

**DIKTAT KULIAH**  
**BIOENERGI: BIODIESEL DAN**  
**BIOETANOL**



**OLEH**  
**NI LUH ARPIWI, S.Si., M.Sc., PhD**

**RTQF KBILOGI**  
**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU**  
**PENGETAHUAN ALAM**  
**UNIVERSITAS UDAYANA**

**2015**

## **KATA PENGANTAR**

Puji syukur penulis panjatkan kehadapan Tuhan Yang Maha Esa karena berkat dan rahmatNya berhasil menulis diktat kuliah yang berjudul “Bioenergi : Biodiesel dan Bioetanol”. Diktat ini ditujukan kepada mahasiswa Biologi UNUD semester V yang mengambil mata kuliah pilihan Bioenergi dan mahasiswa Magister Biologi UNUD semester II yang mengambil mata kuliah pilihan Teknologi Bioenergi. Diktat ini membantu mahasiswa dalam memahami bioenergi khususnya Biodiesel dan Bioetanol, dua bentuk energi cair terbarukan yang ramah lingkungan. Isi diktat ini mengacu pada teknologi proses pembuatan biodiesel dari minyak nabati dan bioethanol dari bahan berpati, bergula maupun biomassa.

Semoga diktat ini berguna membantu pemahaman teknologi produksi bioenergi dan juga kalangan akademisi yang tertarik pada sektor energu baru terbarukan. Bila ada kekurangan mohon diberi kritik maupun saran yang bersifat membangun. Terimakasih.

Denpasar, Maret 2015

Penulis

## DAFTAR ISI

### I. BIODIESEL

1.1. Pendahuluan Tentang Biodiesel.....	1
1.2. Reaksi Transesterifikasi.....	3
1.3. Faktor – faktor yang mempengaruhi reaksi transesterifikasi.....	5
1.4. Pembuatan Biodiesel dari Minyak Nabati.....	11
1.5. Sifat-Sifat Penting dari Bahan Bakar Mesin Diesel.....	14

### II. BIOETANOL

2.1. Pendahuluan Tentang Bioetanol.....	21
2.2. Proses Pembuatan Bioetanol.....	23
2.3. Proses Gelatinasi.....	24
2.4. Fermentasi.....	25
2.5. Distilasi.....	26
2.6. Perlakuan Awal ( <i>Pretreatment</i> ).....	26
2.7. Hidrolisis Enzimatis.....	29
2.8. Gula Reduksi.....	30
2.9. Pengolahan Biomassa.....	31
2.10. Karakteristik Bahan Lignoselulosa.....	32

# I. BIODIESEL

## 1.1. Pendahuluan Tentang Biodiesel

Gagasan awal dari perkembangan biodiesel adalah dari suatu kenyataan yang terjadi di Amerika pada pertengahan tahun 80-an ketika petani kedelai kebingungan memasarkan kelebihan produk kedelainya serta anjloknya harga di pasar. Dengan bantuan pengetahuan yang berkembang saat itu serta dukungan pemerintah setempat, mereka/petani mampu membuat bahan bakar sendiri dari kandungan minyak kedelai menjadi bahan bakar diesel yang lebih dikenal dengan biodiesel. Produk biodiesel dimanfaatkan sebagai bahan bakar untuk alat-alat pertanian dan transportasi mereka.

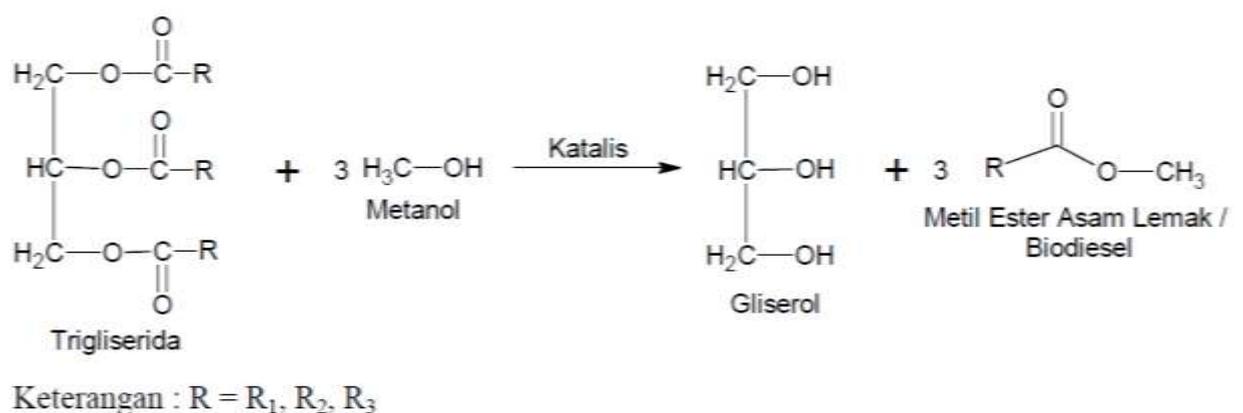
Berdasarkan penelitian yang dilakukan, para ahli telah menyimpulkan bahwa bahan bakar biodiesel memiliki sifat fisika dan kimia yang hampir sama dengan bahan bakar diesel konvensional dan juga memiliki nilai energi yang hampir setara tanpa melakukan modifikasi pada mesin diesel. Penggunaan biodiesel di Eropa dilakukan dengan mencampur bahan bakar biodiesel dengan diesel konvensional dengan perbandingan tertentu yang lebih dikarenakan menjaga faktor teknis pada mesin terhadap produk baru serta menjaga kualitas bilangan setana biodiesel yang harus sama atau lebih besar 40.

Keunggulan lain dari bahan bakar ini adalah dalam melakukan kendali kontrol polusi, dimana biodiesel lebih mudah dari pada bahan bakar diesel fosil karena tidak mengandung sulfur bebas dan memiliki gas buangan dengan kadar pengotor yang rendah dan dapat didegradasi. Di sisi lain, secara ekonomi menguntungkan bagi negara barat dan Eropa karena sumbernya tidak perlu di impor seperti bahan bakar konvensional. Sumber minyak nabati lainnya yang diolah menjadi biodiesel yaitu dari rapeseed (canola), bunga matahari dan safflower.

Biodiesel merupakan bahan bakar yang terdiri dari campuran mono – alkyl ester dari rantai panjang asam lemak, yang dipakai sebagai alternatif bagi bahan bakar mesin diesel dan terbuat dari sumber terbarui seperti minyak nabati misalnya: minyak sawit, minyak kelapa, minyak kemiri, minyak jarak pagar, dan minyak berbagai tumbuhan yang mengandung trigliserida. Biodiesel tergolong bahan bakar yang dapat diperbaharui karena diproduksi dari hasil pertanian, antara lain: jarak pagar (*Jatropha curcas*), kelapa sawit, kedelai, jagung, kapas, dan juga bisa dari lemak hewan. Penggunaan biodiesel cukup sederhana, dapat terurai (biodegradable), tidak beracun dan pada dasarnya bebas kandungan belerang (sulfur). Biodiesel memiliki kelebihan dibandingkan dengan solar antara lain:

1. Termasuk bahan bakar yang dapat diperbaharui
2. Tidak memerlukan modifikasi mesin diesel yang telah ada
3. Tidak memperparah efek rumah kaca karena siklus karbon yang terlibat pendek
4. Kandungan energi yang hampir sama dengan kandungan energi petroleum diesel (sekitar 80 % dari petroleum diesel)
5. Penggunaan biodiesel dapat memperpanjang usia mesin diesel karena memberikan lubrikasi lebih daripada bahan bakar petroleum.
6. Aman digunakan karena lebih terurai daripada gula, kandungan racunnya 10 kali lebih rendah daripada garam, memiliki splash point yang tinggi yaitu sekitar 2000C, sedangkan bahan bakar diesel petroleum flash pointnya hanya sekitar 700C.
7. Bilangan setana yang lebih tinggi daripada petroleum diesel.
8. Hasil pembakaran dari biodiesel ini,90% mengurangi total hydrocarbon yang tidak terbakar,  
75 -90% mengurangi senyawa hidrokarbon aromatic, secara signifikan mengurangi karbon monoksida dan 90% mengurangi resiko kanker.

