

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

Biodiesel secara umum adalah bahan bakar mesin diesel yang terbuat dari bahan terbarukan atau secara khusus merupakan bahan bakar mesin diesel yang terdiri atas ester alkil dari asam lemak. Biodiesel tersusun dari berbagai macam ester asam lemak yang dapat diproduksi dari minyak tumbuhan maupun lemak hewan. Minyak tumbuhan yang sering digunakan antara lain minyak sawit (*palm oil*), minyak kelapa, minyak jarak pagar dan lain-lain. Sedangkan lemak hewani seperti lemak babi, lemak ayam, lemak sapi, dan juga lemak yang berasal dari ikan.

Biodiesel disintesis dari ester asam lemak dengan rantai karbon antara $C_6 - C_{22}$ dengan reaksi transesterifikasi. Biodiesel bisa digunakan dengan mudah karena dapat bercampur dengan segala komposisi minyak solar, mempunyai sifat-sifat fisik yang mirip dengan solar biasa sehingga dapat diaplikasikan langsung untuk mesin-mesin diesel yang ada hampir tanpa modifikasi (Prakoso, 2003). Bahan-bahan mentah pembuatan biodiesel adalah:

- a) Trigliserida-trigliserida, yaitu komponen utama aneka lemak dan minyak-lemak, dan
- b) Asam-asam lemak, yaitu produk samping industri pemulusan (refining) lemak dan minyak-lemak.

Bahan bakar yang ada sekarang ini, umumnya diproduksi atau berasal dari minyak bumi. Minyak bumi atau bahan bakar fosil yang digunakan sekarang ini sangat terbatas jumlahnya. Hal ini dikarenakan proses adanya kembali minyak bumi yang membutuhkan waktu ratusan bahkan jutaan tahun. Dengan keadaan sekarang ini, sangat diperlukan sumber bahan bakar lain yang dapat menggantikan minyak bumi.

Biodiesel merupakan salah satu bahan bakar mesin diesel yang ramah lingkungan dan dapat diperbarui (*renewable*). Biodiesel dapat dibuat dari minyak nabati,

minyak hewani atau dari minyak goreng bekas/daur ulang. Biodiesel merupakan monoalkil ester dari asam-asam lemak rantai panjang yang terkandung dalam minyak nabati atau lemak hewani untuk digunakan sebagai alternatif yang paling tepat untuk menggantikan bahan bakar mesin diesel. Biodiesel bersifat *biodegradable*, dan hampir tidak mengandung sulfur. Alternatif bahan bakar terdiri dari metil atau etil ester, hasil transesterifikasi baik dari triakilgliserida (TG) atau esterifikasi dari asam lemak bebas (FFA).

2.1 Biodiesel

Biodiesel adalah suatu ester monoalkil dari asam lemak rantai panjang, yang berasal dari sumber yang dapat diperbaharui, seperti minyak nabati dan minyak hewani, yang dapat digunakan pada mesin diesel. Kandungan utama biodiesel adalah metil ester asam lemak yang dihasilkan dari trigliserida dalam minyak nabati dan minyak hewani melalui reaksi transesterifikasi dengan metanol. Biodiesel memiliki karakteristik yang sama dengan bahan bakar diesel konvensional, karena itu biodiesel dapat dijadikan sebagai bahan bakar alternatif bagi bahan bakar diesel konvensional (Gerpen, 2004). Dalam penggunaannya, biodiesel dapat digunakan langsung dalam mesin diesel tanpa harus ada modifikasi pada mesin terlebih dahulu (dikenal dengan B100) atau dipakai untuk campuran bahan bakar diesel misalnya B20 (campuran 20% biodiesel, 80% diesel konvensional).

Penggunaan biodiesel sebagai bahan bakar alternatif memiliki kelebihan dibandingkan dengan penggunaan bahan bakar diesel konvensional, seperti:

- 1) Merupakan bahan bakar yang lebih ramah lingkungan karena tidak mengandung sulfur bebas, halogen dan kadar abu yang rendah.
- 2) Bilangan setana lebih tinggi dari 60, sehingga efisiensi pembakaran lebih baik.

- 3) Biodegradable, sehingga dapat terurai oleh lingkungan.
- 4) Merupakan energi yang dapat diperbaharui karena bahan baku utamanya adalah minyak nabati.
- 5) Meningkatkan independensi suplai bahan bakar suatu negara karena pemilihan bahan bakunya dapat memanfaatkan kondisi geografis negara tersebut.

(Pamata, Natasya, 2008)

2.1.1 Karakteristik Biodiesel

Biodiesel tidak mengandung nitrogen atau senyawa aromatik dan hanya mengandung kurang dari 155 ppm (part per million) sulfur. Biodiesel mengandung 11% oksigen dalam persen berat yang keberadaannya mengakibatkan berkurangnya kandungan energi namun menurunkan kadar emisi gas buang yang berupa karbon monoksida (CO), Hidrokarbon (HC), partikulat dan jelaga. Kandungan energy biodiesel 10% lebih rendah bila dibandingkan dengan diesel. Sedangkan efisiensi bahan bakar biodiesel lebih kurang dapat dikatakan sama dengan diesel. Kandungan asam lemak dalam minyak nabati yang merupakan bahan baku dari biodiesel menyebabkan bahan bakar biodiesel tidak stabil dibandingkan dengan diesel, ketidakstabilan ini dapat meningkatkan kandungan asam lemak bebas, menaikkan viskositas, mengakibatkan terbentuknya gums, dan sedimen sehingga dapat menyumbat saringan bahan bakar (Pamata, Natasya, 2008).

Biodiesel memiliki sifat melarutkan (solveny). Hal ini menyebabkan suatu permasalahan, dimana apabila digunakan pada mesin diesel yang sebelumnya telah lama menggunakan diesel dan didalam tankinya telah terbentuk kerak dan sedimen, maka biodiesel akan melarutkan kerak dan sedimen tersebut, sehingga dapat menyumbat saringan dan saluran bahan bakar. Oleh karena itu apabila kandungan sedimen dan kerak didalam tangki bahan bakar cukup tinggi sebaiknya diganti sebelum digunakan biodiesel. Beberapa material seperti kuningan, tembaga, timah, dan seng dapat mengoksidasi biodiesel dan menghasilkan sedimen, untuk mencegah hal ini maka sebaiknya tanki terbuat dari bahan stainless steel atau alumunium.

2.1.2 Standar Mutu biodiesel

Spesifikasi bahan bakar minyak biodiesel menurut SNI (Standar Nasional Indonesia) dapat dilihat pada Tabel 2.1.

