

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Biodiesel

2.1.1 Pengertian Biodiesel

Nama biodiesel telah disetujui oleh Department of Energi (DOE), Environmental Protection Agency (EPA) dan American Society of Testing Material (ASTM), biodiesel merupakan bahan bakar alternatif yang menjanjikan yang dapat diperoleh dari minyak tumbuhan, lemak binatang atau minyak bekas melalui esterifikasi dengan alkohol (Özgül dan Türkay 1993; Pamuji, dkk. 2004; Gerpen 2004). Biodiesel dapat digunakan tanpa modifikasi ulang mesin diesel. Biodiesel juga dapat ditulis dengan B100, yang menunjukkan bahwa biodiesel tersebut murni 100 % monoalkil ester. Biodiesel campuran ditandai dengan "BXX", yang mana "XX" menyatakan persentase komposisi biodiesel yang terdapat dalam campuran. B20 berarti terdapat biodiesel 20% dan minyak solar 80 % (Zuhdi, 2002).

Karena bahan bakunya berasal dari minyak tumbuhan atau lemak hewan, biodiesel digolongkan sebagai bahan bakar yang dapat diperbarui (Knothe 2005). Pada dasarnya semua minyak nabati atau lemak hewan dapat digunakan sebagai bahan baku pembuatan biodiesel. Banyak penelitian yang telah dilakukan untuk mendapatkan bahan baku alternatif yang dapat dikembangkan secara luas sebagai bahan baku pembuatan biodiesel. Biodiesel berasal minyak sawit, minyak jelantah, minyak jarak, dan minyak kedelai (Zuhdi, 2002). Namun terjadi perdebatan karena bahan bakar ini terutama minyak kedelai termasuk dalam pangan sehingga hal ini tidak wajar mengingat semakin meningkatnya populasi manusia.



2.1.2 Standar Mutu biodiesel

Dari peraturan pengujian biodiesel berdasarkan peraturan dirjen migas No. 002/P/DM/MIGAS/1979 tanggal 25 mei 1979 tentang spesifikasi bahan bakar minyak dan gas dan standar pengujian SNI (Standart Nasional Indonesia) dapat dianalisa :

1. Angka Setana

Untuk bahan bakar motor diesel digunakan acuan Angka Setana, yaitu dengan bahan referensi normal cetane ($C_{16}H_{34}$) yang tidak memiliki keterlambatan menyala dan aromatis methyl naphtalene ($C_{10}H_7CH_3$) yang keterlambatannya besar sekali. Angka Setana dari biodiesel sebesar minimal 51 sedangkan standar dari solar sebesar 48, berarti angka Setana biodiesel 1,05 lebih rendah daripada solar. Tetapi angka Setana dari biodiesel yang dihasilkan masih termasuk dalam kisaran standar biodiesel yaitu minimal 51. Pada mesin diesel udara dimampatkan sampai tekanan 30 sampai 40 kg/cm^2 , akibat pembakaran maka tekanan yang ada di dalam ruang bakar mencapai 60 sampai 65 kg/cm^2 . Disini diharapkan tidak ada keterlambatan dari nyala agar kenaikan tekanan tidak terlalu tinggi. Kenaikan tekanan yang terlalu tinggi akan menyebabkan detonasi. Hambatan lain yaitu proses pembakaran tidak sempurna sehingga terbentuk jelaga.

Pada bahan bakar biodiesel yang memiliki Angka Setana 46,95 berarti bahan bakar tersebut mempunyai kecenderungan menyala pada campuran 46,95 bagian normal angka Setana dan 53,05 bagian methyl naphtalena. Apabila dilihat dari angka Setana biodiesel yaitu 51 maka dapat digolongkan sebagai bahan bakar mesin diesel jalan cepat (mesin diesel jalan cepat pada angka cetane 40 sampai 70). Makin tinggi angka setananya maka makin rendah titik penyalanya.

2. Kinematic Viscosity

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. Specific Gravity

Specific gravity dari biodiesel masih masuk dalam kisaran solar yaitu antara 0,82 sampai 0,95. Dari pengujian specific gravity pada 60⁰F ini juga dapat ditentukan °API.

4. Nilai Kalor

Standar minimal kalori yang dihasilkan oleh biodiesel adalah 17,65 Btu/lb.

