asam Laurat	-	46 – 52
Asam Miristat	1,1 – 2,5	14 – 17
Asam Palmitat	40 – 46	6,5 – 9
Asam Stearat	3,6 – 4,7	1 – 2,5
Asam Oleat	39 – 45	13 – 19
Asam Linoleat	7 – 11	0,5 - 2

Komponen utama minyak nabati adalah trigliserida yang berantai asam lemak lurus (tidak bercabang) dengan atau tanpa ikatan rangkap. Trigliserida adalah ester dari alkohol gliserol dengan tiga molekul asam lemak yang bersifat hidrofobik nonpolar karena molekul ini tidak mengandung muatan listrik atau gugus fungsional dengan polaritas tinggi. Trigliserida akan terhidrolisis jika dididihkan dengan asam, basa atau diberi enzim. Trigliserida dengan bagian utama asam lemak tak jenuh berbentuk cairan pada suhu kamar, dapat diubah secara kimia menjadi lemak padat dengan proses hidrogenasi (Fessenden, 1982).

Trigliserida terdapat dalam berbagai jenis, tergantung pada identitas dan letak ketiga komponen asam lemak yang terikat dengan ikatan ester oleh gliserol. Trigliserida mudah larut dalam pelarut nonpolar, seperti khloroform, benzena atau eter, yang sering kali digunakan untuk ekstraksi lemak dari jaringan (Lehninger, 1982).

Sifat fisika trigliserida bergantung pada jenis asam lemaknya. Bila asam lemaknya jenuh, maka trigliseridanya berwujud padat, dan disebut lemak yang banyak terdapat pada hewan. Tetapi, bila asam lemaknya tak jenuh, maka trigliserida berwujud cair, dan disebut minyak yang umumnya terdapat pada tumbuhan (Syukri, 1999).

2.1.3 Sifat Fisiko-Kimia Minyak Kelapa Sawit

Sifat fisiko-kimia minyak kelapa sawit meliputi warna, bau, aroma, kelarutan dan titik cair. Warna minyak ditentukan oleh adanya pigmen yang masih tersisa setelah proses pemucatan, karena asam-asam lemak dan gliserida tidak berwarna. Warna orange atau kuning disebabkan oleh adanya pigmen karotene yang larut dalam minyak. Bau dan aroma dalam minyak terdapat secara alami, dan juga terjadi akibat adanya asam-asam lemak berantai pendek akibat kerusakan minyak. Bau khas minyak kelapa sawit ditimbulkan oleh persenyawaan *beta ionone*. Titik cair minyak kelapa sawit berada dalam nilai kisaran suhu, karena minyak kelapa sawit mengandung beberapa macam asam lemak yang mempunyai titik cair yang berbeda (Ketaren, 1986)

2.1.4 Asam Lemak Bebas

Asam lemak bebas dihasilkan dari proses hidrolisa asam lemak atau minyak. Minyak nabati hasil ekstraksi dari biji-bijian atau buah yang disimpan dalam jangka panjang, ternyata mengandung nilai asam yang tinggi. Hal ini terutama disebabkan oleh kombinasi kerja enzim lipase dalam jaringan dan enzim yang dihasilkan dari kontaminasi mikroba (Ketaren, 1986).

Dalam produksi biodiesel, telah ditetapkan kandungan asam lemak bebasnya kurang dari 1% untuk mendapatkan bentuk metil ester yang maksimal. Jika kandungan asam lemak bebas lebih besar maka perlu dilakukan pretreatment (perlakuan pendahuluan), karena asam lemak bebas akan mengakibatkan pembentukan sabun (saponifikasi) dan menimbulkan masalah pada pemisahan gliserol (Rahayu, 2006).

Modifikasi proses dalam pembuatan biodiesel dengan kadar asam lemak bebas lebih dari 1% yaitu esterifikasi dan transesterifikasi. Proses esterifikasi yaitu asam lemak bebas diubah menjadi metil ester dimana katalisator yang digunakan bersifat asam seperti HCl, H₂SO₄, sedangkan proses transesterifikasi yaitu trigliserida diubah menjadi metil ester dengan menggunakan katalisator basa seperti NaOH dan KOH (Prihandana dkk, 2006).