Tabel 2.1 Standar SNI untuk Biodiesel SNI 7182:2012 (Badan Standarisasi Nasional (BSN), 2015)

No	Parameter	Satuan	Nilai
1	Angka Setana	-	min 51
2	Viskositas kinematik 40 °C	Mm ² /s (cSt)	2,3 - 6,0
3	Massa jenis pada 40°C	kg/m ³	850 - 890
4	Nilai kalor	Kcal/Kg	Maks. 9938,76
5	Titik nyala (mangkok tertutup)	°C	min 100
6	Titik kabut	°C	maks. 18
7	Air dan sedimen	%-vol.	maks 0,05
8	Angka iodium	%-massa (gI ² /100g)	maks. 115
9	Angka asam	mg-KOH/g	maks 0,6
10	Residu karbon : - Dalam contoh asli - Dalam 10 % ampas distilasi	%-massa	maks 0,05 maks 0,30
11	Temperatur distilasi 90 %	°C	360
12	Abu tersulfatkan	%-massa	maks 0,02
13	Belerang	(mg/kg)	maks 100
14	Fosfor	(mg/kg)	maks 10
15	Gliserol bebas	%-massa	maks 0,02
17	Kadar asetil alkil	%-massa	min 96,5
18	Metode rancimat	Menit	360
19	Indeks bias	-	1,3 – 1,45

1. Angka Setana

Untuk bahan bakar motor diesel digunakan acuan Angka Setana, yaitu dengan bahan referensi normal cetane (C₁₆H₃₄) yang tidak memiliki keterlambatan menyala dan aromatis methyl naphthalene (C₁₀H₇CH₃) yang keterlambatannya besar sekali. Angka Setana dari biodiesel sebesar minimal 51 sedangkan standar dari solar sebesar 48.

Bilangan setana menunjukkan seberapa cepat bahan bakar mesin diesel yang dapat diinjeksikan ke ruang bahan bakar agar terbakar secara spontan.

Bilangan setana dari minyak diesel konvensional dipengaruhi oleh struktur hidrokarbon penyusun. Semakin rendah bilangan cetana maka semakin rendah pula kualitas penyalaan karena memerlukan suhu penyalaan yang lebih tinggi (Hendartomo, T., 2005). Semakin tinggi angka setana, semakin cepat pembakaran semakin baik efisiensi termodinamisnya. Angka setana yang tinggi berpengaruh signifikan terhadap waktu singkat yang diperlukan antara bahan bakar diinjeksikan dengan inisiasi sehingga menyebabkan start yang baik dan suara yang halus pada mesin. Angka setana yang lebih tinggi akan memastikan start yang baik dan meminimalkan pembentukan asap putih.

2. Kinematic Viscosity

Viskositas merupakan sifat fluida yang menunjukkan resistensi fluida terhadap alirannya, karena gesekan di dalam bagian cairan yang berpindah dari suatu tempat ke tempat yang lain mempengaruhi pengatomatan bahan bakar dengan injeksi kepada ruang pembakaran, akibatnya terbentuk pengendapan pada mesin. Viskositas yang tinggi atau fluida masih lebih kental akan mengakibatkan kecepatan aliran akan lebih lambat sehingga proses derajat atomisasi bahan bakar akan terlambat pada ruang bakar. Untuk mengatasi hal ini perlu dilakukan proses kimia yaitu transesterifikasi untuk menurunkan nilai viskositas minyak nabati sampai mendekati viskositas solar.

Pada umumnya viskositas minyak nabati jauh lebih tinggi dibandingkan viskositas solar, sehingga biodiesel turunan minyak nabati masih mempunyai hambatan untuk dijadikan sebagai bahan bakar pengganti solar. Standar Kinematik viscosity dari biodiesel adalah sebesar 2,3 cSt sampai 6 cSt. Jika harga viskositas terlalu tinggi maka akan besar kerugian gesekan di dalam pipa, kerja pompa akan berat, penyaringannya sulit dan kemungkinan kotoran ikut terendap besar, serta sulit mengabutkan bahan bakar. Sebaliknya jika viskositas terlalu rendah berakibat pelumasan yang tipis, jika dibiarkan terus menerus akan mengakibatkan keausan.

3. Massa Jenis (Densitas)

Massa jenis menunjukkan perbandingan massa persatuan volume, karakteristik ini berkaitan dengan nilai kalor dan daya yang dihasilkan oleh mesin diesel persatuan volume bahan bakar.

4. Nilai Kalor

Nilai kalor adalah suatu angka yang menyatakan jumlah panas /kalori yg dihasilkan dari proses pembakaran sejumlah tertentu bahan bakar dengan udara/oksigen.

5. Titik Nyala (Flash Point)

Titik nyala adalah titik temperatur terendah dimana bahan bakar dapat menyala ketika bereaksi dengan udara. Bila nyala terjadi secara terus menerus maka suhu tersebut dinamakan titik bakar (fire point). Titik nyala yang terlampaui tinggi dapat menyebabkan keterlambatan penyalaan sementara apabila titik nyala terlampaui rendah akan menyebabkan timbulnya denotasi yaitu ledakan kecil yang terjadi sebelum bahan bakar masuk ruang bakar. Hal ini juga dapat meningkatkan resiko bahaya saat penyimpanan.

6. Titik Kabut (Cloud Point)

Titik kabut adalah temperatur pada saat bahan bakar mulai tampak “berawan” (cloudy), hal ini timbul karena munculnya kristal-kristal (padatan) di dalam bahan bakar. Walaupun bahan bakar masih bisa mengalir, pada titik ini keberadaan kristal di dalam bahan bakar dapat mempengaruhi kelancaran aliran bahan bakar di dalam filter, pompa, dan injector. Sedangkan titik tuang (pour point) adalah temperatur terendah yang masih memungkinkan terjadinya aliran bahan bakar. Di bawah pour point bahan bakar tidak lagi bisa mengalir karena terbentuknya kristal yang menyumbat aliran bahan bakar.

Pada umumnya pour dan cloud point biodiesel lebih tinggi dibandingkan dengan solar. Untuk mengatasi hal itu dapat dipergunakan pencampuran biodiesel dengan solar, atau menambahkan aditif tertentu pada biodiesel untuk mencegah terjadinya kristal- kristal yang terbentuk pada biodiesel.

7. Air (Water Contain)

Pada negara yang mempunyai musim dingin kandungan air yang terkandung dalam bahan bakar dapat membentuk kristal yang dapat menyumbat aliran bahan bakar. Selain itu keberadaan air dapat menyebabkan korosi dan pertumbuhan mikroorganisme yang juga dapat menyumbat aliran bahan bakar.

8. Bilangan Iodine (Number iodine)

Angka iodine pada biodiesel menunjukkan tingkat ketidakjenuhan senyawa penyusun biodiesel, padahal disisi lain keberadaan senyawa tak jenuh meningkatkan performa biodiesel pada temperatur rendah karena senyawa ini memiliki titik leleh (melting point) yang lebih rendah sehingga cloud dan pour pointnya juga rendah. Namun di sisi lain banyak senyawa lemak tak jenuh di dalam biodiesel yang memudahkan senyawa itu bereaksi dengan oksigen di atmosfer dan bisa terpolimerisasi membentuk material serupa plastik. Oleh karena itu terdapat batasan maksimal harga iodine yang diperbolehkan untuk biodiesel yaitu 115 berdasarkan standard SNI Biodiesel. Pengaruh naiknya ketidakjenuhan metil ester dapat menyebabkan gas CO₂ bertambah. Besarnya derajat ketidakjenuhan berhubungan dengan bilangan iodine. Semakin panjang rantai karbon semakin rendah emisi gas buang CO₂ dan semakin tinggi bilangan iodine semakin rendah emisi gas buang CO₂ yang dihasilkan.