Pada prinsipnya, proses pembuatan biodiesel sangat sederhana. Biodiesel dihasilkan melalui proses yang disebut reaksi esterifikasi asam lemak bebas atau reaksi transesterifikasi trigliserida dengan alkohol dengan bantuan katalis dan dari reaksi ini akan dihasilkan metil ester/etil ester asam lemak dan gliserol pada gambar 1 di bawah ini:

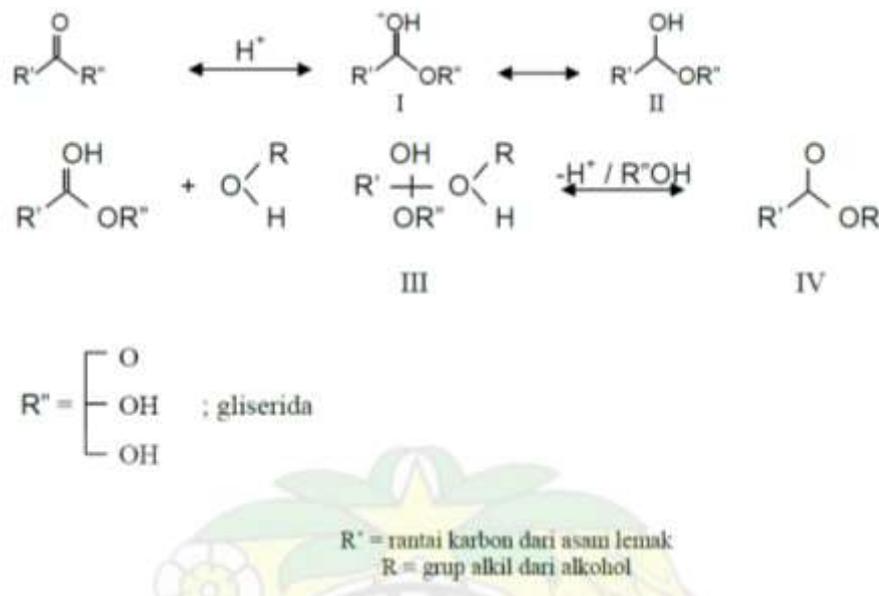


Gambar 1. Reaksi transesterifikasi minyak nabati menjadi biodiesel

Reaksi transesterifikasi minyak nabati menghasilkan biodiesel juga telah dikembangkan dengan memanfaatkan enzim lipase sebagai katalisnya. Penggunaan enzim lipase ini sangat menarik untuk dikembangkan karena gliserol sebagai hasil samping produksi dapat dipisahkan dengan mudah serta pemurnian biodieselnnya juga sangat mudah dilakukan. Namun demikian dikarenakan biaya produksinya cukup tinggi maka perkembangannya kurang begitu cepat. Tetapi dengan menggunakan metode *whole cell biocatalyst* dengan dukungan partikel biomassa telah dapat dilakukan pembuatan biodiesel dengan harga yang jauh lebih murah

### 1.2. Reaksi Transesterifikasi

Reaksi transesterifikasi merupakan reaksi antara trigliserida dengan alkohol dan katalis membentuk metil ester asam lemak (FAME) dan gliserol sebagai produk samping. Transesterifikasi minyak nabati dengan katalis asam ditunjukkan pada gambar 2.

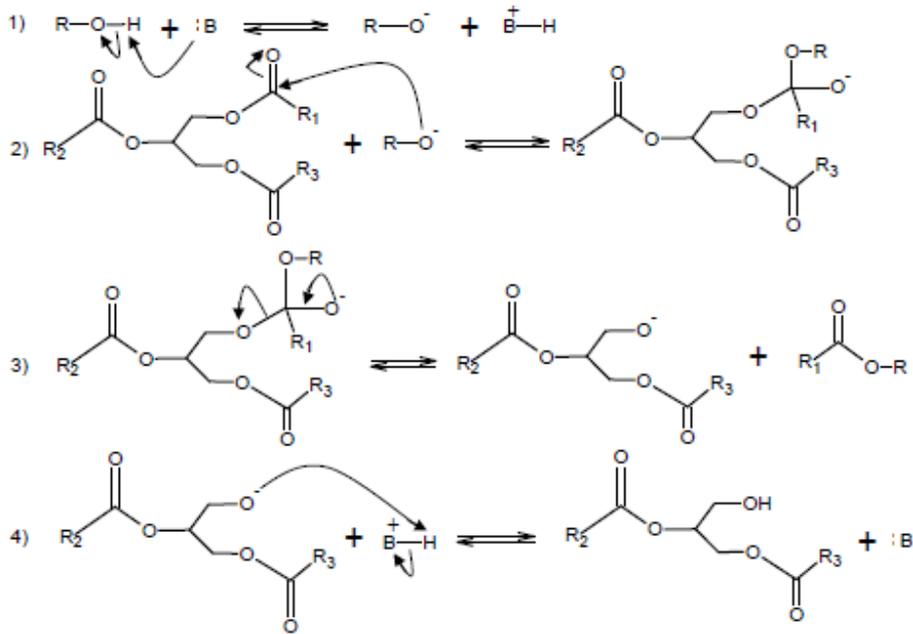


Gambar 2. Mekanisme transesterifikasi dengan katalis asam dari minyak nabati

Dari gambar diatas dapat jelaskan bahwa asam karboksilat dapat terbentuk oleh reaksi karbokasi tahap II dengan adanya air dalam campuran reaksi. Hal ini mendasari bahwa transesterifikasi dengan katalis asam harus berlangsung tanpa adanya air. Kehadiran air akan menurunkan hasil alkil ester. Contoh katalis asam adalah  $H_2SO_4$  yang memberi

konversi tinggi tetapi reaksi berlangsung lambat (lebih dari 3 jam) dan memerlukan suhu diatas 100°C.

Transesterifikasi dengan katalis basa pada umumnya berlangsung lebih cepat dari pada katalis asam karena reaksi berlangsung searah. Minyak tidak boleh mengandung air agar reaksi berjalan sempurna dengan katalis basa. Mekanisme reaksi transesterifikasi dengan katalis basa ditunjukkan pada gambar 3.



Gambar 3. Mekanisme transesterifikasi dengan katalis basa

Proses yang terjadi selama transesterifikasi dengan katalis basa

1. abstraksi proton alkohol oleh katalis basa membentuk anion alkoksida;
2. Penyerangan gugus karbonil trigliserida oleh anion alkoksida membentuk zat antara tetrahedral.
3. Terjadi penataan ulang membentuk ion digliserida dan molekul alkil ester
4. Ion digliserida tersebut kemudian bereaksi dengan basa terprotonasi membentuk digliserida dan katalis basa.

Tahapan reaksi ini berulang dua kali hingga membentuk gliserol dan alkil ester asam lemak.

Kondisi proses produksi biodiesel dengan menggunakan katalis basa adalah:

1. Reaksi berlangsung pada temperatur dan tekanan yang rendah (150°F dan 20 psi).
2. Menghasilkan konversi yang tinggi (98%) dengan waktu reaksi dan terjadinya reaksi samping yang minimal.
3. Konversi langsung menjadi biodiesel tanpa tahap *intermediate*.

#### 4. Tidak memerlukan konstruksi peralatan yang mahal.

Secara umum, pembuatan biodiesel adalah sebagai berikut : Katalis dan stearin dimasukkan ke dalam reaktor, kemudian dialirkan metanol hasil destilasi ke bagian bawah reaktor. Katalis yang umum digunakan adalah natrium hidroksida (kaustik soda). Campuran bereaksi pada temperatur 150°F selama 1 sampai 8 jam dengan pengadukan yang kuat. Katalis yang ditambahkan harus cukup untuk mengkatalis reaksi dan juga bereaksi dengan asam lemak bebas.

Jika kandungan asam lemak bebas terlalu tinggi (lebih dari 0,5 % - 1 %), atau jika terdapat air dalam reaksi, sabun akan terbentuk dengan terlebih dahulu membentuk emulsi dengan metanol dan minyak, sehingga reaksi metanolisis tidak dapat terjadi. Karena itu minyak yang digunakan harus diolah sedemikian rupa untuk membuang asam lemak bebas dan semua laju umpan masuk dijaga agar bebas air.

Biasanya dalam pembuatan biodiesel digunakan metanol berlebih supaya minyak ataupun lemak yang digunakan terkonversi secara total membentuk ester. Kelebihan metanol dapat dipisahkan dengan proses destilasi. Metanol yang diperoleh kembali ini dapat digunakan lagi untuk proses pembuatan biodiesel selanjutnya. Pada tahap ini juga perlu dijaga agar air tidak terakumulasi pada alur pengeluaran metanol.

Setelah reaksi selesai dan metanol telah dipisahkan, terbentuk dua produk utama, yaitu gliserol dan metil ester. Karena adanya perbedaan densitas (gliserol 10 lbs/gal dan metil ester 7,35 lbs/gal) maka keduanya dapat terpisah secara gravitasi. Gliserol terbentuk pada lapisan bawah sementara metil ester pada lapisan atas.

Gliserol yang dihasilkan mengandung katalis yang tidak terpakai dan sabun. Pemurnian gliserol dapat dilakukan dengan penambahan asam membentuk garam dan dialirkan ke tempat penyimpanan gliserol kotor. Gliserol yang diperoleh biasanya memiliki kemurnian sekitar 80 – 88 % dan dapat dijual sebagai gliserol kotor.

Setelah dipisahkan dari gliserol, metil ester dicuci dengan air hangat untuk membuang residu katalis dan sabun, lalu dikeringkan dan dialirkan ke tempat penyimpanan. Metil ester yang dihasilkan biasanya mempunyai kemurnian 98 % dan siap dijual sebagai bahan bakar (biodiesel).