Sebagai bahan bakar, biodiesel harus memenuhi persyaratan yang ditetapkan oleh SNI seperti yang ditunjukkan pada tabel 2.1

Tabel 2.1. Persyaratan biodiesel yang ditetapkan oleh SNI (Soerawidjaja, 2006)

No.	Parameter	Satuan	Nilai
1	Massa jenis pada 40 °C	kg/m ³	840 – 890
2	Viskositas kinematik pd 40 °C	mm ² /s	2,3 – 6,0
3	Angka setana		min. 51
4	Titik nyala (mangkok tertutup)	(cSt)	min. 100
5	Titik kabut	°C	maks. 18
6	Korosi lempeng tembaga (3 jam pada 50 °C)	°C	maks. no 3
7	Residu karbon		
	- dalam contoh asli	%-massa	maks 0,05
	- dalam 10 % ampas distilasi		(maks. 0,3)
8	Air dan sedimen	%-vol.	maks. 0,05
9	Temperatur distilasi 90 %	°C	maks. 360
10	Abu tersulfatkan	%-massa	maks.0,02
11	Belerang	ppm-m (mg/kg)	maks. 100
12	Fosfor	ppm-m (mg/kg)	maks. 10
13	Angka asam	mg-KOH/g	maks.0,8
14	Gliserol bebas	%-massa	maks. 0,02
15	Gliserol total	%-massa	maks. 0,24
16	Kadar ester alkil	%-massa	min. 96,5
17	Angka iodium	%-massa	maks. 115
18	Uji Halphen		Negatif



2.1.3 Keuntungan Biodiesel

Biodiesel memiliki tingkat polusi yang lebih rendah dari pada solar dan dapat digunakan pada motor diesel tanpa modifikasi sedikitpun (Briggs, 2004). Biodiesel dianggap tidak menyumbang pemanasan global sebanyak bahan bakar fosil. Mesin diesel yang beroperasi dengan menggunakan biodiesel menghasilkan emisi karbon monoksida, hidrokarbon yang tidak terbakar, partikulat, dan udara beracun yang lebih rendah dibandingkan dengan mesin diesel yang menggunakan bahan bakar petroleum (Gerpen, 2004).

Penggunaan biodiesel mempunyai beberapa keuntungan, menurut studi yang dilakukan National Biodiesel Board beberapa keuntungan penggunaan biodiesel antara lain :

1. Biodiesel mempunyai karakteristik yang hampir sama dengan minyak diesel, sehingga dapat langsung dipakai pada motor diesel tanpa melakukan modifikasi yang signifikan dengan resiko kerusakan yang sangat kecil.
2. Biodiesel memberikan efek pelumasan yang lebih baik daripada minyak diesel konvensional. Bahkan satu persen penambahan biodiesel dapat meningkatkan pelumasan hampir 30 persen.
3. Hasil percobaan membuktikan bahwa jarak tempuh 15.000.000 mil, biodiesel memberikan konsumsi bahan bakar, HP, dan torsi yang hampir sama dengan minyak diesel konvensional.
4. Biodiesel dapat diperbarui dan siklus karbonnya yang tertutup tidak menyebabkan pemanasan global (Dunn, 2005). Analisa siklus kehidupan memperlihatkan bahwa emisi CO₂ secara keseluruhan berkurang sebesar 78% dibandingkan dengan mesin diesel yang menggunakan bahan bakar petroleum.

2.2 Mikroalga *Chlorella sp*

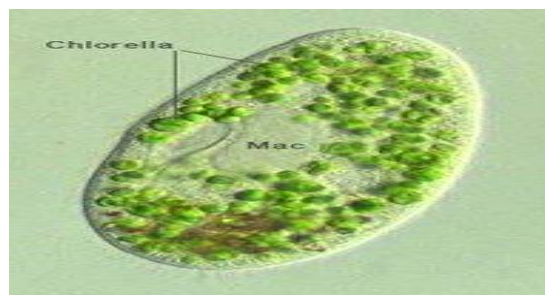
Mikroalga adalah tumbuhan mikroskopik yang menggunakan karbondioksida sebagai sumber karbon (Sundstrom, dkk.1997), merupakan salah satu organisme yang dapat tumbuh pada rentang kondisi yang luas di permukaan bumi. Tumbuhan jenis ini biasanya ditemukan pada tempat-tempat yang lembab



atau benda-benda yang sering terkena air dan banyak hidup pada lingkungan berair di permukaan bumi.

Salah satu mikroalga yang mudah didapatkan dan dikembangkan di Indonesia adalah *Chlorella*.