9. Bilangan Asam

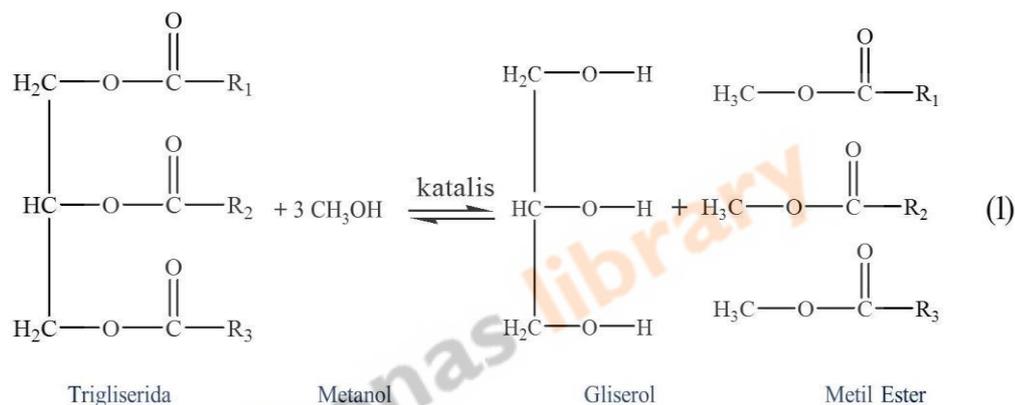
Bilangan asam adalah ukuran dari jumlah asam lemak bebas, serta dihitung berdasarkan berat molekul dari asam lemak atau campuran asam lemak. Bilangan asam dinyatakan sebagai jumlah milligram KOH 0,1 N yang digunakan untuk menetralkan asam lemak bebas yang terdapat dalam 1 gram minyak atau lemak. Bilangan asam di dalam bahan bakar dapat mempengaruhi sifat korosinya terhadap mesin. Semakin tinggi bilangan asam maka korosivitasnya semakin tinggi (Auliya, 2008).

2.1.3 Proses Pembuatan Biodiesel

Biodiesel dapat dihasilkan menggunakan dua cara yaitu transesterifikasi dan esterifikasi.

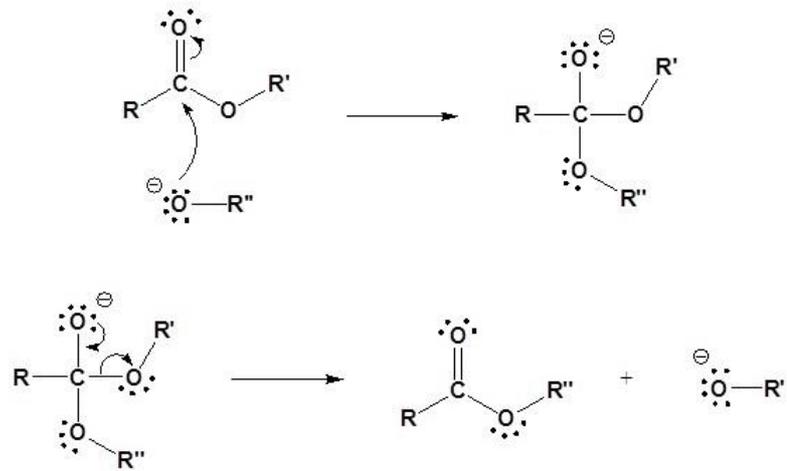
2.1.3.1 Transesterifikasi

Reaksi transesterifikasi atau biasa diketahui juga sebagai reaksi alkoholisis. Reaksi transesterifikasi yang terjadi yaitu trigliserida dalam minyak direaksikan dengan alkohol membentuk alkil ester. Alkohol yang digunakan dalam reaksi transesterifikasi yaitu metanol. Secara umum, reaksi transesterifikasi trigliserida dengan metanol adalah sebagai berikut:

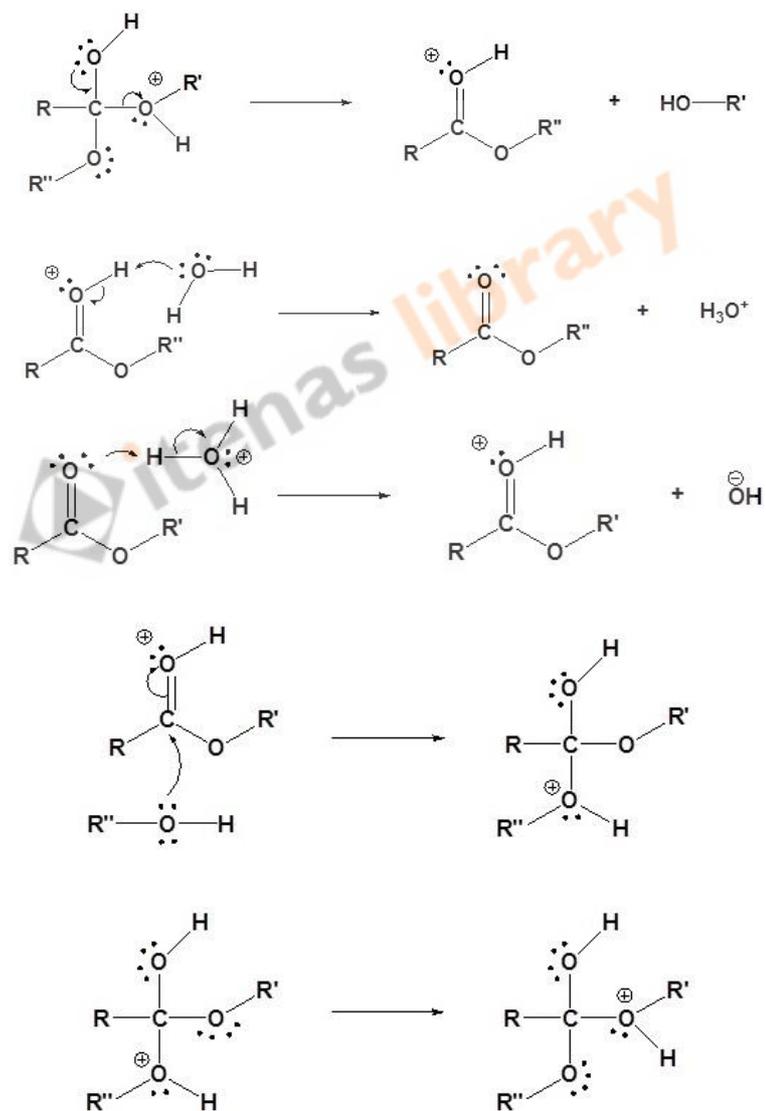


Gambar 2.1 Reaksi Transesterifikasi

Proses transesterifikasi dipengaruhi oleh berbagai faktor tergantung kondisi reaksinya (Meher dkk, 2004). Faktor tersebut di antaranya adalah kandungan asam lemak bebas dan kadar air dari minyak, jenis katalis dan konsentrasinya, perbandingan molar antara alkohol dengan minyak dan jenis alkoholnya, suhu dan lamanya reaksi, intensitas pencampuran dan penggunaan co-solvent organik. Kualitas metil ester dipengaruhi oleh kualitas minyak (feedstock), komposisi asam lemak dari minyak, proses produksi dan bahan lain yang digunakan dalam proses dan parameter pasca-produksi seperti kontaminan (Gerpen, 2004). Kontaminan tersebut diantaranya adalah bahan tak tersabunkan, air, gliserin bebas, gliserin terikat, alkohol, FFA, sabun, residu katalis. Definisi metil ester adalah ester lemak yang dibuat melalui proses esterifikasi asam lemak dengan metil alkohol, berbentuk cairan. Metil ester memiliki sifat tidak korosif (seperti halnya asam lemak nabati), lebih tahan terhadap oksidasi dan tidak mudah berubah warna.