### **1.3. Faktor – faktor yang mempengaruhi reaksi transesterifikasi**

#### **a. Lama reaksi**

Semakin lama waktu reaksi semakin banyak produk yang dihasilkan karena keadaan ini akan memberikan kesempatan terhadap molekul-molekul reaktan untuk bertumbukan satu sama lain. Namun setelah kesetimbangan tercapai tambahan waktu reaksi tidak mempengaruhi reaksi.

### **b. Rasio perbandingan alkohol dengan minyak**

Rasio molar antara alkohol dengan minyak nabati sangat mempengaruhi dengan metil ester yang dihasilkan. Semakin banyak jumlah alkohol yang digunakan maka konversi ester yang dihasilkan akan bertambah banyak. Perbandingan molar antara alkohol dan minyak nabati yang biasa digunakan dalam proses industri untuk mendapatkan produksi metil ester yang lebih besar dari 98% berat adalah 6 : 1

### **c. Jenis katalis**

Katalis adalah suatu zat yang berfungsi mempercepat laju reaksi dengan menurunkan energi aktivasi, namun tidak menggeser letak keseimbangan. Penambahan katalis bertujuan untuk mempercepat reaksi dan menurunkan kondisi operasi. Tanpa katalis reaksi transesterifikasi baru dapat berjalan pada suhu 250°C. Ketika reaksi selesai, kita akan mendapatkan massa katalis yang sama seperti pada awal kita tambahkan. Katalis yang dapat digunakan dapat berupa katalis homogen atau heterogen.

#### **1. Katalis homogen**

Katalis homogen adalah katalis yang mempunyai fasa sama dengan reaktan dan produk. Katalis homogen yang banyak digunakan pada reaksi transesterifikasi adalah katalis basa/alkali seperti kalium hidroksida (KOH) dan natrium hidroksida (NaOH). Penggunaan katalis homogen ini mempunyai kelemahan yaitu: bersifat korosif, berbahaya karena dapat merusak kulit, mata, paru-paru bila tertelan, sulit dipisahkan dari produk sehingga terbuang pada saat pencucian, mencemari lingkungan, tidak dapat digunakan kembali. Keuntungan dari katalis homogen adalah tidak dibutuhkannya suhu dan tekanan yang tinggi dalam reaksi.

#### **2. Katalis heterogen**

Katalis heterogen adalah katalis yang mempunyai fasa yang tidak sama dengan reaktan dan produksi. Jenis katalis heterogen yang dapat digunakan pada reaksi transesterifikasi adalah CaO, MgO. Keuntungan menggunakan katalis ini adalah:

mempunyai aktivitas yang tinggi, kondisi reaksi yang ringan, masa hidup katalis yang panjang biaya katalis yang rendah, tidak korosif, ramah lingkungan dan menghasilkan sedikit masalah pembuangan, dapat dipisahkan dari larutan produksi sehingga dapat digunakan kembali.

Katalis berfungsi untuk mempercepat reaksi dan menurunkan energi aktivasi sehingga reaksi dapat berlangsung pada suhu kamar sedangkan tanpa katalis reaksi dapat berlangsung pada suhu 250°C, katalis yang biasa digunakan dalam reaksi transesterifikasi adalah katalis basa seperti kalium hidroksida (KOH) dan natrium hidroksida (NaOH). Reaksi transesterifikasi dengan katalis basa akan menghasilkan konversi minyak nabati menjadi metil ester yang optimum (94% - 99%) dengan jumlah katalis 0,5% – 1,5% bb minyak nabati. Jumlah katalis KOH yang efektif untuk menghasilkan konversi yang optimum pada reaksi transesterifikasi adalah 1% bb minyak nabati (Darnoko, D., 2000).

Ada berbagai katalis lain yang ditunjukkan pada tabel 1 di bawah ini. Kandungan silika yang banyak bersifat tidak aktif pada reaksi metanolisis dan yang sangat aktif adalah katalis dengan kandungan senyawa komponen kalsium dan natrium. Senyawa dengan nilai 10 memberi arti katalis mampu mengkonversi hingga 95%, tetapi pada kenyataannya katalis tersebut juga banyak sekali menghasilkan sabun.

Tabel 1. Katalis metanolisis dan produksi metil ester asam-asam lemak yang mengandung silika

Katalis	Komposisi	Produksi Metil Ester Asam Lemak relatif
MgO	98% MgO	-
SiO <sub>2</sub>	93% SiO <sub>2</sub> ; 3% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-
CaO	7% CaO ; 92% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-
CaO.MgO	9,22% CaO ; 91% MgO	10
CaO. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,8% CaO ; 85,2% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-
CaO.SiO <sub>2</sub>	12,6% CaO ; 87,4% SiO <sub>2</sub>	-
CaO bubuk		3
CaO.MgO. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,34% CaO ; 5,64% MgO ; 86% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .MgO	4,76% K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ; 95,2% MgO	5
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,2% K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ; 85% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> bubuk		6
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> bubuk		0,8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .MgO	2,73% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; 97,3% MgO	-
CH <sub>3</sub> ONa.SiO <sub>2</sub>	1,5% - 3,6% CH <sub>3</sub> ONa ; 98,5% - 96,5% SiO <sub>2</sub>	2

Katalis-katalis dengan komponen kalsium dan magnesium kurang baik digunakan sebagai katalis karena cenderung membentuk sabun (memiliki sifat ganda). Senyawa yang mengikat komponen Si, Mg dan Al cenderung berfungsi sebagai penyangga katalis. Katalis Logam seperti Cu dan Sn pada reaksi metanolisis tidak ditemukan hasil berupa metil ester. Katalis yang bersumber dari limbah seperti janjang sawit dan limbah sekam padi juga dapat digunakan sebagai katalis. Sekam padi mengandung senyawa dengan komponen K dan Na, janjang sawit banyak mengandung komponen K yang baik sebagai katalis. Tabel 2 menyajikan bagian bagian senyawa kimia dari abu sekam padi.

Tabel 2. Kandungan senyawa kimia dalam abu sekam padi

<b>Senyawa Kimia</b>	<b>Kadar (%)</b>
SiO <sub>2</sub>	91,16
K <sub>2</sub> O dan Na <sub>2</sub> O	4,75
CaO	0,65
MgO	0,99
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,21
SO <sub>3</sub>	0,10

#### **d. Suhu**

Kecepatan reaksi transesterifikasi meningkat pada suhu yang mendekati titik didih alhohol yang digunakan. Suhu selama reaksi transesterifikasi dapat dilakukan pada rentang suhu 30 - 65°C dan dijaga selama proses, tergantung dari jenis minyak yang digunakan. Dalam proses transesterifikasi perubahan suhu reaksi menyebabkan gerakan molekul semakin cepat (tumbukan antara molekul pereaksi meningkat) atau energi yang dimiliki molekul bisa mengatasi energi aktivasi dengan kata lain perubahan suhu akan mempengaruhi probabilitas /peluang molekul dengan energi yang sama atau lebih tinggi dari energi aktivas. Suhu mempengaruhi viskositas dan densitas, karena viskositas dan densitas merupakan dua parameter fisis penting yang mempengaruhi pemanfaatan biodiesel sebagai bahan bakar. Semakin tinggi suhu menyebabkan gerakan molekul semakin cepat atau energi kinetik yang dimiliki molekul-molekul pereaksi semakin besar sehingga tumbukan antara molekul pereaksi juga meningkat .

#### **e. Pengadukan**

Peningkatan kecepatan pengadukan meningkatkan kecepatan reaksi karena dengan pengadukan akan mempercepat pergerakan molekul dan memperbesar peluang terjadinya tumbukan antar molekul. Pada awal reaksi, pengadukan berfungsi untuk mendorong terjadinya difusi antar minyak sampai terbentuk metil ester.

#### **f. Lama waktu pengendapan (settling)**

Lama waktu pengendapan berpengaruh pada proses transesterifikasi 2 tahap yaitu melakukan dua kali proses transesterifikasi. Pengendapan bertujuan untuk memisahkan gliserol dan biodiesel. Waktu pengendapan metil ester mempengaruhi bilangan asam. Ketika pengendapan yang lebih lama, diduga tingkat oksidasi pada proses dua tahap lebih tinggi dari pada proses satu tahap. Hal ini mengakibatkan bilangan asam menjadi lebih tinggi. Umumnya, biodiesel cenderung mudah mengalami kerusakan oleh proses oksidasi dan hidrolisis pada waktu penyimpanan karena adanya asam lemak tak jenuh yang merupakan penyusun komposisi biodiesel

#### **g. Kandungan air**

Keberadaan air yang berlebihan dapat menyebabkan sebagian reaksi dapat berubah menjadi reaksi sabun atau saponifikasi yang akan menghasilkan sabun, sehingga meningkatkan viskositas, terbentuknya gel dan dapat menyulitkan pemisahan antara gliserol dan Biodiesel.