2.2 Alkohol

Alkohol merupakan senyawa organik yang mengandung gugus OH yang terikat pada atom C jenuh atau atom C yang bukan dari cincin aromatis. Rumus umum alkohol adalah C_nH_{2n+1}OH atau ROH dimana R adalah gugus hidrokarbon (Arsyad, 2000). Alkohol dapat membentuk ikatan hidrogen antara molekul-molekulnya, maka titik didih alkohol lebih tinggi dari pada alkil halida. Alkohol berbobot molekul rendah larut dalam air. Kelarutan dalam air ini langsung disebabkan oleh ikatan hidrogen antara alkohol dan air (Fessenden, 1982).

Untuk membuat biodiesel, ester dalam minyak nabati perlu dipisahkan dari gliserol. Ester tersebut merupakan bahan dasar penyusun biodiesel. Selama proses transesterifikasi, komponen gliserol dari minyak nabati digantikan oleh alkohol, baik

alkohol metanol maupun alkohol etanol. Etanol merupakan alkohol yang terbuat dari padi-padian sedangkan metanol adalah alkohol yang dapat dibuat dari batu bara, gas alam atau kayu (Syah, 2006).

Alkohol yang paling umum digunakan untuk transesterifikasi adalah metanol, karena merupakan turunan alkohol yang memiliki berat molekul paling rendah sehingga kebutuhannya untuk proses transesterifikasi relatif sedikit, harganya lebih murah, daya reaksinya lebih tinggi dan lebih stabil dibandingkan dengan alkohol yang berantai panjang. Namun, metanol merupakan alkohol yang agresif sehingga bisa berakibat fatal bila terminum, dan memerlukan kewaspadaan yang tinggi dalam penanganannya (Syah, 2006). Metanol memiliki titik didih $64,5^{\circ}\text{C}$ dan rapatan $0,79 \text{ gr/mL}$ pada suhu 20°C sedangkan etanol memiliki titik didih $78,3^{\circ}\text{C}$ dan rapatan $0,79 \text{ gr/mL}$ pada suhu 20°C (Fessenden, 1982).

2.3 Kalsinasi

Kalsinasi adalah proses dasar dari suatu unsur dengan menggunakan panas tetapi tanpa peleburan, untuk kepentingan beberapa perubahan keadaan fisik atau kimianya. Tujuan dari kalsinasi pada umumnya yaitu : untuk menghilangkan kandungan air, untuk menghilangkan kandungan karbon dioksida atau substituen lain yang bersifat volatil dan untuk mengoksidasi sebagian atau keseluruhan unsur (Lenntech, 2008).

Proses kalsinasi secara normal berlangsung pada temperatur di bawah titik lebur produk. Kalsinasi berbeda dengan proses pembakaran, dimana reaksi gas lebih rumit dengan padatan yang terjadi antara atmosfer furnace dengan padatan dan proses kalsinasi berlangsung tanpa kehadiran udara (Anonymous, 2008).

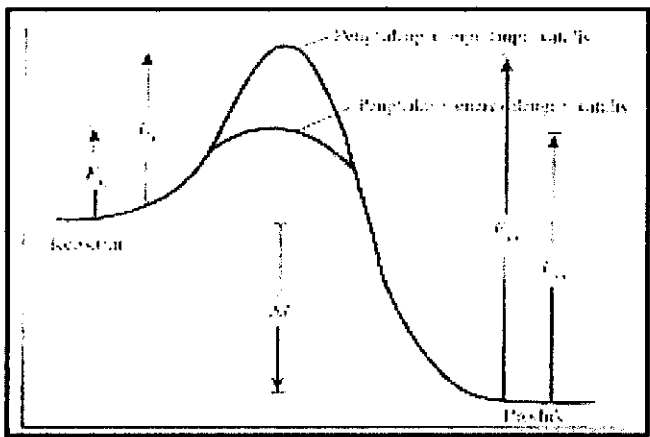
2.4 Katalis

Katalis adalah suatu zat yang mengubah kecepatan secara positif atau negatif, mengubah mekanisme dan jumlah tahapan sehingga mempercepat waktu untuk mencapai kesetimbangan suatu reaksi kimia, katalis secara kimiawi tidak berubah dalam reaksi tersebut (Arsyad, 2000).