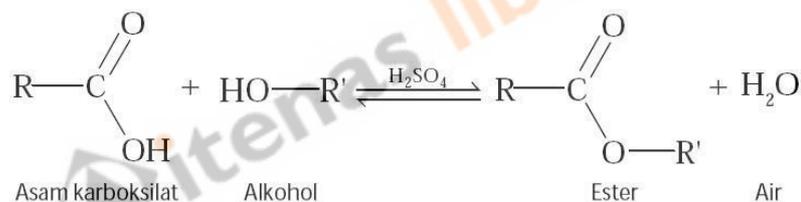
Gambar 2.2 Mekanisme transesterifikasi basa



Gambar 2.3 Mekanisme Transesterifikasi Asam

2.1.3.2 Esterifikasi

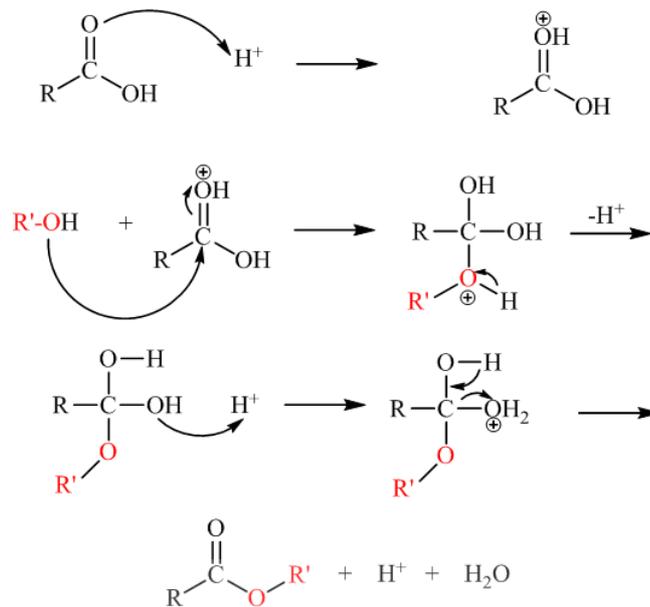
Biodiesel biasanya diproduksi dari minyak dengan kualitas tinggi melalui proses transesterifikasi yang sulit terjadi jika kadar asam lemak bebas pada minyak lebih dari 3%. Pada pembuatan biodiesel kandungan asam lemak yang tinggi menjadi tantangan tersendiri. Asam lemak yang tinggi ini tidak diinginkan pada saat dilakukan transesterifikasi basa karena dapat membentuk sabun, mengurangi *yield* yang diperoleh, dan meningkatkan kesulitan pada saat pemisahan produk. Sehingga dilakukan proses dua tahap yaitu esterifikasi asam sebagai *pretreatment* untuk menurunkan kadar asam lemak bebas dan transesterifikasi basa untuk menghasilkan biodiesel. (Chai, 2014). Selain itu, jika asam lemak bebas (ALB) masih terdapat dalam biodiesel, akan meningkatkan nilai bilangan asam di atas standar sehingga dapat mengakibatkan korosi pada mesin diesel. Esterifikasi adalah reaksi asam lemak bebas dengan alkohol membentuk ester dan air. Dengan esterifikasi, kandungan asam lemak bebas dapat dihilangkan dan diperoleh tambahan ester. Reaksi Esterifikasi :



Gambar 2.4 Reaksi Esterifikasi

Metode esterifikasi menggunakan katalis asam bertujuan mengonversi ALB dari minyak menjadi ester. Selanjutnya reaksi konversi trigliserida (reaksi lambat) menjadi metil ester. Hal ini disebabkan asam lemak bebas bereaksi dengan katalis alkohol asam sehingga membentuk metil ester dan air. Reaksi ini dipengaruhi beberapa faktor diantaranya adalah jumlah pereaksi alkohol dan ALB, waktu reaksi, suhu, konsentrasi katalis dan kandungan air dalam minyak. Katalis yang digunakan pada metode esterifikasi adalah katalis asam kuat, misalnya H_2SO_4 atau HCl . Katalis asam tersebut selain mengesterifikasi ALB juga mengonversi trigliserida menjadi metil ester tetapi dengan kecepatan yang lebih rendah jika dibandingkan dengan transesterifikasi menggunakan katalis basa. Pada gambar 2.5 diperlihatkan mekanisme reaksi esterifikasi dengan katalis asam.

Mekanisme reaksi esterifikasi dengan katalis asam :



Gambar 2.5 Mekanisme Reaksi Esterifikasi dengan Katalis Asam

2.2 Bahan Baku (*Raw Material*)

Pemilihan bahan baku pada pembuatan biodiesel merupakan salah satu faktor yang sangat penting. Bahan baku utama biodiesel yang berupa minyak dapat diperoleh dari berbagai sumber nabati maupun hewani. Saat ini, penelitian mengenai variasi sumber minyak untuk bahan baku pembuatan biodiesel sedang banyak dilakukan. Berikut merupakan pemaparan mengenai minyak nabati dan minyak hewani yang merupakan bahan baku dari biodiesel.

2.2.1 Minyak Nabati

Minyak nabati merupakan minyak yang diperoleh dari tumbuh-tumbuhan. Biodiesel dapat dibuat dari minyak nabati maupun lemak hewan, namun yang paling umum digunakan sebagai bahan baku pembuatan biodiesel adalah minyak nabati. Minyak nabati dan biodiesel tergolong ke dalam kelas besar senyawa-senyawa organik yang sama, yaitu kelas ester asam-asam lemak. Akan tetapi, minyak nabati adalah triester asam-asam lemak dengan gliserol, atau trigliserida, sedangkan biodiesel adalah monoester asam-asam lemak dengan metanol.

Perbedaan wujud molekuler ini memiliki beberapa konsekuensi penting dalam penilaian keduanya sebagai kandidat bahan bakar mesin diesel :

1. Minyak nabati (yaitu trigliserida) berberat molekul besar, jauh lebih besar dari biodiesel (yaitu ester metil). Akibatnya, trigliserida relatif mudah mengalami perengkahan (*cracking*) menjadi aneka molekul kecil, jika terpanaskan tanpa kontak dengan udara (oksigen).
2. Minyak nabati memiliki kekentalan (viskositas) yang jauh lebih besar dari minyak diesel/solar maupun biodiesel, sehingga pompa penginjeksi bahan bakar di dalam mesin diesel tak mampu menghasilkan pengkabutan (*atomization*) yang baik ketika minyak nabati disemprotkan ke dalam kamar pembakaran.
3. Molekul minyak nabati relatif lebih bercabang dibanding ester metil asam-asam lemak. Akibatnya, *cetane number* minyak nabati lebih rendah daripada *cetane number* ester metil.