#### **h. Metanol**

Jenis alkohol yang selalu dipakai pada proses transesterifikasi adalah metanol dan etanol. Metanol merupakan jenis alkohol yang paling disukai dalam pembuatan biodiesel karena metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) mempunyai keuntungan lebih mudah bereaksi atau lebih stabil dibandingkan dengan etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) karena metanol memiliki satu ikatan carbon sedangkan etanol memiliki dua ikatan karbon, sehingga lebih mudah memperoleh pemisahan gliserol dibanding dengan etanol. Kerugian dari metanol adalah metanol merupakan zat beracun dan berbahaya bagi kulit, mata, paru-paru dan pencernaan dan dapat merusak plastik dan karet terbuat dari batu bara metanol berwarna bening seperti air, mudah menguap, mudah terbakar dan mudah bercampur dengan air. Etanol lebih aman, tidak beracun dan terbuat dari hasil pertanian, etanol memiliki sifat yang sama dengan metanol yaitu berwarna bening seperti air, mudah menguap, mudah terbakar dan mudah bercampur

dengan air. Metanol dan etanol yang dapat digunakan hanya yang murni 99%. Metanol memiliki massa jenis  $0,7915 \text{ g/m}^3$ , sedangkan etanol memiliki massa jenis  $0,79 \text{ g/m}^3$ .

#### **i. Kosolven**

Metode transesterifikasi dalam pembuatan biodiesel merupakan reaksi yang lambat karena berlangsung dalam dua fase, permasalahan tersebut dapat di atasi dengan penambahan kosolven kedalam campuran minyak nabati, metanol dan katalis, sehingga penambahan kosolven bertujuan untuk membentuk sistem larutan menjadi berlangsung dalam satu fase. Reaksi transesterifikasi tanpa kosolven ternyata berlangsung lambat dan menghasilkan metil ester yang kurang signifikan dibanding penambahan kosolven (Baidawi, A., 2007), Hal ini terjadi karena adanya perbedaan kelarutan antara minyak nabati dengan metanol, dalam metanol campuran reaktan membentuk dua lapisan (membentuk dua fase) dan diperlukan waktu beberapa saat agar minyak nabati dapat larut di dalam metanol. Salah satu cara untuk mengatasi keterbatasan transper massa (perbedaan kelarutan minyak nabati dan metanol) adalah dengan menambahkan kosolven kedalam campuran. Yang dapat digunakan sebagai kosolven diantaranya : dietil eter, THF (tetrahidronfuran), 1,4-dioxane, metal tersier butil ester (MTBE) dan diisopropyl eter.

Biodiesel dapat dihasilkan melalui proses transesterifikasi ataupun esterifikasi minyak nabati dengan alkohol menggunakan katalis asam atau basa. Sodium metilat, NaOH atau KOH serta  $\text{H}_2\text{SO}_4$  merupakan katalis yang umum digunakan. Esterifikasi dilakukan untuk membuat biodiesel dari minyak berkadar asam lemak bebas tinggi (berangka asam  $\geq 5 \text{ mg KOH/g}$ ). Pada tahap ini, asam lemak bebas akan dikonversikan menjadi metil ester seperti. Setelah selesai tahap esterifikasi diikuti dengan tahap transesterifikasi. Namun sebelum produk esterifikasi diumpankan ke tahap transesterifikasi, air dan bagian terbesar katalis asam yang dikandungnya harus disingkirkan terlebih dahulu. Untuk mendorong agar reaksi bisa berlangsung ke konversi yang sempurna, alkohol yang digunakan harus ditambahkan dalam jumlah yang sangat berlebih dan air produk ikutan reaksi harus disingkirkan dari fasa reaksi, yaitu fasa minyak.

Melalui kombinasi-kombinasi yang tepat dari kondisi-kondisi reaksi dan metode penyingkiran air, konversi sempurna asam-asam lemak ke ester metilnya dapat dituntaskan dalam waktu 1 sampai beberapa jam. Tiwari, dkk telah dapat menurunkan kadar asam lemak bebas yang terdapat pada minyak jarak menjadi kurang dari 1% dengan menggunakan metanol sebanyak 0,28 v/v (berdasarkan volume minyak yang digunakan) dengan katalis

asam sulfat pekat sebanyak 1,43% v/v dalam waktu 88 menit dengan suhu reaksi sebesar 60°C.

#### **1.4. Pembuatan Biodiesel dari Minyak Nabati**

##### **a. Esterifikasi**

Minyak-lemak mentah tak jarang mengandung asam lemak bebas dalam jumlah besar. Asam lemak bebas adalah asam lemak yang berada sebagai asam bebas tidak terikat sebagai trigliserida. Asam lemak bebas dihasilkan oleh proses hidrolisis dan oksidasi biasanya bergabung dengan lemak netral.

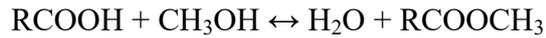
Hasil reaksi hidrolisa minyak sawit adalah gliserol dan ALB. Reaksi ini akan dipercepat dengan adanya faktor-faktor panas, air, keasaman, dan katalis (enzim). Semakin lama reaksi ini berlangsung, maka semakin banyak kadar ALB yang terbentuk. Kadar asam lemak bebas dalam minyak kelapa sawit, biasanya hanya dibawah 1%. Lemak dengan kadar asam lemak bebas lebih besar dari 1%, jika dicicipi akan terasa pada permukaan lidah dan tidak berbau tengik, namun intensitasnya tidak bertambah dengan bertambahnya jumlah asam lemak bebas. Asam lemak bebas, walaupun berada dalam jumlah kecil mengakibatkan rasa tidak lezat. Hal ini berlaku pada lemak yang mengandung asam lemak tidak dapat menguap, dengan jumlah atom C lebih besar dari 14.

Asam lemak bebas dalam konsentrasi tinggi yang terikut dalam minyak nabati sangat merugikan. Tingginya asam lemak bebas ini mengakibatkan rendemen minyak turun. Untuk itulah perlu dilakukan usaha pencegahan terbentuknya asam lemak bebas dalam minyak sawit. Kenaikan asam lemak bebas ditentukan mulai dari saat buah dipanen sampai buah diolah di pabrik. Kenaikan ALB ini disebabkan adanya reaksi hidrolisa pada minyak.

Beberapa faktor yang dapat menyebabkan peningkatan kadar ALB yang relatif tinggi dalam minyak nabati antara lain:

- Pemanenan buah yang tidak tepat waktu
- Keterlambatan dalam pengumpulan dan pengangkutan buah
- Penumpukan buah yang terlalu lama

Proses hidrolisa selama di pabrik Untuk minyak-lemak mentah seperti ini, mendahului proses transesterifikasi, dilakukan proses (pra)/esterifikasi. Definisi ilmiah esterifikasi adalah reaksi pembentukan ester dari asam karboksilat dengan alkohol. Asam lemak bebas diubah menjadi ester metil asam lemak melalui pereaksian dengan metanol :



Asam lemak bebas + Metanol  $\leftrightarrow$  Air + Ester alkil asam lemak

Reaksi esterifikasi ini merupakan reaksi kesetimbangan endoterm, sehingga diperlukan pemanasan untuk mempercepat reaksi ini. Walaupun reaksi ini sudah dipercepat dengan katalis, namun masih merupakan reaksi kesetimbangan yang relatif lambat. Katalis yang cocok untuk reaksi esterifikasi adalah asam kuat, seperti asam sulfat, asam sulfonat organik, dan resin penukar kation asam kuat. Dalam pelaksanaannya, katalis yang kerap kali digunakan adalah asam sulfat.