Menurut Vashista (1979), *Chlorella* termasuk dalam filum *Chlorophyta* , kelas *Chlorophyceae*, Ordo *Chlorococcales* , Famili *Chlorellaceae*, Genus *Chlorella* , dan Spesies *Chlorella sp.*



Gambar 2.1. penampang mikroalga *chlorella*

Chlorella sp. adalah mikroalga uniselular yang berwarna hijau dan berukuran mikroskopis, diameter selnya berukuran 3-8 mikrometer, berbentuk bulat seperti bola atau bulat telur, tidak mempunyai flagella sehingga tidak dapat bergerak aktif, dinding selnya terdiri dari selulosa dan pektin, tiap-tiap selnya terdapat satu buah inti sel dan satu kloroplast. *Chlorella sp.* merupakan alga yang kosmopolit, terdapat di air payau, air laut dan air tawar (Kumar dan Singh, 1976).

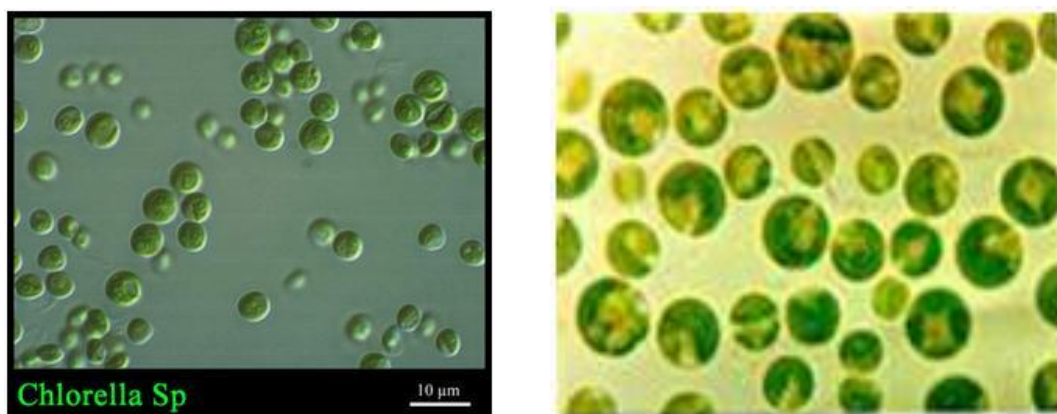
Dalam sel *Chlorella* mengandung 50% protein, lemak serta vitamin A, B, D, E dan K, disamping banyak terdapat pigmen hijau (klorofil) yang berfungsi sebagai katalisator dalam proses fotosintesis. Minyak *Chlorella* terdiri dari 28-32% asam jenuh dengan komponen terbanyak berupa asam palmitat dan asam lemak tak jenuh seperti yang terlihat pada tabel 2.2



Tabel 2.2 komposisi *Chlorella sp* setelah diekstraksi (Retno Wigajatri, 2002)

Komposisi	Bligh Dyer		Bligh Dyer Modifikasi		Sokhletasi	Osmotic Shock	
	Basah	Kering	Basah	Kering	Kering	Basah	Kering
As.Laurat (C12:0)	0,77	ND	ND	ND	ND	23,17	5,48
As.Miristat(C12:0)	1,41	0,03	ND	0,77	29,06	ND	7,63
As.Palmitat(C16:0)	54,99	19,11	23,05	21,05	4,70	76,83	37,96
As.Palmitoleat(C16:1)	2,36	ND	5,47	6,92	ND	ND	ND
As.Stearat(C18:0)	4,33	5,63	ND	9,04	2,43	ND	ND
As.Oleat(C18:1)	30,37	8,37	14,83	10,43	3,21	ND	40,94
As.Linoleat(C18:2)	0,34	21,33	21,57	22,10	8,24	ND	ND
As.Linolenat(C18:3)	ND	18,07	9,66	12,58	16,59	ND	ND

Perkembangan *Chlorella sp.* terjadi secara vegetatif. Masing-masing sel induk membelah menghasilkan 4, 8, atau 16 autospora yang dibebaskan bersama dengan pecahnya sel induk. Periode selanjutnya adalah terjadinya peningkatan aktivitas sintesa sebagai bagian dari persiapan pembentukan autospora yang merupakan tingkat pemasakan akhir yang akan disusul oleh pelepasan autospora (Bold dan Wynne, 1984). *Chlorella* juga menghasilkan suatu antibiotik yang disebut Chlorellin yang dapat melawan penyakit-penyakit yang disebabkan oleh bakteri (Vashista, 1979).