Dalam suatu sistem kesetimbangan, suatu katalis menaikkan kecepatan reaksi maju dan reaksi balik dengan sama kuatnya. Suatu katalis tidak mengubah kuantitas relatif yang ada dalam kesetimbangan. Katalis mengubah waktu yang diperlukan untuk mencapai kesetimbangan. Reaksi yang memerlukan waktu berhari-hari atau berminggu-minggu untuk mencapai kesetimbangan, dapat tercapai dalam beberapa menit dengan adanya katalis (Keenan, 1984).

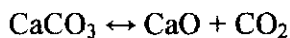
Menurut fasa katalis dan sistem reaksi, katalis terdiri dari katalis homogen dan katalis heterogen. Katalis homogen dimana katalis dan sistem pereaksi memiliki satu fasa seperti katalis fasa cair dan katalis fasa gas. Sedangkan katalis heterogen merupakan katalis yang fasanya berbeda dengan fasa sistem pereaksi. Umumnya katalis berfasa padat sementara pereaksi berfasa gas atau cair (Mulyono, 2006).

Katalis meningkatkan laju reaksi dengan cara menurunkan energi aktivasi untuk reaksi ke kanan dan reaksi ke kiri. Gambar 2 menunjukkan profil energi potensial untuk kedua reaksi. Energi total dari reaktan (A dan B) dan energi total dari produk (C dan D) tidak dipengaruhi oleh katalis, yang membedakannya hanyalah penurunan energi aktivasi dari E_a menjadi E_a' . Karena energi aktivasi untuk reaksi ke kiri juga turun, katalis meningkatkan laju reaksi ke kiri sama besarnya dengan laju reaksi ke kanan. Katalis menurunkan penghalang energi tetapi tidak mempengaruhi energi aktual dari reaktan maupun produk (Chang, 2005).



Gambar 2. Perbandingan antara penghalang energi aktivasi tanpa katalis (a) dan reaksi yang sama dengan kehadiran katalis (b)

Dalam penelitian ini, digunakan katalis heterogen kalsium oksida (CaO), suatu zat padat berwarna putih dengan titik leleh 2572°C dan titik didih 2850°C. CaO dengan air akan membentuk kapur mati Ca(OH)_2 . CaO bisa didapatkan lewat pemanasan Ca dengan O_2 atau melalui dekomposisi termal CaCO_3 atau CaC_2O_4 pada suhu 900°C (Suhala, 1997).



Katalis CaCO_3 pada penelitian ini dikalsinasi pada suhu yang berbeda untuk mendapatkan CaO yang lebih murni. Perbedaan suhu akan menunjukkan bahwa pada suhu tinggi daya guna katalis akan meningkat (Huaping, 2006).

CaO biasanya disebut kapur tohor. Kapur tohor bersifat higroskopis dan oleh karenanya senyawa ini digunakan sebagai pengering cerutu/rokok, gas amoniak, menghilangkan kesadahan air serta digunakan dalam pembuatan kertas (Mulyono, 2006).

2.5 Biodiesel (Metil Ester)

FAME atau *fatty acid methyl ester* (metil ester asam lemak) lebih populer dengan istilah biodiesel. FAME dapat dibuat dari minyak nabati, lemak hewani atau minyak goreng bekas yang diubah melalui proses transesterifikasi dengan menggunakan katalisator dan metanol (Prihandana dkk, 2006).

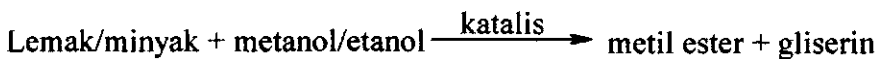
Biodiesel ialah bahan bakar alternatif yang ramah lingkungan dan tidak beracun. Secara kimia biodiesel termasuk dalam golongan mono alkil ester atau metil ester dengan panjang rantai karbon antara 12 sampai 20. Biodiesel mempunyai sifat kimia dan fisika yang serupa dengan petroleum diesel sehingga dapat digunakan langsung untuk mesin diesel atau dicampur dengan petroleum diesel. Walaupun kandungan biodiesel serupa dengan petroleum diesel, tetapi biodiesel tidak mengandung sulfur dan senyawa benzen yang karsinogenik sehingga biodiesel merupakan bahan bakar yang lebih bersih dan lebih mudah ditangani dibandingkan dengan petroleum diesel (Buana dkk, 2003).