Walaupun memiliki perbedaan di atas, minyak nabati dan biodiesel memiliki kesamaan yaitu memiliki komponen penyusun utama yaitu asam-asam lemak (≥ 90 %-berat). Pada proses transesterifikasi minyak nabati diubah menjadi metil ester dari asam-asam lemak tersebut sehingga dihasilkan produk yaitu biodiesel yang memiliki viskositas mendekati viskositas diesel, cetane number lebih tinggi dari diesel, dan stabil terhadap proses perengkahan. Semua minyak nabati dapat digunakan sebagai pengganti bahan bakar namun dengan proses-proses pengolahan tertentu. Tabel 2.2 menunjukkan berbagai macam tanaman penghasil minyak nabati serta produktifitas yang dihasilkannya.

Tabel 2.2 Tanaman Penghasil Minyak Nabati (Direktorat Sumber Daya Energi, Mineral, dan Pertambangan, 2015)

Nama	Produktivitas (ton/ha/tahun)
Sawit (<i>Elaeis guineensis</i>)	24
Kelapa (<i>Cocos nucifera</i>)	1,2-7,5
Jarak pagar (<i>Jatropha curcas</i>)	5-10
Karet (<i>Hevea brasiliensis</i>)	1,7

Tebu (<i>Saccharum</i>)	75-95
Ubi kayu (<i>Manihot esculenta</i>)	40-40
Jagung (<i>Zea mays</i>)	8-14
Sagu (<i>Metroxylon sagu</i>)	25
Aren (<i>Arenga pinnata</i>)	80
Shorgum (<i>Sorghum bicolor</i>)	30-50

Keuntungan penggunaan minyak nabati sebagai bahan baku biodiesel:

- Tidak bersaing dengan sumber makanan manusia
- Bahan baku mudah untuk di dapatkan
- Ramah lingkungan

Kerugian penggunaan minyak nabati sebagai bahan baku biodiesel:

- Perlu menunggu masa panen
- Bergantung pada musim

2.2.2 Minyak Hewani

Minyak dan lemak ditemukan pada organisme yang hidup, biasanya mengandung asam lemak ester dan campuran gliserin yang dikenal dengan triacylglycerols (umumnya disebut trigliserida) yang dihidrolisis selama proses ekstraksi dan penyimpanan, sehingga dapat melepaskan asam lemak dan gliserin. Lemak hewani sangatlah viskos dan kebanyakan berada pada fasa padatnya pada temperatur ruang dikarenakan kandungan asam lemak jenuhnya yang tinggi. Bahan bakar dengan viskositas yang tinggi membuat optimasi bahan bakar buruk dan pembakaran tidak sempurna. Konsekuensi dari hal ini adalah meningkatnya emisi dari polutan pada gas buang (Vivian., dkk, 2011). Lemak hewani umumnya terus tersedia karena industri pemotongan hewan biasanya baik dalam mengontrol produk dan

Institut Teknologi Nasional

prosedur kerjanya, tetapi pada lemak hewani terdapat permasalahan yang berkaitan dengan hewan yang terkontaminasi.

Umumnya lemak hewani di Brazil dihasilkan dari industri pemotongan hewan dan industri *rendering*. Produk dari industri *rendering* biasanya memiliki nilai jual yang rendah. Bahan baku ini tidak cocok untuk makanan manusia karena permasalahan pada kebersihan. Bahan-bahan ini diantaranya adalah, lemak, tulang, jeroan, dan bangkai dari binatang yang di sembelih di tempat pemotongan hewan, serta binatang yang mati di peternakan maupun di perjalanan.

Di Brazil, tidak ada klasifikasi lemak hewani, lemak hanya dibedakan berdasarkan jenis lemak yang dihasilkan hewan, seperti lemak ayam atau minyak ikan, sapi, dan babi. Minyak yang dihasilkan di Brazil dijelaskan sebagai berikut:

- a) Sapi: diekstrak dari residu penjagalan sapi yang tidak memerlukan proses filtrasi jika produknya mengandung minimal 90% total asam lemak, maksimal 1,5% pengotor yang tidak dapat dihilangkan dan tidak mengandung asam lemak bebas atau produk turunan lemak.
- b) Babi: diekstrak dari residu penjagalan babi, spesifikasi dan kualitasnya terjamin sama dengan sapi.
- c) Lemak ayam; diekstrak dari residu penjagalan ayam broiler yang tidak memerlukan proses filtrasi jika produknya mengandung minimal 90% asam lemak, maksimum 3% pengotor yang tidak dapat dihilangkan, dan tidak mengandung asam lemak bebas atau produk turunan dari lemak.
- d) Campuran lemak hewani: diekstrak dari residu penjagalan mamalia atau burung yang tidak memerlukan proses filtrasi jika produknya mengandung total asam lemak minimal 90%, maksimal 2% pengotor yang tidak dapat dihilangkan, tanpa asam lemak bebas atau produk turunan dari lemak.

Perbedaan utama diantara lemak hewani dan minyak nabati adalah komposisi asam lemaknya. Minyak nabati mempunyai kandungan asam lemak tak jenuh yang tinggi, terutama asam oleic dan linoleic, sementara itu pada lemak hewani komposisi asam lemak jenuhnya lebih tinggi.

Table 2.3 Rata-rata Komposisi Asam Lemak pada Minyak Nabati dan Minyak Hewani
(Vivian., dkk, 2011)

Oil or Fat	12:0	14:0	16:0	16:1	18:0	18:1	18:2	18:3	20:4	≥ 20
Chicken	0,1	1-1,3	17-20,7	5,4	6-12	42,7	20,7	0,7-1,3	0,1	1,6
Lard	0,1	1-2	23,6-30	2,8	12-18	40-50	7-13	0-1	1,7	1,3
Tallow	0,1	3-6	23,3-32	4,4	19-25	37-43	2-3	0,6-0,9	0,2	1,8
Fish	0,2	6,1	14,3	10,0	3,0	15,1	1,4	0,7	0,7	56,6
Butter	-	7-10	24-26	-	10-13	1-2,5	2-5	-	-	-
Soybean	-	0,1	6-10,2	-	2-5	20-30	50-60	-	-	-
Rapeseed	0,2	0,1	3,9	0,2	1,7	60,0	18,8	9,5	-	4,0
Coen	-	1-2	8-12	0,1	2-5	19-49	34-62	0,7	-	2,0
Olive	-	-	9-10	-	2-3	73-84	10-12	Traces	-	-
Cotton	-	-	20-25	-	1-2	23-35	40-50	Traces	-	-

Keterangan:

12:0 = Lauric acid

14:0 = Myristic acid

16:0 = Palmitic acid

18:1 = Oleic Acid

18:2 = Lineleic acid

18:3 = Linolenic acid

16:1 = Palmitoleic acid

18:0 = Stearic acid

20:4 = Arakidonat acid

Di Brazil, produk dari industri toilet dan alat kebersihan menggunakan residu lemak hewani untuk memproduksi sabun dan lilin, sementara bagian lainnya digunakan pada produksi pelumas dan pengawet kulit. Tetapi antara tahun 2008 dan 2009 industri pembuatan biodiesel telah mengkonsumsi sebagian besar dari total residu dari sapi tersebut. Meskipun Brazil juga merupakan produsen ayam dan babi, lemak dari hewan tersebut masih belum digunakan untuk produksi biodiesel. Limbah dari tempat pemotongan hewan sebagian besar merupakan produk samping yang tidak dapat dikonsumsi. Lemak dengan kualitas baik digunakan untuk pembuatan obat dan kosmetik, sementara asam lemak yang memiliki nilai jual rendah atau tidak memiliki nilai jual, menjadi target menjanjikan untuk produksi biodiesel. Lemak dengan kualitas baik memiliki kandungan asam lemak bebas dibawah 2%, lemak inilah yang digunakan untuk produksi obat dan kosmetik. Lemak dengan kualitas menengah memiliki kandungan asam lemak bebas 3-5%, sementara lemak dengan kualitas rendah memiliki kandungan asam lemak bebas diatas 5% dan dijadikan bahan baku produksi biofuel. (Vivian., dkk, 2011)

Keuntungan menggunakan minyak hewani sebagai bahan baku biodiesel:

- Bahan baku akan selalu ada selama hewan terus ada

- Tidak mengenal musim
- Beberapa hewan tertentu mudah dikembangbiakan
- Tidak bersaing dengan makanan manusia karena yang digunakan merupakan limbah dari hewan

Kerugian menggunakan minyak hewani sebagai bahan baku biodiesel:

- Terdapat hewan yang memerlukan masa kembangbiak yang relatif lama

2.3 Katalis

Dalam reaksi kimia, katalis merupakan perantara dalam reaksi kimia yang dapat membuat reaksi berlangsung lebih mudah. Katalis dapat mempercepat terjadinya reaksi kimia. Hal tersebut dilakukan dengan cara berikatan dengan molekul yang bereaksi dan membuat reaktan ini bereaksi menjadi produk. Produk akan terlepas dari katalis dan meninggalkan katalis seperti keadaan semula sehingga katalis dapat digunakan untuk reaksi dari reaktan yang lain. (Auliya, 2008)

Katalis dalam proses produksi biodiesel (misalnya esterifikasi atau transesterifikasi) merupakan suatu bahan (misalnya basa, asam atau enzim) yang berfungsi untuk mempercepat reaksi dengan jalan menurunkan energi aktivasi (activation energy, E_a) dan tidak mengubah kesetimbangan reaksi, serta bersifat sangat spesifik. Proses produksi bisa berlangsung tanpa katalis tetapi reaksi akan berlangsung sangat lambat dan membutuhkan suhu yang tinggi dan tekanan yang tinggi untuk mencapai hasil atau rendemen yang maksimum

Saat ini hampir seluruh reaksi pengolahan biodiesel skala komersial menggunakan katalis basa homogen. Katalis yang bersifat basa lebih umum digunakan pada reaksi transesterifikasi karena menghasilkan metil ester yang tinggi dan waktu yang cepat. Konsentrasi katalis yang umum digunakan adalah 0,5 - 4% dari berat minyak. (Laksono., Tejo, 2013)

2.3.1 Natrium Hidroksida (NaOH)

Natrium hidroksida (NaOH), juga dikenal dengan nama soda kaustik adalah sejenis basa logam kaustik terbentuk dari oksida basa. NaOH akan membentuk larutan alkalin yang kuat ketika dilarutkan ke dalam air dan digunakan di berbagai macam bidang industri. Salah satu penggunaan NaOH di industri yaitu sebagai basa dalam proses produksi bubur kayu dan kertas, juga digunakan di industri tekstil. Natrium hidroksida juga merupakan basa yang paling umum digunakan dalam laboratorium kimia.

Natrium hidroksida murni berbentuk padatan putih dan juga tersedia dalam bentuk pellet, serpihan, butiran maupun larutan jenuh 50%. Basa ini akan secara spontan menyerap CO₂ di udara bebas juga sangat larut dalam air dan akan melepaskan panas jika dilarutkan. Selain air, NaOH juga larut dalam etanol dan methanol walaupun kelarutannya lebih kecil dibandingkan KOH. NaOH juga akan meninggalkan noda kekuningan jika menetes pada kain dan kertas. (Meidiani., Eka, 2018)

Tabel 2.4 Sifat Kimia NaOH (LabChem, 2012)

Sifat Kimia	Natrium Hidroksida
Rumus molekul	NaOH
Massa molar	40 g/mol
Penampilan	Padatan putih
Densitas	2130 kg/m ³
Titik lebur	323°C
Titik didih	1388°C
Kelarutan dalam air	100 100 ml (25°C)

2.4 Karakterisasi Limbah Lemak Hewani

Beberapa penelitian mengenai biodiesel dari limbah lemak hewani telah dilakukan. Diantaranya biodiesel yang dihasilkan dari minyak ulat hongkong, mikrolaga, limbah kulit ayam, limbah ayam broiler, dan limbah lemak ayam. Pada subab ini, karakteristik dari biodiesel yang dihasilkan dari sumber sumber berikut akan dijelaskan lebih lanjut.

2.4.1 Minyak Ulat Hongkong (Yellow Mealworm Beetle Grease)

Menurut Zheng L., dkk, Ulat hongkong atau Yellow Mealworm beetle (YMB) yang cenderung memakan biji-bijian busuk atau biji-bijian giling dengan kondisi yang lembab dan buruk. Setiap induk ulat hongkong dapat bertelur sekitar 300 telur yang dapat menetas dalam waktu 10-14 hari. Ulat hongkong ini biasanya digunakan sebagai sumber protein tradisional terutama pada akuakultur. Tetapi belum ada studi lebih lanjut tentang penggunaan minyak ulat hongkong sebagai bahan baku biodiesel.