Gambar 2.2. Sel tunggal *Chlorella sp.* dengan mikroskop elektron, perbesaran 25.000 kali (vashista, 1979)



Faktor-faktor lingkungan yang mempengaruhi pertumbuhan populasi *Chlorella sp.* :

1. Temperatur

Temperatur optimum untuk pertumbuhan *Chlorella sp.* adalah 30 °C.

2. Intensitas cahaya

Proses fotosintesis *Chlorella sp.* membutuhkan intensitas cahaya rata-rata 4000-3000 lux (Ohama dan Miyachi, 1992).

3. pH

Menurut Ohama dan Miyachi (1992), pH optimum untuk *Chlorella sp.* adalah 6-7.

4. Oksigen terlarut

Oksigen diperlukan *Chlorella sp.* untuk respirasi. Oksigen terlarut pada perairan berasal dari hasil fotosintesis dan difusi dari udara. Fox (1987) mengatakan bahwa biakan mikroalga di laboratorium perlu penyediaan oksigen terlarut yang cukup. Kadar oksigen terlarut 3-5 ppm kurang produktif, 5-7 ppm produktifitasnya tinggi dan diatas 7 ppm sangat tinggi.

5. Unsur hara

Unsur-unsur yang dibutuhkan untuk pertumbuhan mikroalga terdiri dari unsur mikro dan unsur makro, meliputi C, H, O, N, P, K, S, Si, Ca Mn, Fe, Cl dan Mg.

6. Salinitas

Salinitas adalah jumlah atau konsentrasi ion-ion terlarut dalam air yang dinyatakan dalam permil. Salinitas berhubungan erat dengan tekanan osmose air. Semakin tinggi salinitas perairan maka semakin tinggi pula tekanan osmotik. Tekanan osmotik yang tinggi dapat menghambat pertumbuhan *Chlorella sp.* Menurut Isnansetyo dan Kurniastuty (1995), salinitas optimum *Chlorella sp.* adalah 25-28 permil.

Penyimpanaan biomasa *Chlorella* dalam bentuk pasta selama 4 minggu, masih terdapat sel hidup sebanyak 46 %. namun kandungan β -karoten mengalami penurunan demikian pula kapasitas antioksidannya (Prescott, 1978).



2.3 Potensi Mikroalga *Chlorella sp* Sebagai Biodiesel

Chlorella sp mengandung banyak senyawa yang sangat potensial untuk dijadikan produk. Misalnya untuk produk farmasi: *carotene* sebagai pro-vitamin A, *Chlorellin* membunuh bibit penyakit dan *astaxanthin* sebagai anti oksidan (Borowitzka, 1992). *Chlorella sp* paling banyak digunakan sebagai bahan dasar kosmetik dan bahan makan karena memiliki kandungan gizi yang sangat baik untuk tubuh.

Potensi *Chlorella sp* tidak hanya sebatas itu saja. Didalam tubuh *Chlorella sp* banyak mengandung lipid atau minyak organik. Dalam salah satu lipid ini terdapat hidrokarbon, senyawa dasar pembentuk bahan bakar yang diproses dengan cara ekstraksi dan diubah menjadi biodiesel (Chisti, 2007).

Beberapa jenis mikroalga berpotensi sebagai sumber minyak (Tabel 2.2). Kandungan minyak mikroalga bervariasi tergantung jenis mikroalganya.

Tabel 2.3 Kandungan minyak dari beberapa jenis mikroalga (Chisti, 2007)

Mikroalga	Kandungan minyak (%)
<i>Botryococcus Braunii</i>	25-75
<i>Chlorella sp</i>	28-32
<i>Cryptocodinium cohnii</i>	20
<i>Cylindrotheca sp.</i>	16-37
<i>Dunaliella primolecta</i>	23
<i>Isochrysis sp.</i>	25-33
<i>Monallanthus salina</i>	>20
<i>Nannochloris sp.</i>	20-35
<i>Nannochloropsis sp.</i>	31-68
<i>Nitzschia sp.</i>	45-47
<i>Phaeodactylum tricornutum</i>	20-30
<i>Schizochytrium sp.</i>	50-77
<i>Tetraselmis sueica</i>	15-23

Mikroalga jenis *Schizochytrium sp.* memiliki kandungan minyak yang paling tinggi dibandingkan dengan mikroalga jenis lainnya. Tetapi mikroalga



Schizochytrium sp dikenal untuk produksi omega-3 seperti DHA. Mikroalga ini lebih efisien digunakan dalam bidang farmasi dari pada untuk sumber bahan bakar (Jian Qin, 2005).