2.6 Proses Transesterifikasi Biodiesel

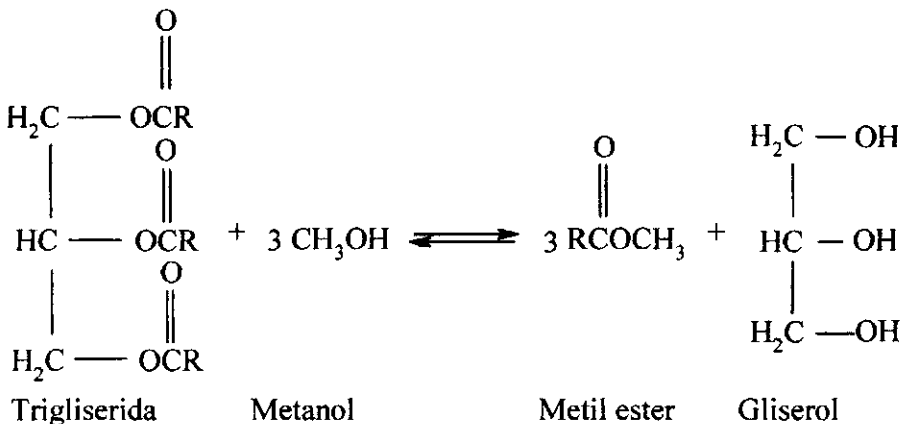
Transesterifikasi adalah reaksi yang mengkonversikan minyak nabati untuk membentuk biodiesel. Selama proses ini, alkohol (pada umumnya metanol) digunakan untuk membentuk rantai asam lemak dari minyak nabati dengan bantuan katalis. Interaksi antara rantai asam lemak dan alkohol menyebabkan pecahnya minyak nabati membentuk gliserin dan metil ester (biodiesel) (Anonymous, 2006).

Pada prinsipnya biodiesel diproduksi melalui reaksi transesterifikasi antara trigliserida (minyak sawit) dengan metanol menjadi metil ester dan gliserol dengan bantuan katalis basa. Gliserol akan terpisah dibagian bawah reaktor sehingga dengan mudah dapat dipisahkan. Ester yang terbentuk selanjutnya dicuci dengan air untuk menghilangkan sisa katalis dan metanol. Proses transesterifikasi dapat dilakukan secara curah (*batch*) atau sinambung (*continuous*) pada suhu 50 – 70° C (Buana dkk, 2003).

Reaksi transesterifikasi trigliserida (minyak nabati) untuk menghasilkan biodiesel :



Atau :



2.7 Gliserol

Gliserol merupakan senyawa alkohol trihidroksi dengan rumus kimia $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$. Zat cair seperti sirup, tak berwarna dan berasa manis, dialam terdapat

sebagai lemak (gliserida) dan dapat diperoleh dari reaksi hidrolisis lemak (Mulyono,2005).

Gliserol yang diproduksi selama produksi biodiesel dapat digunakan sebagai sabun. Gliserol murni digunakan untuk membuat ratusan produk dan harganya bisa sangat mahal. Namun, gliserol yang diproduksi selama transesterifikasi mengandung banyak bahan tidak murni. Sebagian besar katalis dan alkohol yang tidak bereaksi dalam reaksi biodiesel akan turun ke dalam lapisan gliserol. Gliserol juga mengandung partikel bahan makanan, air dan bahan yang tidak murni lainnya yang berasal dari minyak nabati (Syah, 2006).

2.8 Karakterisasi Biodiesel

Untuk menentukan karakteristik biodiesel, kita dapat melakukan beberapa pengujian berdasarkan ASTM (*American Standart Technical Materials*). Di Indonesia, spesifikasi biodiesel telah ditentukan oleh Badan Standarisasi Nasional melalui Standar Nasional Indonesia (SNI).

Tabel 2. Standar Nasional Indonesia untuk Biodiesel (Prihandana dkk, 2006).