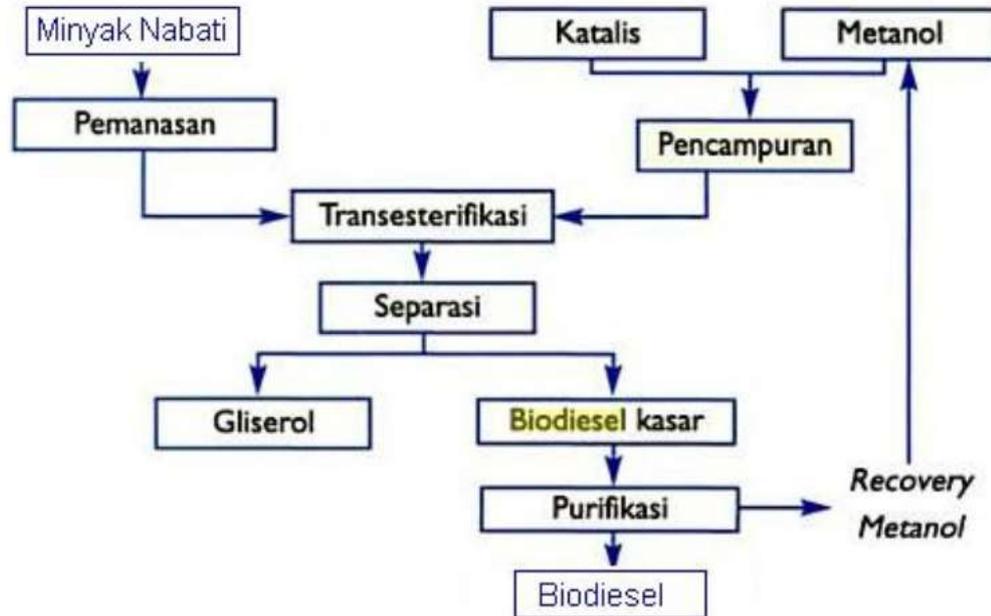
### **b. Transesterifikasi**

Salah satu proses pembuatan biodiesel yang paling banyak digunakan dalam industri adalah transesterifikasi minyak nabati. Transesterifikasi adalah reaksi antara trigliserida dan alkohol menghasilkan gliserol bebas dan ester alkil asam lemak, yang pertama kali dilakukan pada tahun 1853 oleh ilmuwan E. Duffy dan J. Patrick. Transesterifikasi adalah penggantian gugus alkohol dari ester dengan alkohol lain. Umumnya katalis yang digunakan adalah NaOH atau KOH. Metanol lebih umum digunakan untuk proses transesterifikasi karena harganya lebih murah dan lebih mudah untuk didaur ulang kembali, walaupun tidak menutup kemungkinan untuk menggunakan jenis alkohol lainnya seperti etanol. Transesterifikasi merupakan suatu reaksi kesetimbangan untuk mendorong reaksi agar bergerak ke arah hasil reaksi sehingga dihasilkan mestil ester (biodiesel) maka perlu digunakan alkohol dalam jumlah yang berlebih atau salah satu produk yang dihasilkan harus dipisahkan.

Faktor utama yang mempengaruhi rendemen ester yang dihasilkan pada reaksi transesterifikasi adalah rasio molar antara trigliserida dan alkohol, jenis katalis yang digunakan, suhu reaksi, waktu reaksi, kandungan air dan kandungan asam lemak bebas pada bahan baku yang dapat menghambat reaksi. Faktor lain yang mempengaruhi kandungan ester pada biodiesel, diantaranya kandungan gliserol, jenis alkohol yang digunakan pada reaksi transesterifikasi, jumlah katalis sisa dan kandungan sabun.

Pada proses transesterifikasi, selain menghasilkan biodiesel, hasil sampingannya adalah gliserin (gliserol). Gliserin dapat dimanfaatkan dalam pembuatan sabun, bahan baku sabun ini berperan sebagai pelembab (moistourising).

Tahap proses pembuatan biodiesel dari minyak nabati adalah sebagai berikut (gambar 4)



Gambar 4. Pembuatan biodiesel dari minyak nabati

### c. Pencucian

Tujuan pemurnian biodiesel (ester metil asam lemak) adalah untuk menghilangkan sisa katalis, sisa gliserol dan ion logam sebagai sabun. Ketiga zat pengotor tadi lazim berada pada fasa ester metil asam lemak ketika pemisahannya dengan fasa gliserol.

Sisa katalis sebagai hidroksidanya ataupun metoksida masih tertinggal pada ester metil asam lemak setelah proses pemisahan fasa gliserol dan fasa ester metil asam lemak harus dihilangkan karena akan menyebabkan kerusakan yang berupa korosi basa pada pompa injeksi dan berbagai bagian sistem bahan bakar. Sisa katalis ini mengakibatkan ester metil asam lemak akan bersifat basa yang seharusnya netral atau dengan keasamanan 0,5 mg KOH/gnya.

Gliserol merupakan produk metanolisis trigliserida minyak nabati dan dihasilkan bersama-sama dengan ester metil asam lemak. Sebagian kecil gliserol akan berada pada fasa ester metil asam lemak ketika proses pemisahan fasa sedangkan sebagian besar akan terbawa pada fasa bawahnya. Gliserol yang tertinggal harus dihilangkan sampai kurang dari 0,24%-

berat. Kadar gliserol yang tinggi akan mengakibatkan terbentuknya gum pada nosel injeksi bahan bakar di ruang mesin.

Sabun merupakan hasil reaksi samping pembuatan ester metil asam lemak yang diakibatkan adanya air dalam kadar kecil sekalipun. Sebagian besar sabun yang terbentuk akan terbawa pada fasa gliserol ketika pemisahannya, tetapi kadar sabun yang tinggi akan mengakibatkan akumulasi sabun padat pada pompa injeksi bahan bakar yang mengakibatkan terganggunya gerak komponen-komponen pompa injeksi bahan bakar. Monitor dari kadar sabun dapat diketahui dari angka asam yang terlalu rendah.

Ketiga pengotor ester metil asam lemak tersebut memiliki sifat larut di dalam air dengan baik sebaliknya ester metil asam lemak tidak larut di dalam air, sehingga cara pemisahan ester metil asam lemak dengan pengotornya yang paling sederhana adalah mencucinya dengan air.

Pencucian dilakukan menggunakan air hangat pada suhu 50°C sampai air pencucian berwarna jernih dan pHnya 7. Pengadukan dilakukan secara perlahan, air cuci dipisahkan setelah terbentuk dua fasa antara biodiesel dan fasa air.

#### **d. Pengeringan Biodiesel**

Langkah pemurnian selanjutnya adalah pengeringan yaitu pemisahan ester metil asam lemak dari air dan metanol yang tersisa ketika proses pencucian. Biodiesel (ester metil asam lemak) dipanaskan selama 60°C dan divakum selama 30 menit.

### **1.5. Sifat-Sifat Penting dari Bahan Bakar Mesin Diesel**

#### **a. Viskositas**

Viskositas (kekentalan) merupakan sifat intrinsik fluida yang menunjukkan resistensi fluida terhadap alirannya, karena gesekan di dalam bagian cairan yang berpindah dari suatu tempat ke empat yang lain mempengaruhi pengatoman bahan bakar dengan injeksi kepada ruang pembakaran, akibatnya terbentuk pengendapan pada mesin. Viscositas yang tinggi atau fluida yang 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 proses transesterifikasi untuk menurunkan nilai viscositas minyak nabati itu sampai mendekati viscositas biodiesel Standar Nasional Indonesia (SNI) dan standar Solar. Pada umumnya viscositas minyak nabati jauh lebih tinggi dibandingkan viscositas solar, sehingga biodiesel turunan minyak nabati masih

mempunyai hambatan untuk dijadikan sebagai bahan bakar pengganti solar. Viscositas dapat dibedakan atas **viscositas dinamik ( $\mu$ )** dan **viscositas kinematik ( $\nu$ )**. Viscositas kinematik merupakan perbandingan antara viscositas dinamik (*absolute*) dengan densitas (rapat massa) fluida.

$$\nu = \frac{\mu}{\rho}$$

Dengan:

$\nu$  = Viskositas kinematik (cSt)

$\mu$  = Viskositas dinamik (poise)

$\rho$  = Rapat massa ( $\text{g/cm}^3$ )

Viscositas kinematik dapat diukur dengan alat Viscometer Oswald. Persamaan untuk menentukan viscositas kinematik dengan menggunakan Viscometer Oswald

$$\mu = K \times t \quad (2.2)$$

dimana

$\mu$  = viscositas kinematik (centi stokes atau cSt)

K = konstanta viscometer Oswald

t = waktu mengalir fluida didalam pipa viscometer (detik)

## **b. Densitas (Rapat Massa)**

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

Kerapatan suatu fluida ( $\rho$ ) dapat didefinisikan sebagai massa per satuan volume.

$$\rho = \frac{m}{v}$$

Dimana

$\rho$  = rapat massa ( $\text{kg/m}^3$ )

m = massa (kg)

v = volume ( $\text{m}^3$ )

### c. Titik Kabut (*Cloud Point*) dan Titik Tuang (*Puor Point*)

Titik kabut adalah temperatur saat bahan bakar mulai tampak berkeruh bagaikan kabut (berawan = *cloudy*). Hal ini terjadi karena munculnya kristalkristal (padatan) di dalam bahan bakar. Meski bahan bakar masih dapat mengalir pada suhu ini, keberadaan Kristal dalam bahan bakar dapat mempengaruhi kelancaran aliran bahan bakar di dalam filter, pompa dan injektor. Titik kabut dipengaruhi oleh bahan baku biodiesel. Titik tuang adalah temperatur terendah yang masih memungkinkan bahan bakar masih dapat mengalir atau temperatur dimana bahan bakar mulai membeku atau mulai berhenti mengalir, di bawah titik tuang bahan bakar tidak dapat lagi mengalir karena terbentuknya kristal yang menyumbat aliran bahan bakar. Titik tuang ini dipengaruhi oleh derajat ketidakjenuhan (angka iodium), jika semakin tinggi ketidak jenuhan maka titik tuang akan semakin rendah dan juga dipengaruhi oleh panjangnya rantai karbon, jika semakin panjang rantai karbon maka titik tuang akan semakin tinggi.