Menurut Metzger pada penelitian tahun 2005 mikroalga *Botryococcus* tidak cocok digunakan untuk bahan baku biodiesel karena pertumbuhan yang lambat (satu dua kali lipat setiap 72 jam) meskipun mempunyai kandungan minyak yang tinggi. Sedangkan mikroalga golongan *Nannochloropsis sp* tidak memiliki chlorophyl. (Vahista, 1979).

Mikroalga *Chlorella sp* dibudidayakan di Indonesia karena mudah tumbuh di daerah tropis dan memiliki kandungan minyak cukup tinggi. Biodiesel dari mikroalga perlu dikembangkan karena mikroalga lebih banyak memberikan hasil minyak dibandingkan dengan tanaman lainnya. Perbandingan mikroalga dengan tanaman lainnya untuk sumber biodisel disajikan dalam tabel 2.4

Tabel 2.4 perbandingan hasil minyak mikroalga dengan tanaman lain (Chisti 2007)

Jenis Tanaman	Hasil Minyak
Jagung	172
Kedelai	446
Minyak jarak	1.892
Kelapa	2.689
Oil palm	5.950
Mikroalga	58.700

2.4. Produksi Biodiesel dari Mikroalga *Chlorella sp*

Untuk mendapatkan biodiesel, diperlukan biomasa mikroalga yang mempunyai sel density yang tinggi (Chisti, 2007). Untuk mengkonversi biodiesel dari Mikroalga *Chlorella sp* terlebih dahulu dianalisa kadar asam lemak bebas atau harus ditentukan terlebih dahulu harga bilangan asamnya (*acid value*/mg KOH/g minyak). Proses transesterifikasi mensyaratkan bilangan asam minyak sebagai bahan pembuatan biodiesel berada pada kisaran 1 atau ekuivalen dengan kadar asam lemak bebas 0,5% (Prawitasari, 2006). Jika harga bilangan asam diatas 4 mg KOH/g minyak (ekivalen kadar asam lemak bebas 2%) maka pembuatan biodiesel melalui proses esterifikasi terlebih dahulu.



2.4.1 Esterifikasi *In-situ*

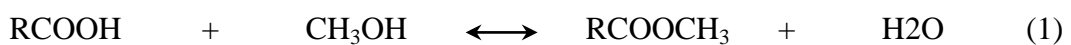
proses *in situ* dua tahap yaitu *in situ* esterifikasi dilanjutkan *in-situ* transesterifikasi yang mana ekstraksi dan reaksi esterifikasi maupun transesterifikasi terjadi secara simultan.

Esterifikasi *In-situ* adalah metode yang dikembangkan untuk menghasilkan monoester dari minyak ber Kandungan asam lemak bebas tinggi. Pada esterifikasi *In-situ*, proses ekstraksi minyak dan reaksi esterifikasi dilaksanakan secara simultan sehingga tidak menggunakan tahap ekstraksi. Alkohol pada metode ini berfungsi sebagai solvent pengekstrak komponen-komponen minyak dan sebagai pereaksi pada reaksi esterifikasi. Penggunaan metode ini pada produksi biodiesel dapat mengurangi biaya karena tahap ekstraksi minyak konvensional dihilangkan (Özgül dkk., 2003). Proses ini mempunyai beberapa keunggulan, antara lain:

1. Dengan memasukkan seluruh mikroalga ke dalam proses esterifikasi, kandungan asam lemak dalam mikroalga turut berperan dalam pembentukan ester.
2. Lemak yang teresterifikasi memiliki viskositas dan kelarutan yang berbeda dari komponen triglyceridnya, sehingga dapat dengan mudah dipisahkan dari residu padat .
3. Alkohol bertindak sebagai solven pengekstrak komponen minyak, sekaligus reagen untuk mengesterifikasi komponen. Dengan tidak diperlukannya tahap ekstraksi, ongkos produksi dapat ditekan seminimal mungkin dan didapatkan produk dengan kelayakan ekonomi lebih baik.

Dengan esterifikasi, kandungan asam lemak bebas dapat dihilangkan dan diperoleh tambahan ester. Reaksi ini dilakukan dengan menggunakan katalis padat atau katalis cair. Esterifikasi pada dasarnya adalah reaksi balik dari reaksi hidrolisa.