No	Parameter	Satuan	Nilai	Metoda Uji
1	Massa jenis pada 40°C	Kg/m ³	850-890	ASTM D 1298
2	Viskositas kinematik pada 40°C	mm ² /s	2,3-6,0	ASTM D 445
3	Titik nyala	°C	min 100	ASTM D 93
4	Kandungan air	%-v	max 0,05	ASTM D 2709
				ASTM D 1266
5	Bilangan asam	mg	max 0,8	AQCS Ca 12-55

$$\text{Catatan : Kadar ester (\%-m)} = \frac{100 (A1-A2-4,57 \text{ Gm})}{A2}$$

A1 = angka penyabunan dengan metoda AOCS Cd 3-25 mg KOH/g biodiesel

A2 = angka asam dengan metoda AOCS Cd 3-63 atau ASTM D-664 mg KOH/g biodiesel

Gm = kadar gliserol total dalam biodisel dengan metoda Ca 14-56, %-m

2.8.1 Pengukuran Viskositas

Viskositas adalah tahanan yang dimiliki fluida yang dialirkan dalam pipa kapiler terhadap gaya gravitasi. Biasanya dinyatakan dalam waktu yang diperlukan untuk mengalir pada jarak tertentu. Jika viskositas semakin tinggi, maka tahanan untuk mengalir akan semakin tinggi. Viskositas biodiesel ditetapkan lebih rendah yakni 2,3-6,0 mm²/s. Hal ini dapat dicapai apabila proses konversi minyak nabati secara kimia di pabrik biodiesel berlangsung sempurna. Seperti diketahui, viskositas minyak nabati tergolong tinggi yaitu 24,3 untuk CPO dan 49,15 untuk minyak jarak (Prihandana dkk, 2006).

Secara umum dapat dikatakan bahwa besar kecilnya viskositas dipengaruhi oleh :

- a. Bentuk dan ukuran molekul. Molekul-molekul yang mudah bergabung memiliki viskositas yang besar. Dan semakin besar berat molekul semakin besar pula viskositasnya.
- b. Suhu. Makin tinggi suhu, makin kecil viskositas.
- c. Dalam cairan, koloid memperbesar viskositas sedangkan elektrolit memperkecil viskositas (Arsyad, 2000).

Viskositas sangat penting karena mempengaruhi kinerja injektor pada mesin diesel. Atomisasi bahan bakar sangat tergantung pada viskositas, tekanan injeksi serta ukuran lubang injektor. Viskositas yang lebih tinggi akan membuat bahan bakar teratomisasi menjadi tetesan yang lebih besar dengan momentum tinggi dan memiliki kecenderungan bertumbukan dengan dinding silinder yang relatif lebih dingin. Sebaliknya, bahan bakar dengan viskositas rendah akan memproduksi spray yang terlalu halus dan tidak dapat masuk lebih jauh kedalam silinder pembakaran sehingga terbentuk daerah *fuel rich zone* yang menyebabkan pembentukan jelaga (Prihandana dkk, 2006).

Viskositas dapat diukur dengan mengukur laju aliran cairan yang melalui tabung berbentuk silinder. Cara ini merupakan salah satu cara yang paling mudah dan dapat digunakan baik untuk cairan maupun gas. Salah satu viskometer yang sering digunakan yaitu viskometer Ostwald. Pada viskometer Ostwald yang diukur adalah

waktu yang dibutuhkan oleh sejumlah tertentu cairan untuk mengalir melalui pipa kapiler dengan gaya yang disebabkan oleh berat cairan itu sendiri (Bird, 1987).

Metode yang banyak digunakan dan sangat dikenal untuk penentuan viskositas cairan biologi adalah metode *Poiseule's*. Peralatan yang mengikuti metode tersebut adalah viskometer Ostwald (Atkins, 1997). Pada metode ini diukur waktu (t) yang diperlukan oleh sejumlah cairan yang mengalir (dari tanda X ke Y) melewati pipa kapiler B. Menurut Poiseuile's, viskositas ditentukan berdasarkan rumus berikut:

$$\eta = \frac{\pi R^4 P t}{8 V L}$$

dimana :

P = tekanan penggerak (Nm⁻²)

t = waktu alir (detik)

R = jari-jari kapiler (m)

L = panjang kapiler (m)

V = volume cairan (m³)

2.8.2 Titik nyala (*flash point*)

Titik nyala atau titik kilat adalah titik temperatur terendah yang menyebabkan bahan bakar dapat menyala. Penentuan titik nyala ini berkaitan dengan keamanan dalam penyimpanan dan penanganan bahan bakar. SNI menetapkan titik nyala biodiesel lebih tinggi sehingga lebih aman dibandingkan dengan petrodiesel atau biosolar.