Pada umumnya permasalahan pada aliran bahan bakar terjadi pada temperatur diantara titik kabut dan titik tuang; pada saat keberadaan kristal mulai mengganggu proses filtrasi bahan bakar. Oleh karena itu, digunakan metode pengukuran yang lain untuk mengukur performansi bahan bakar pada temperatur rendah, yakni Cold Filter Plugging Point (CFPP) di negara-negara Eropa (standard EN 116) dan Low-Temperature Flow Test (LTFT) di Amerika Utara (standard ASTM D4539) (Knothe, 2005). Pada umumnya, titik kabut dan titik tuang biodiesel lebih tinggi dibandingkan dengan solar. Hal ini bisa menimbulkan masalah pada penggunaan biodiesel, terutama di negara-negara yang mengalami musim dingin. Untuk mengatasi hal ini, biasanya ditambahkan aditif tertentu pada biodiesel untuk mencegah aglomerasi kristal-kristal yang terbentuk dalam biodiesel pada temperatur rendah. Namun demikian penambahan aditif tersebut tidak menurunkan titik kabutnya. Selain menggunakan aditif, bisa juga dilakukan pencampuran antara biodiesel dan solar. Pencampuran antara biodiesel dan solar terbukti dapat menurunkan titik kabut dan titik tuang bahan bakar.

Teknik lain yang bisa digunakan untuk menurunkan titik kabut dan titik tuang bahan bakar adalah dengan melakukan "winterization". Pada metode ini, dilakukan pendinginan pada bahan bakar hingga terbentuk kristal-kristal yang selanjutnya disaring dan dipisahkan dari bahan bakar. Proses kristalisasi parsial ini terjadi karena asam lemak tak jenuh memiliki titik beku yang lebih rendah dibandingkan dengan asam lemak jenuh. Maka proses winterization sejatinya merupakan proses pengurangan asam lemak jenuh pada biodiesel. Di

sisi lain, asam lemak jenuh berkaitan dengan angka setana. Oleh karena itu proses winterization dapat menurunkan angka setana bahan bakar diesel.

Metode lainnya untuk menurunkan titik kabut dan titik tuang biodiesel adalah dengan menggunakan alkohol bercabang sebagai pengganti metil atau etil dalam pembuatan biodiesel. Peneliti sebelumnya telah meneliti suhu kristalisasi biodiesel yang dibuat dari minyak kedelai dengan isopropil, 2-butyl, t-butyl dan neopentil alkohol serta membandingkannya dengan metanol dan etanol. Keseluruhan reaksi

#### **d. Bilangan Iod**

Bilangan Iod menunjukkan tingkat ketidak jenuhan atau banyaknya ikatan rangkap asam lemak penyusun biodiesel. Kandungan senyawa asam lemak takjenuh meningkatkan ferpormansi biodiesel pada temperatur rendah karena senyawa ini memiliki titik leleh (*Melting Point*) yang lebih rendah, sehingga berkorelasi terhadap *clout point* dan *puor point* yang rendah. Namun di sisi lain banyaknya senyawa lemak tak jenuh di dalam biodiesel memudahkan senyawa tersebut bereaksi dengan oksigen di atmosfer. Biodiesel dengan kandungan bilangan iod yang tinggi akan mengakibatkan tendensi polimerisasi dan pembentukan deposit pada *injector noozle* dan cincin piston pada saat mulai pembakaran. Nilai maksimum harga angka Iod yang diperbolehkan untuk biodiesel yaitu 115 (g I<sub>2</sub>/100 g) berdasarkan Standart Biodiesel indonesia.

#### **e. Kadar Air**

Kadar air dalam minyak merupakan salah satu tolak ukur mutu minyak. Makin kecil kadar air dalam minyak maka mutunya makin baik, hal ini dapat memperkecil kemungkinan terjadinya reaksi hidrolisis yang dapat menyebabkan kenaikan kadar asam lemak bebas, kandungan air dalam bahan bakar dapat juga menyebabkan turunnya panas busa dan bersifat korosif jika bereaksi dengan sulfur karena akan membentuk asam

#### **f. Angka Setana**

Angka setana adalah ukuran kecepatan bahan bakar diesel yang diinjeksikan ke ruang bakar bisa terbakar secara spontan setelah bercampur dengan udara. Angka setana pada bahan bakar mesin diesel memiliki pengertian yang berkebalikan dengan angka oktan pada bahan bakar mesin bensin. Semakin cepat suatu bahan bakar mesin diesel terbakar setelah diinjeksikan ke dalam ruang bakar, semakin baik (tinggi) angka setana bahan bakar

tersebut. Cara pengukuran angka setana yang umum digunakan adalah menggunakan hexadecane ( $C_{16}H_{34}$ , yang memiliki nama lain setana) sebagai patokan tertinggi (angka setana, CN=100), dan 2,2,4,4,6,8,8 heptamethylnonane (HMN yang juga memiliki komposisi  $C_{16}H_{34}$ ) sebagai patokan terendah (CN=15) (Knothe, 2003). Angka setana dalam standar biodiesel ASTM D613 minimum sebesar 47 sedangkan untuk standar Eropa (contoh di Jerman, E DIN 51606) minimum sebesar 49. Dari kedua senyawa standar tersebut terlihat bahwa angka setana menurun seiring dengan berkurangnya panjang rantai karbon dan meningkatnya percabangan. Dengan demikian hidrokarbon dengan rantai lurus lebih mudah terbakar dibandingkan dengan hidrokarbon yang memiliki banyak cabang.

Angka setana berkorelasi dengan tingkat kemudahan penyalaan pada temperatur rendah dan rendahnya kebisingan pada kondisi *idle*. Angka setana yang tinggi juga diketahui berhubungan dengan rendahnya polutan NOx. Secara umum, biodiesel memiliki angka setana yang lebih tinggi dibandingkan dengan solar. Biodiesel pada umumnya memiliki rentang angka setana dari 46 - 70, sedangkan (bahan bakar) Diesel No. 2 memiliki angka setana 47 – 55. Panjangnya rantai hidrokarbon yang terdapat pada metil ester asam lemak juga menyebabkan tingginya angka setana biodiesel dibandingkan dengan solar (Knothe, 2005).

Angka setana yang tinggi menyebabkan *ignition delay* yang pendek, sedangkan angka setana yang rendah menimbulkan *knocking* pada diesel. Karena keterbatasan peralatan angka setana bisa diperkirakan dengan menggunakan perhitungan *cetane index*. Angka setana juga dapat diperkirakan berdasarkan bilangan penyabunan dan bilangan iodium dari sampel biodiesel dengan menggunakan persamaan:

$$CN = 46,3 + 5458/SN - 0,225 \times IV$$

Dimana:

CN = Cetane Number (angka setana)

SN = Saponification Number (bilangan penyabunan)

IV = Iodine Value (bilangan iodium)

g. Bilangan penyabunan dan bilangan iodium ini dapat ditentukan melalui titrasi analitis atau menggunakan persamaan berikut ini:

$$SN = \Sigma (560 \times A1) / MW$$

$$IV = \Sigma (254 \times D \times A1) / MW$$

Dimana:

A1 = Persentase konsentrasi komponen asam lemak tidak jenuh

D = Jumlah ikatan rangkap yang terdapat pada minyak tersebut

MW = Berat molekul minyak

Peneliti sebelumnya menemukan bahwa bilangan penyabunan dan bilangan iodium yang diperoleh melalui hasil perhitungan dan titrasi analitis memberikan hasil yang sama. Namun demikian untuk penentuan angka setana-nya antara hasil perhitungan menggunakan persamaan diatas dengan hasil eksperimen memberikan hasil yang berbeda, dimana hasil perkiraan angka setana menggunakan persamaan diatas lebih kecil  $\pm 2,5$  dibandingkan angka setana hasil eksperimen.

Panjang rantai karbon asam lemak dan tingkat kejenuhannya mempengaruhi angka setana biodiesel. Semakin panjang rantai karbon asam lemaknya dan semakin jenuh rantainya maka semakin tinggi angka setana biodiesel tersebut. Angka setana yang paling tinggi diperoleh dari biodiesel yang banyak mengandung asam palmitat dan stearat sedangkan biodiesel yang mengandung asam lemak tidak jenuh dengan jumlah ikatan rangkap tunggal memiliki kisaran angka setana medium. Hal ini disebabkan peningkatan jumlah ikatan rangkap dan adanya percabangan pada rantai karbonnya yang menyebabkan angka setana menjadi menurun. Tabel 3 berikut ini memperlihatkan angka setana, titik kabut dan stabilitas dari asam lemak jenuh, asam lemak tidak jenuh tunggal dan asam lemak jenuh poli.

Tabel 3. berikut dibawah ini memperlihatkan angka setana biodiesel dari beberapa minyak nabati hasil penelitian dari beberapa peneliti (Bangboye dan Hansen, 2008).