Ulat hongkong yang digunakan diberi pakan berupa sayuran busuk dan di panen setelah 9 minggu untuk di ekstrak minyaknya. Ekstraksi dilakukan menggunakan beberapa solvent organik, dimana hasil dengan efisiensi tertinggi dan energi terendah didapat dengan menggunakan solvent berupa patroleum eter. Setelah diekstraksi minyak ulat hongkong dibersihkan dari pengotornya. Selain biodiesel dari minyak ulat hongkong, pada penelitian yang dilakukan oleh Zheng L., dkk juga membandingkan biodiesel yang dihasilkan dari serangga lain yaitu larva lalat tentara hitam dan dari minyak biji-bijian. Sifat biodiesel yang diproduksi dari minyak ulat hongkong dibandingkan dengan standar biodiesel yang digunakan sebagai bahan bakar di Eropa (EN 14214), biodiesel dari BSFL (*Black Soldier Fly Larvae*) dan minyak biji-bijian yaitu :

Tabel 2.5 Perbandingan Komposisi Biodiesel (Zheng dkk., 2012)

Properties	EN 14214	YMB biodiesel	BSFL biodiesel	Rapeseed biodiesel
Ester content (%)	96,5 min	96,8	97,2	-
Density (kg/m ³)	860-900	860	872	880
Viscosity at 40°C (mm/kg)	3,5-5,0	5,9	5,8	4,83
Water content (mg/kg)	500 max	300	300	300
Flash point (closed cup) (°C)	120 min	127	121	-
Cetane number	51 min	58	53	45
Acid number (mg KOH/g)	<0,5	0,9	0,8	0,31
Methanol or ethanol (et.%)	0,2%	0,2%	0,3%	-
Distillation	-	92% at 360 °C	91% AT 360 °C	91% AT 352 °C

2.4.2 Mikroalga

Menurut Yusuf Chisti, mikroalga dapat memberikan beberapa jenis biofuel yang berbeda. Antara lain menghasilkan metana dengan proses anaerobic oleh biomassa alga (ganggang), biodiesel yang berasal dari minyak mikroalga, dan biohydrogen dari proses photobiologis. Ide untuk menggunakan mikroalga sebagai sumber untuk bahan bakar tidaklah baru, tetapi sekarang ini dianggap lebih serius dikarenakan harga minyak bumi yang terus menerus meningkat, dan yang lebih signifikan, timbulnya persoalan pemanasan global yang berkaitan dengan pembakaran bahan bakar fosil.

Tabel 2.6 Perbandingan Beberapa Sumber Biodiesel (Chisti, Y., 2007)

Crop	Oil Yield (L/ha)	Land area needed (Mha) ^a	Percent of existing US cropping area
Corn	172	1540	846
Soybean	446	594	326
Canola	1190	223	122
Jatropha	1892	140	77
Coconut	2689	99	54
Oil palm	5950	45	24
Microalgae ^b	136.900	2	1,1
Microalgae ^c	58.700	4,5	2,5

Keterangan:

^a Untuk mencapai 50% dari seluruh bahan bakar yang digunakan untuk transportasi di US

^b 70% minyak dalam biomass

^c 30% minyak dalam biomass

Dari Tabel 2.6 terlihat bahwa dibandingkan dengan tanaman yang lain mikroalga merupakan yang paling berpotensi digunakan sebagai sumber biodiesel menggantikan solar. Tidak seperti yang lain, mikroalga tumbuh dengan sangat cepat dan banyak yang sangat kaya akan minyak. Mikroalga biasanya melipatgandakan biomassa nya dalam 24 jam. Pengandaan ini saat fasa pertumbuhan eksponensial biasanya hanya selama 3 jam. Kandungan minyak dari mikroalga dapat melebihi 60% dari berat biomassa kering. Produktivitas minyak, yaitu massa dari minyak yang diproduksi per volume mikroalga per hari, bergantung pada laju

pertumbuhan alga dan kandungan minyak dari biomassa. Mikroalga dengan produktivitas minyak yang tinggi ini lah yang diinginkan saat produksi biodiesel. Berdasarkan jenisnya, mikroalga menghasilkan lipid, hidrokarbon, dan minyak majemuk lain yang berbeda-beda jenis. Tidak semua minyak alga dapat digunakan untuk produksi biodiesel, tetapi minyak yang sesuai lebih sering ditemui. Penggunaan mikroalga dalam produksi biodiesel tidak akan membahayakan produksi makanan, makanan ternak, dan produk lain yang berasal dari tanaman.

Biodiesel dari mikroalga haruslah memenuhi standar yang sudah ada (EN 14124). Minyak mikroalga berbeda dengan kebanyakan minyak sayur dalam banyaknya asam lemak tak jenuh ganda sebanyak 4 atau lebih ikatan rangkap. Asam lemak dan metil ester asam lemak dengan 4 atau lebih ikatan rangkap rentan teroksidasi selama penyimpanan dan hal ini dapat menurunkan penerimaan mereka sebagai biodiesel. Standar EN 14124 dalam batasan jumlah asam linolenic metil ester pada biodiesel untuk kendaraan yaitu sebesar 12%(mol). Selain itu, kriteria lain yang harus dipenuhi adalah total ketidakjenuhan dari minyak yang ditunjukkan dengan iodine value. Standar EN 14124 mengharuskan nilai iodine tidak lebih dari 120 g iodine/100 g biodiesel. Jika dilihat dari nilai tersebut, kebanyakan minyak mikroalga tidak memenuhi standar. Kadar ketidakjenuhan minyak dan kandungan asam lemak dengan 4 atau lebih ikatan rangkap dapat dikurangi dengan mudah dengan menghidrogenasi katalis parsial minyak. (Chisti, Y., 2007)

2.4.3 Limbah Kulit Ayam

Menurut Khartik A. V., dkk, minyak dari limbah kulit ayam memiliki kandungan asam lemak bebas sebanyak 2,397% dan proses transesterifikasi satu tahap cukup untuk memproduksi biodiesel. Yang menjadi masalah adalah kandung air pada biodiesel yang dapat mengganggu proses transesterifikasi. Namun, biodiesel harus dicampur dengan solar untuk meningkatkan efisiensinya. Dengan pencampuran pada B20 dan B40.

2.4.4 Limbah Ayam Broiler

Menurut Abraham, J., dkk, minyak dari ayam memiliki kandungan asam lemak bebas yang tinggi dan dapat dikonversi menjadi biodiesek berkualitas baik dengan proses esterifikasi dan transesterifikasi. Tetapi metil ester minyak ayam ini harus dicampur dengan solar untuk

meningkatkan efisiensinya. Pada Tabel 2.7 ditampilkan sifat biodiesel yang diproduksi dari limbah ayam broiler.

Tabel 2.7 Sifat Biodiesel dari Limbah Ayam Broiler (Abraham, J., dkk, 2015)

Fuel properties	B100	BIS Specification	B20	B00 (Diesel)
Kinematic viscosity at 40°C (cST)	5,83 ± 0,05	2,5-6,0	4,74 ± 0,03	4,43 ± 0,04
Flash point (°C)	172,16 ± 0,16	120 mini	52,5 ± 0,28	50,26 ± 0,37
Fire point (°C)	183	-	65,56 ± 0,06	60
Ash content (°C)	0,23 ± 0,04	-	0,37 ± 0,01	0,21 ± 0,01
Gross calorific value (MJ/kg)	38,7 ± 0,10	-	39,46 ± 0,20	42,42 ± 0,12

2.4.5 Limbah Lemak Ayam

Menurut Ahmed., dkk, limbah lemak ayam berbahaya untuk manusia dikarenakan kandungan lemak pada chicken. Karena hal itu terdapat limbah lemak ayam yang melimpah dan dapat dimanfaatkan sebagai bahan baku untuk biodiesel. Setelah diproduksi diteliti sifat kimia dari biodiesel yang didapatkan. Hasil yang didapat ditampilkan pada Tabel 2.8 berikut:

Tabel 2.8 Sifat Biodiesel dari Limbah Lemak Ayam (Ahmed., dkk, 2016)

No.	Properties/Elements	Chicken Biofuel	Biodiesel
1.	Density (g/cm ³)	0,869	0,88
2.	Carbon Residue	2,146%	0,05%
3.	Viscosity (cp)	4,56	1,9-6,0
4.	Acid Value	0,4573	0,5
5.	Carbon %	64,14	77
6.	Sulphur %	0,02	0,05
7.	Hydrogen %	13,99	12

Dari hasil tersebut, terlihat bahwa biodiesel nya memenuhi standar kecuali kandungan karbon dan nilai residu karbon. Nilai residu karbon dari biodiesel tinggi. Hal ini dapat dikurangi dengan pencucian hingga kandungan sabun dan pengotor lainnya hilang. Sehingga dapat disimpulkan bahwa biofuel ini dapat dijadikan energi alternatif.