Titik nyala biodiesel berbasis CPO sebenarnya 185°C. Angka ini jauh lebih tinggi dibandingkan dengan nilai standar petrosolar (HSD Pertamina) minimum 66°C. SNI biodiesel menetapkan minimum 100°C untuk mengeliminasi kontaminasi metanol akibat proses konversi minyak nabati yang tak sempurna (Prihandana dkk, 2006).

2.8.3 Kadar air

Dalam produksi biodiesel, minyak nabati/hewani yang digunakan sebagai bahan baku harus bebas air. Kandungan air akan memberikan dampak yang negatif yaitu mengkonsumsi dan mengurangi efisiensi katalis. Dampak yang dihasilkan oleh air lebih besar dari pada dampak yang dihasilkan oleh asam lemak bebas (FFA). Kandungan air harus dijaga dibawah 0.06 % jauh lebih rendah dari kandungan FFA yang diizinkan (Kusdiana dan Saka, 2003).

Biodiesel yang dihasilkan dicuci dengan air. Maksud pencucian biodiesel adalah untuk menghilangkan alkohol, katalis, dan gliserol yang tidak bereaksi dan yang tertinggal dalam biodiesel setelah reaksi (Syah, 2006).

Kandungan air yang terdapat dalam bahan bakar dapat membentuk kristal yang bisa menyumbat aliran bahan bakar. Keberadaan air juga bisa menyebabkan korosi dan memicu pertumbuhan mikroorganisme yang tentunya dapat menyumbat aliran bahan bakar. Kadar air yang nilainya diatas ketentuan akan menyebabkan reaksi yang terjadi pada konversi minyak nabati tidak sempurna (terjadi reaksi penyabunan). Bisa juga terjadi proses hidrolisis pada biodiesel sehingga akan meningkatkan bilangan asam, menurunkan pH, dan meningkatkan sifat korosif (Prihandana dkk, 2006).

2.8.4 Bilangan Asam

Bilangan asam adalah jumlah miligram KOH yang dibutuhkan untuk menetralkan asam-asam lemak bebas dari satu gram minyak atau lemak. Bilangan asam dipergunakan untuk mengukur jumlah asam lemak bebas yang terdapat dalam minyak atau lemak. Caranya adalah dengan jalan melarutkan sejumlah minyak atau lemak dalam alkohol dan diberi indikator phenolphthalein (pp). Kemudian dititrasi dengan larutan KOH 0,1 N sampai terjadi perubahan warna merah jambu yang tetap. Besarnya bilangan asam tergantung dari kemurnian dan umur minyak atau lemak tadi (Ketaren, 1986).

2.8.5 Berat jenis (Densitas)

Berat jenis menunjukkan perbandingan persatuan volume. Karakteristik ini berkaitan dengan nilai kalor dan daya yang dihasilkan oleh mesin diesel persatuan volume bahan bakar. Berat jenis tergantung viskositas. Jika biodiesel memiliki berat jenis melebihi ketentuan, akan terjadi reaksi tidak sempurna pada konversi minyak nabati (Prihandana dkk, 2006).

Ukuran berat jenis cairan dapat dilihat pada gravitasi spesifik. Pengujian gravitasi spesifik biodiesel akan memberikan lebih banyak informasi tentang bagaimana bahan bakar akan bekerja dalam mesin diesel. Gravitasi spesifik diujikan untuk melihat berat jenis bahan bakar dimana berat jenis bahan bakar berhubungan dengan kekentalan bahan bakar. Jika bahan bakar biodiesel mempunyai gravitasi spesifik lebih dari 0,900 pada 60° F, kemungkinan merupakan hasil dari reaksi yang tidak sempurna dan seharusnya tidak digunakan untuk mesin diesel. Jika digunakan dalam mesin diesel yang tidak dimodifikasi, bahan bakar dapat meningkatkan keausan mesin, emisi, dan menyebabkan kerusakan pada mesin (Syah, 2006).