SME	RME	SUNME	CME	PME	POME	TME	CAME
45,0	51,9	61,2	52,0	54,0	59 – 70	58,0	53,9
46,2	54,4	50,0	45 – 55	54,0	62,0	62,9	55,0
54,7	49,4	58,0	54,0	-	58,3	64,8	-
45,0	54,5	58,0	54,0	-	62,0	-	-
54,8	54 – 65	49,0	-	-	-	-	-
60,0	53,0	-	-	-	-	-	-
51,9	51 – 59	-	-	-	-	-	-
48,6	51,0	-	-	-	-	-	-
45,0	59,7	-	-	-	-	-	-
51,0	44 – 48	-	-	-	-	-	-
47,2	53,3	-	-	-	-	-	-
52,0	-	-	-	-	-	-	-
56,4	-	-	-	-	-	-	-
47,3	-	-	-	-	-	-	-
59,0	-	-	-	-	-	-	-

SME = Soybean Methyl Ester (Metil Ester Minyak Kedelai)

RME = Rapeseed Methyl Ester (Metil Ester Minyak Biji Rapa)

SUNME = Sunflower Methyl Ester (Metil Ester Minyak Biji Matahari)

CME = Cottonseed Methyl Ester (Metil Ester Minyak Biji Kapuk Randu)

PME = Peanut Methyl Ester (Metil Ester Minyak Biji Kacang)

POME = Palm Oil Methyl Ester (Metil Ester Minyak Sawit)  
TME = Tallow Methyl Ester (Metil Ester Lemak Hewan)  
CAME = Canola Methyl Ester (Metil Ester Minyak Kanola)

Tabel 4. Persaratan kualitas biodiesel menurut SNI-04-7182-2006

Parameter dan Satuannya	Batas Nilai	Metode Uji	Metode Setara
Massa jenis pada 40°C, kg/m <sup>3</sup>	850 – 890	ASTM D 1298	ISO 3675
Viskositas kinematik pada 40°C, mm <sup>2</sup> /s (cSt)	2,3 – 6,0	ASTM D 445	ISO 3104
Angka setana	min. 51	ASTM D 613	ISO 5165
Titik nyala (mangkok tertutup), °C	min. 100	ASTM D 93	ISO 2710
Titik kabut, °C	maks. 18	ASTM D 2500	-
Korosi bilah tembaga (3 jam, 50°C)	maks. no. 3	ASTM D 130	ISO 2160
Residu karbon, %-berat, - dalam contoh asli - dalam 10% ampas distilasi	Maks. 0,05 (maks 0,03)	ASTM D 4530	ISO 10370
Air dan sedimen, %-vol.	maks. 0,05	ASTM D 2709	-
Temperatur distilasi 90%, °C	maks. 360	ASTM D 1160	-
Abu tersulfatkan, %-berat	maks. 0,02	ASTM D 874	ISO 3987
Belerang, ppm-b (mg/kg)	maks. 100	ASTM D 5453	prEN ISO 20884
Fosfor, ppm-b (mg/kg)	maks. 10	AOCS Ca 12-55	FBI-A05-03
Angka asam, mg-KOH/g	maks. 0,8	AOCS Cd 3-63	FBI-A01-03
Gliserol bebas, %-berat	maks. 0,02	AOCS Ca 14-56	FBI-A02-03
Gliserol total, %-berat	maks. 0,24	AOCS Ca 14-56	FBI-A02-03
Kadar ester alkil, %-berat	min. 96,5	Dihitung*)	FBI-A03-03
Angka iodium, g-I <sub>2</sub> /(100 g)	maks. 115	AOCS Cd 1-25	FBI-A04-03
Uji Halphen	negatif	AOCS Cb 1-25	FBI-A06-03

## II. BIOETANOL

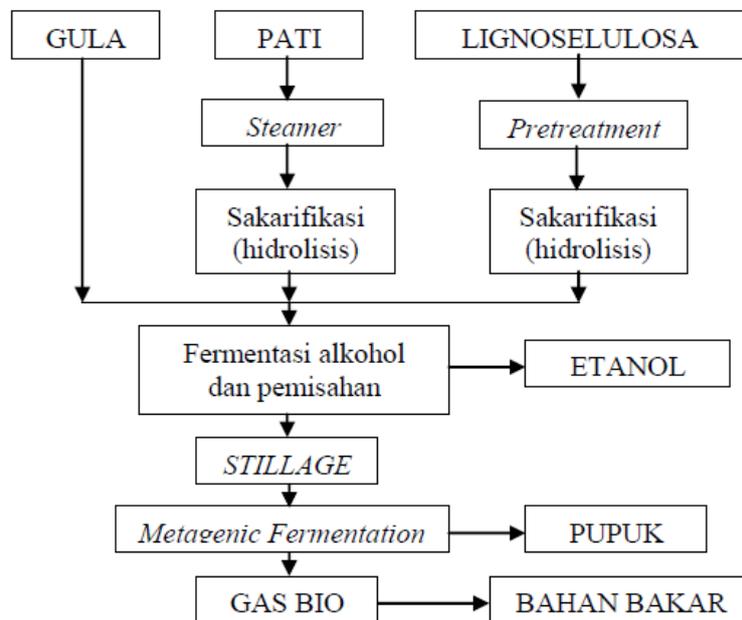
### 2.1. Pendahuluan Tentang Bioetanol

Alkohol merupakan bahan kimia yang diproduksi dari bahan baku tanaman yang mengandung pati seperti ubi kayu, ubi jalar, jagung, dan sagu biasanya disebut dengan bioethanol. Ubi kayu, ubi jalar, dan jagung merupakan tanaman pangan yang biasa ditanam rakyat hampir di seluruh wilayah Indonesia, sehingga jenis tanaman tersebut merupakan tanaman yang potensial untuk dipertimbangkan sebagai sumber bahan baku pembuatan bioethanol atau gasohol. Namun dari semua jenis tanaman tersebut, ubi kayu merupakan tanaman yang setiap hektarnya paling tinggi dapat memproduksi ethanol. Selain itu pertimbangan pemakaian ubi kayu sebagai bahan baku proses produksi bio-ethanol juga didasarkan pada pertimbangan ekonomi. Pertimbangan keekonomian pengadaan bahan baku tersebut bukan saja meliputi harga produksi tanaman sebagai bahan baku, tetapi juga meliputi biaya pengelolaan tanaman, biaya produksi pengadaan bahan baku, dan biaya bahan baku untuk memproduksi setiap liter ethanol/bio-ethanol.

Secara umum ethanol/bio-ethanol dapat digunakan sebagai bahan baku industri turunan alkohol, campuran untuk miras, bahan dasar industri farmasi, campuran bahan bakar untuk kendaraan. Mengingat pemanfaatan ethanol/bio-ethanol beraneka ragam, sehingga grade ethanol yang dimanfaatkan harus berbeda sesuai dengan penggunaannya. Untuk ethanol/bio-ethanol yang mempunyai *grade* 90-96,5% vol dapat digunakan pada industri, sedangkan ethanol/bioethanol yang mempunyai *grade* 96-99,5% vol dapat digunakan sebagai campuran untuk miras dan bahan dasar industri farmasi. Berlainan dengan besarnya *grade* ethanol/bioethanol yang dimanfaatkan sebagai campuran bahan bakar untuk kendaraan yang harus betul-betul kering dan anhydrous supaya tidak korosif, sehingga ethanol/bio-ethanol harus mempunyai *grade* sebesar 99,5-100% vol. Perbedaan besarnya *grade* akan berpengaruh terhadap proses konversi karbohidrat menjadi gula (glukosa) larut air. Mengacu dari penjelasan tersebut, disusunlah makalah yang berjudul “Teknologi Proses Produksi Bioethanol

Berdasarkan bahan bakunya, ada dua jenis generasi yaitu bioetanol generasi pertama dan bioetanol generasi kedua. Bioetanol generasi pertama, bahan baku yang digunakan berasal dari bahan berpati yang berbasis bahan pangan. Bioetanol generasi kedua, bahan bakunya berasal dari 8 limbah biomassa. Bioetanol generasi pertama mulai dikembangkan di Indonesia, namun bioetanol generasi ini harganya masih relatif tinggi karena bahan bakunya juga digunakan sebagai bahan pangan dan pakan. Bahan baku yang berbasis bahan makanan akan mengakibatkan persaingan antara kebutuhan energi dengan kebutuhan pangan, dan terbentur penggunaan lahan yang luas untuk tanaman pangan tersebut. Untuk menurunkan harga dan menghindari konflik antar pangan dan energi, bioetanol generasi kedua perlu dikembangkan.