2.5 Produksi Biodiesel dari Minyak Ulat Hongkong (YMB Grease)

Serangga terdistribusi secara luas di hampir seluruh permukaan bumi. Dalam beberapa tahun kebelakang ini, serangga telah menarik perhatian para peneliti untuk menggunakannya sebagai potensi sumber energi. Kemampuan serangga mengkonversi limbah organik menjadi akumulasi lemak di dalam tubuhnya merupakan salah satu faktor yang menarik perhatian para peneliti (Zheng, dkk., 2012). Ulat hongkong merupakan jenis serangga yang dapat digunakan menjadi bahan baku biodiesel. Ulat hongkong terlebih dahulu diekstraksi untuk mengambil kandungan minyak didalamnya. Pada penelitian yang telah dilakukan sebelumnya oleh Zheng L., dkk, minyak ulat hongkong diekstraksi dengan menggunakan beberapa pelarut untuk mengetahui pelarut mana yang memiliki efisiensi paling tinggi. Patroleum Ether didapat sebagai pelarut yang memiliki efisiensi tertinggi dengan energi yang rendah. Minyak diekstraksi dari ulat hongkong yang terlebih dahulu telah di keringkan. Pada Tabel 2.9 dibawah ini, ditampilkan sifat dari minyak ulat hongkong. Kemudian, pada Tabel 2.10, ditampilkan kandungan asam lemak yang terdapat pada minyak ulat hongkong.

Tabel 2.9 Sifat Minyak Ulat Hongkong (Zheng., dkk, 2012)

Property	YMB grease
Acid value (mg KOH/g)	7,6
Iodine value (gl/100 g) (wt.%)	96
Saponification value (mg KOH/g)	162
Cloud point (°C)	3,7
Peroxide value (meq/kg)	0,27

Tabel 2.10 Kandungan Asam Lemak pada Minyak Ulat Hongkong (Zheng., dkk, 2012)

Fatty acids	YMB Biodiesel
Saturated fatty acids	
Capric acid (10:0)	1,2
Lauric Acid (12:0)	1,3
Myristic Acid (14:0)	8,1
Palmitic acid (16:0)	17,6
Stearic acid (18:0)	11,4

Tabel 2.10 Kandungan Asam Lemak pada Minyak Ulat Hongkong (Zheng., dkk, 2012)
(Lanjutan)

Unsaturate fatty acids	
Palmitoleic acid (16:1)	9,3
Oleic acid (18:1)	1,6
Linoleic acid (18:2)	16,3
Linolenic acid (18:3)	19,7
Odd acrochain fatty acids	
Pentadecanoic acid (15:0)	1,5
Heptadecanoic acid (17:0)	1,7
Nonadecanoic acid (19:0)	2,6

Dikarenakan bilangan asam dari minyak ulat hongkong yang terlampau tinggi, maka produksi biodiesel dari minyak ulat hongkong melalui dua tahap yaitu esterifikasi yang diikuti transesterifikasi. Esterifikasi dilakukan menggunakan katalis asam dan bertujuan untuk menurunkan keasaman dari minyak. Kemudian lapisan bagian atas pada reaktor dipisahkan dan dilakukan transesterifikasi menggunakan katalis basa. Transesterifikasi dilakukan dengan methanol dan NaOH. Lapisan bagian atas dari hasil transesterifikasi dipisahkan kemudian dimurnikan untuk menghilangkan residu methanol yang tertinggal. Biodiesel yang dihasilkan dari minyak ulat hongkong memiliki spesifikasi seperti yang di tampilkan pada Tabel 2.11.

Tabel 2.11 Spesifikasi Biodiesel dari Minyak Ulat Hongkong Dibandingkan dengan Standar Biodiesel yang Digunakan Sebagai Bahan Bakar di Eropa (Zheng., dkk, 2012)

Properties	EN 14214	YMB biodiesel
Ester content (%)	96,5 min	96,8
Density (kg/m ³)	860-900	860
Viscosity at 40°C (mm/kg)	3,5-5,0	5,9
Water content (mg/kg)	500 max	300
Flash point (closed cup) (°C)	120 min	127
Cetane number	51 min	58
Acid number (mg KOH/g)	<0,5	0,9

Tabel 2.11 Spesifikasi Biodiesel dari Minyak Ulat Hongkong Dibandingkan dengan Standar Biodiesel yang Digunakan Sebagai Bahan Bakar di Eropa (Zheng., dkk, 2012)

(Lanjutan)

Properties	EN 14214	YMB biodiesel
Methanol or ethanol (et.%)	0,2%	0,2%
Distillation	-	92% at 360 °C

2.6 Penelitian Terdahulu

Penelitian terdahulu mengenai proses pembuatan biodiesel dari sumber hewani dan nabati disajikan pada Tabel 2.12

Tabel 2.12 Transesterifikasi pada Penelitian Terdahulu

Raw Material	Pelarut: Raw material	Katalis	Temperatur (°C)	Yield (%)	Pustaka
Limbah Kulit Ayam	3:10	NaOH	60	73-80%	Karthik A. V., dkk, 2018
Ulat Hongkong (YMB)	-	NaOH	65	82%	Zheng, dkk, 2012
Minyak Kelapa Sawit	6:1	NaOH	60	92%	Mamilla V. R., dkk, 2012
Minyak Jarak	3:1	KOH	60	89,80%	Opayemi A. O., dkk, Tanpa Tahun
Minyak Kelapa	2:10	NaOH	65	-	Hossain A., dkk, 2012
Crude Palm oil (CPO)	3,5:10	CaO	60-65	52,4%	Arita, dkk, 2014

Berdasarkan Tabel 2.12 penelitian akan dilakukan dengan pembuatan biodiesel dari minyak hewani yaitu minyak ulat hongkong, menggunakan katalis NaOH. Variasi waktu operasi yang akan digunakan yaitu 45, 60, 75 dan 90 menit dengan temperatur 65°C. Dengan kondisi waktu tersebut dilakukan kembali pembuatan biodiesel dengan perbandingan mol minyak ulat hongkong dan methanol 7:1, 7:1,5, 7:2, 7:3 dan 7:4. Parameter yang akan diukur antara

Institut Teknologi Nasional

lain %yield, densitas, viskositas, bilangan iod, bilangan asam, nilai kalor, dan kandungan biodiesel.