Reaksi Esterifikasi :



Asam lemak

metanol

Metil ester

Air

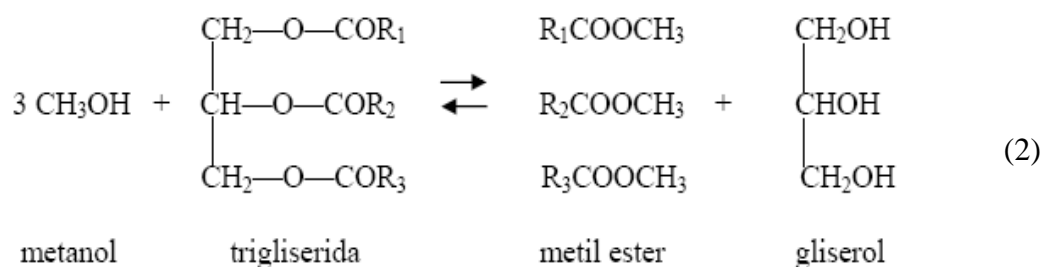


2.4.2 Reaksi Transesterifikasi In-situ

Setelah memenuhi untuk syarat transesterifikasi kemudian proses dilanjutkan dengan transesterifikasi *In-situ*. Transesterifikasi *In-situ* digunakan untuk mereaksikan komponen selain FFA yaitu acylgliserin (TG, DG, dan MG) dan dapat dilakukan jika kandungan FFA dalam bahan baku kurang dari 5%.

Alkohol direaksikan dengan trigliserida untuk menghasilkan ester, sehingga terjadi pemecahan senyawa trigliserida untuk mengadakan migrasi gugus alkil antar ester. Ester yang dihasilkan disebut dengan biodiesel.

Reaksi Transesterifikasi:



Tahapan reaksi transesterifikasi pembuatan biodiesel selalu diinginkan agar didapatkan produk biodiesel dengan jumlah yang maksimum. Beberapa variabel operasi yang mempengaruhi konversi serta perolehan biodiesel melalui transesterifikasi adalah sebagai berikut (Freedman, 1984):

1. Pengaruh air dan asam lemak bebas

Minyak nabati yang akan ditransesterifikasi harus memiliki angka asam yang lebih kecil dari 1. Banyak peneliti yang menyarankan agar kandungan asam lemak bebas lebih kecil dari 0.5% (<0.5%). Selain itu, semua bahan yang akan digunakan harus bebas dari air. Karena air akan bereaksi dengan katalis, sehingga jumlah katalis menjadi berkurang.



2. Pengaruh perbandingan molar alkohol dengan bahan mentah

Secara stoikiometri, jumlah alkohol yang dibutuhkan untuk reaksi adalah 3 mol untuk setiap 1 mol trigliserida untuk memperoleh 3 mol alkil ester dan 1 mol gliserol. Perbandingan alkohol dengan minyak nabati 4,8:1 dapat menghasilkan konversi 98% (Bradshaw and Meuly, 1944). Secara umum ditunjukkan bahwa semakin banyak jumlah alkohol yang digunakan, maka konversi yang diperoleh juga akan semakin bertambah. Pada rasio molar 6:1, setelah 1 jam konversi yang dihasilkan adalah 98-99%, sedangkan pada 3:1 adalah 74-89%. Nilai perbandingan yang terbaik adalah 6:1 karena dapat memberikan konversi yang maksimum.

3. Pengaruh katalis

Katalisator berfungsi untuk mengurangi tenaga aktivasi pada suatu reaksi sehingga pada suhu tertentu harga konstanta kecepatan reaksi semakin besar. Alkali katalis (katalis basa) akan mempercepat reaksi transesterifikasi bila dibandingkan dengan katalis asam. Katalis basa yang paling populer untuk reaksi transesterifikasi adalah natrium hidroksida (NaOH) (Fukuda,2001). Penambahan katalis NaOH sebesar 10 ml memberikan yield tinggi sebesar 96,27 % dibandingkan dengan katalis NaOH sebesar 8 ml yield yang diperoleh 94,77 % (Riski, 2009)

4. Pengaruh temperatur

Reaksi transesterifikasi dapat dilakukan pada temperatur 30 - 65° C (titik didih metanol sekitar 65° C). Semakin tinggi temperatur, konversi yang diperoleh akan semakin tinggi untuk waktu yang lebih singkat. Pada suhu 60 °C merupakan suhu optimum untuk produksi biodiesel (Wulandari, 2009).