2.8.6 Analisis Metode Kompleksometri

Kompleksometri adalah suatu metoda titrasi pembentukan senyawa kompleks dengan zat pentitrasinya (zat standarnya) *ethylenediaminetetraacetic Acid* (EDTA) dengan menggunakan indikator logam. Prinsip dasar titrasi kompleksometri adalah elektron bebas yang bereaksi dengan kation dan perubahan warna disebabkan oleh konsentrasi logam dalam pembentukan kompleks (Day dan Underwood, 1986).

Titrasi kompleksometri meliputi reaksi pembentukan ion-ion kompleks atau pembentukan molekul netral yang terdisosiasi dalam larutan. Syarat terbentuknya adalah tingkat kelarutan yang tinggi (Khopkar, 1990).

Ikatan kompleks yang terbentuk antara ion logam dengan suatu kompleksing agen dapat dibedakan menjadi 2 macam yaitu :

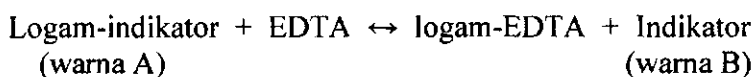
a. Ikatan kompleks biasa

Pada tipe ini, ion pusat berikatan dengan molekul yang hanya mempunyai satu donor pasangan elektron sunyi.

b. Ikatan kompleks chelat (kelat)

Merupakan ikatan yang berbentuk cincin. Ion pusat berikatan dengan molekul yang mempunyai dua atau lebih donor pasangan elektron sunyi. Sebagai contoh adalah ikatan ion logam dengan EDTA.

Stabilitas dari kompleks perlu diperhatikan dan dipertahankan dengan penambahan buffer yang sesuai. Indikator yang digunakan dalam titrasi kompleksometri adalah indikator logam yaitu indikator yang memiliki warna yang berbeda dalam keadaan bebas dan dalam keadaan terikat dengan logam seperti mureksid, EBT dan Calkon.



(It Nawita dan Emnur, 2006).

2.8.7 Analisis Difraksi Sinar X

Difraksi sinar-X dapat digunakan untuk menentukan struktur dari suatu material padat. Informasi yang diperoleh berupa sudut ikatan dan jarak antar ikatan yang memungkinkan untuk menentukan komposisi dan susunan atom-atom dari suatu molekul. Pada difraksi sinar-X cahaya yang dihamburkan jatuh pada dua bidang paralel dari suatu sampel (West, 1984).

Beberapa kegunaan difraksi sinar X yaitu :

- Membedakan material kristal dan amorf
- Penentuan distribusi elektron dalam atom dan keseluruhan unit sel
- Penentuan struktur kristal (ukuran, bentuk dan posisinya)
- Pengukuran batas kelarutan padatan dan penentuan diagram fase.
- Identifikasi fase kristal (McGraw-Hill, 1960).

Sinar-X dihasilkan dalam suatu tabung sinar-X oleh pukulan elektron-elektron yang bergerak cepat ke suatu target logam. Atom-atom yang mengalami eksitasi dalam target tersebut memancarkan radiasi dengan panjang gelombang antara 0,01 dan 100 Å, yang merupakan panjang gelombang radiasi $K\alpha$ dan $K\beta$. Kebanyakan logam memancarkan pita-pita lebar dari radiasi $K\alpha$ dan $K\beta$, contohnya target Cu. Dengan menggunakan saringan nikel, radiasi $K\beta$ dari Cu dapat dihalangi atau diserap

dan radiasi K Cu yang lolos diisolasi dan digunakan untuk analisis. Jika suatu berkas sinar radiasi $K\alpha$ dari Cu mengenai bidang kristal dari suatu mineral (Gambar 3), sinar-X dipencarkan oleh atom-atom dalam kristal. Untuk memperoleh suatu difraksi, harus terjadi penguatan pada sinar-X yang terpencarkan tersebut pada suatu arah tertentu. Penguatan sinar-X yang terpencarkan menjadi kuantitatif jika hukum Bragg dipatuhi. Hukum Bragg didefinisikan sebagai berikut:

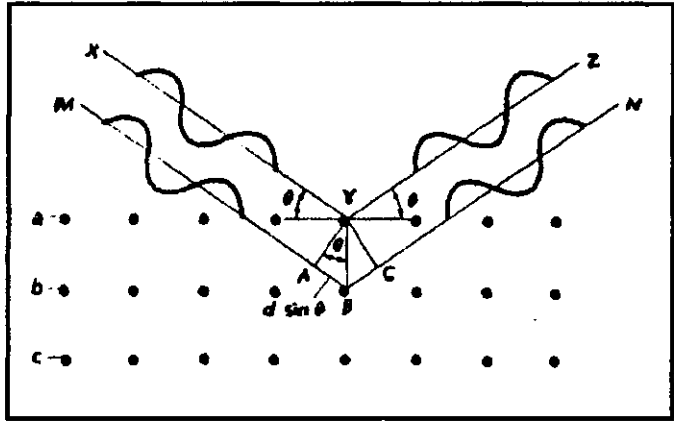
$$n \lambda = 2d \sin \theta$$

Keterangan: d = Jarak antar bidang kristal

λ = Panjang gelombang

θ = Sudut X-ray yang mengenai bidang

Bragg menduga bahwa semua bidang-bidang dalam suatu kristal memantulkan sinar-X, apabila kristal dimiringkan dengan sudut tertentu terhadap berkas sinar datang. Sudut tergantung pada panjang gelombang dan jarak antar bidang kristal (Astarina, 2008).



Gambar 3. Skematik Hukum Bragg dari Berkas Sinar-X

2.8.8 Analisis Kromatografi Lapis Tipis (KLT)

Kromatografi adalah suatu metode analitik untuk pemurnian dan pemisahan senyawa-senyawa organik dan anorganik. Metode ini berguna untuk fraksinasi campuran kompleks dan pemisahan untuk senyawa-senyawa yang sejenis. Salah satu jenis kromatografi adalah kromatografi lapis tipis (KLT) yang dikenal juga sebagai kromatografi kolom terbuka (Khopkar, 1990).

KLT melibatkan dua fase yaitu fase diam atau sifat lapisan dan fase gerak atau campuran pelarut pengembang. Fase diam dapat berupa serbuk halus yang berfungsi sebagai permukaan penjerap (kromatografi cair-padat) atau berfungsi sebagai penyangga untuk lapisan zat cair (kromatografi cair-cair). Hampir segala macam serbuk dapat dan telah dipakai sebagai penjerap pada KLT seperti silika gel (asam silikat), alumina (aluminium oksida), kiselgur (tanah diatome) dan selulosa. Fase gerak dapat berupa hampir segala macam pelarut atau campuran pelarut (Gritter, et al, 1991).

Kelebihan dari kromatografi lapis tipis yaitu membutuhkan penyerap dan cuplikan dalam jumlah yang sedikit, membutuhkan waktu yang lebih cepat dan diperoleh pemisahan yang lebih baik, dapat digunakan untuk memisahkan senyawa-senyawa yang sifatnya hidrofobik seperti lipida-lipida dan hidrokarbon (Sastrohamidjojo, 2007).

Campuran yang akan dikromatografi harus dilarutkan di dalam pelarut yang agak nonpolar untuk ditotolkan pada lapisan. Pada umumnya, dipakai larutan 0,1-1%. Hampir segala macam pelarut dapat dipakai, tetapi yang terbaik yang bertitik didih antara 50°C dan 100°C. Pelarut yang demikian mudah ditangani dan mudah menguap pada lapisan. Air hanya dipakai jika tidak ada pilihan lain (Gritter et al, 1991).

Bercak (noda) pemisahan yang didapat ditandai dengan pensil untuk menentukan harga R_f -nya. Harga R_f berkisar 0–1 dan dapat dihitung dengan membandingkan jarak yang ditempuh senyawa dengan jarak yang ditempuh pelarut (Gritter et al, 1991).

$$R_f = \frac{\text{Jarak yang ditempuh sampel}}{\text{jarak yang ditempuh eluen}}$$