Bioetanol generasi kedua menggunakan bahan limbah biomassa. Limbah biomassa mempunyai jumlah cukup besar di Indonesia. Tahapan pembuatan bioetanol generasi kedua terdiri dari proses penghalusan, perlakuan awal (delignifikasi), hidrolisis (sakarifikasi), fermentasi, dan dilanjutkan proses destilasi (pemurnian). Perbedaan proses produksi bioetanol generasi pertama dan bioethanol generasi 2 dapat dilihat pada gambar 5.



Gambar 5. Tahapan proses bioethanol berdasarkan bahan bakunya

Bioetanol memiliki beberapa kelebihan dibandingkan bahan bakar minyak. Bioetanol yang dikombinasikan dengan BBM terbukti dapat mengurangi emisi karbon monoksida dan asap lainnya dari kendaraan. Semakin sedikitnya sumber energi fosil yang ada di bumi dan semakin tingginya pencemaran lingkungan menjadi faktor utama dibutuhkan energi alternatif yang lebih ramah lingkungan. Selain itu, etanol juga bisa terurai sehingga dapat mengurangi emisi gas buang berbahaya (Komarayati, 2010).

## 2.2. Proses Pembuatan Bioetanol

Produksi ethanol/bio-ethanol (alkohol) dengan bahan baku tanaman yang mengandung pati atau karbohidrat, dilakukan melalui proses konversi karbohidrat menjadi gula (glukosa) larut air. Konversi bahan baku tanaman yang mengandung pati atau karbohidrat dan tetes menjadi bio-ethanol ditunjukkan pada tabel 5.

Tabel 5. Konversi bahan baku tanaman yang mengandung pati atau karbohidrat dan tetes menjadi bioetanol

Bahan Baku		Kandungan Gula Dalam Bahan Baku	Jumlah Hasil Konversi	Perbandingan Bahan Baku dan Bioetanol
Jenis	Konsumsi (Kg)	(Kg)	Bio-etanol (Liter)	
Ubi Kayu	1000	250-300	166.6	6,5:1
Ubi Jalar	1000	150-200	125	8:1
Jagung	1000	600-700	200	5:1
Sagu	1000	120-160	90	12:1
Tetes	1000	500	250	4:1

Glukosa dapat dibuat dari pati-patian, proses pembuatannya dapat dibedakan berdasarkan zat pembantu yang dipergunakan, yaitu Hydrolisa asam dan Hydrolisa enzyme. Berdasarkan kedua jenis hydrolisa tersebut, saat ini hydrolisa enzyme lebih banyak dikembangkan, sedangkan hydrolisa asam (misalnya dengan asam sulfat) kurang dapat berkembang, sehingga proses pembuatan glukosa dari pati-patian sekarang ini dipergunakan dengan hydrolisa enzyme. Dalam proses konversi karbohidrat menjadi gula (glukosa) larut air dilakukan dengan penambahan air dan enzyme; kemudian dilakukan proses peragian atau fermentasi gula menjadi ethanol dengan menambahkan *yeast* atau ragi. Reaksi yang terjadi pada proses produksi ethanol/bio-ethanol secara sederhana ditunjukkan pada reaksi 1 dan 2.

H<sub>2</sub>O

(C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>n</sub> -----! N C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> (1)

enzyme

(pati) (glukosa)

(C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>)<sub>n</sub> ----- ! 2 C<sup>2</sup>H<sub>5</sub>OH + 2 CO<sub>2</sub>. (2)

yeast (ragi)

(glukosa) (ethanol)

Selain ethanol/bio-ethanol dapat diproduksi dari bahan baku tanaman yang mengandung pati atau karbohidrat, juga dapat diproduksi dari bahan tanaman yang mengandung selulosa, namun dengan adanya lignin mengakibatkan proses penggulaannya menjadi lebih sulit, sehingga pembuatan ethanol/bio-ethanol dari selulosa tidak perlu direkomendasikan. Meskipun teknik produksi ethanol/bioethanol merupakan teknik yang sudah lama diketahui, namun ethanol/bio-ethanol untuk bahan bakar kendaraan memerlukan ethanol dengan karakteristik tertentu yang memerlukan teknologi yang relatif baru di Indonesia antara lain mengenai neraca energi (*energy balance*) dan efisiensi produksi, sehingga penelitian lebih lanjut mengenai teknologi proses produksi ethanol masih perlu dilakukan. Secara singkat teknologi proses produksi ethanol/bio-ethanol tersebut dapat dibagi dalam tiga tahap, yaitu gelatinasi, sakharifikasi, dan fermentasi.

### 2.3. Proses Gelatinasi

Dalam proses gelatinasi, bahan baku ubi kayu, ubi jalar, atau jagung dihancurkan dan dicampur air sehingga menjadi bubur, yang diperkirakan mengandung pati 27-30 persen. Kemudian bubur pati tersebut dimasak atau dipanaskan selama 2 jam sehingga berbentuk gel. Proses gelatinasi tersebut dapat dilakukan dengan 2 cara, yaitu:

- Bubur pati dipanaskan sampai 130°C selama 30 menit, kemudian didinginkan sampai mencapai temperature 95°C yang diperkirakan memerlukan waktu sekitar ¼ jam. Temperatur 95°C tersebut dipertahankan selama sekitar 1 ¼ jam, sehingga total waktu yang dibutuhkan mencapai 2 jam.
- Bubur pati ditambah enzyme termamyl dipanaskan langsung sampai mencapai temperatur 130°C selama 2 jam.

Gelatinasi cara pertama, yaitu cara pemanasan bertahap mempunyai keuntungan, yaitu pada suhu 95°C aktifitas termamyl merupakan yang paling tinggi, sehingga mengakibatkan *yeast* atau ragi cepat aktif.

Pemanasan dengan suhu tinggi (130°C) pada cara pertama ini dimaksudkan untuk memecah granula pati, sehingga lebih mudah terjadi kontak dengan air enzyme. Perlakuan pada suhu tinggi tersebut juga dapat berfungsi untuk sterilisasi bahan, sehingga bahan

tersebut tidak mudah terkontaminasi. Gelatinasi cara kedua, yaitu cara pemanasan langsung (gelatinasi dengan enzyme termamyl) pada temperature 130°C menghasilkan hasil yang kurang baik, karena mengurangi aktifitas *yeast*. Hal tersebut disebabkan gelatinasi dengan enzyme pada suhu 130°C akan terbentuk tri-phenyl-furane yang mempunyai sifat racun terhadap *yeast*. Gelatinasi pada suhu tinggi tersebut juga akan berpengaruh terhadap penurunan aktifitas termamyl, karena aktifitas termamyl akan semakin menurun setelah melewati suhu 95°C. Selain itu, tingginya temperature tersebut juga akan mengakibatkan *half life* dari termamyl semakin pendek, sebagai contoh pada temperature 93°C, *half life* dari termamyl adalah 1500 menit, sedangkan pada temperature 107°C, *half life* termamyl tersebut adalah 40 menit. Hasil gelatinasi dari ke dua cara tersebut didinginkan sampai mencapai 55°C, kemudian ditambah SAN untuk proses sakharifikasi dan selanjutnya difermentasikan dengan menggunakan *yeast* (ragi) *Saccharomyces ceraviseze*.

#### 2.4. Fermentasi

Proses fermentasi dimaksudkan untuk mengubah glukosa menjadi ethanol/bio-ethanol (alkohol) dengan menggunakan yeast. Alkohol yang diperoleh dari proses fermentasi ini, biasanya alkohol dengan kadar 8 sampai 10 persen volume. Sementara itu, bila fermentasi tersebut digunakan bahan baku gula (molases), proses pembuatan ethanol dapat lebih cepat. Pembuatan ethanol dari molases tersebut juga mempunyai keuntungan lain, yaitu memerlukan bak fermentasi yang lebih kecil. Ethanol yang dihasilkan proses fermentasi tersebut perlu ditingkatkan kualitasnya dengan membersihkannya dari zat-zat yang tidak diperlukan.

Alkohol yang dihasilkan dari proses fermentasi biasanya masih mengandung gasgas antara lain CO<sub>2</sub> (yang ditimbulkan dari perubahan glucose menjadi ethanol/bio-ethanol) dan aldehyde yang perlu dibersihkan. Gas CO<sub>2</sub> pada hasil fermentasi tersebut biasanya mencapai 35 persen volume, sehingga untuk memperoleh ethanol/bio-ethanol yang berkualitas baik, ethanol/bio-ethanol tersebut harus dibersihkan dari gas tersebut. Proses pembersihan (*washing*) CO<sub>2</sub> dilakukan dengan menyaring ethanol/bio-ethanol yang terikat oleh CO<sub>2</sub>, sehingga dapat diperoleh ethanol/bio-ethanol yang bersih dari gas CO<sub>2</sub>. Kadar ethanol/bio-ethanol yang dihasilkan dari proses fermentasi, biasanya hanya mencapai 8 sampai 10 persen saja, sehingga untuk memperoleh ethanol yang berkadar alkohol 95 persen diperlukan proses lainnya, yaitu proses distilasi. Proses distilasi dilaksanakan melalui dua tingkat, yaitu tingkat pertama dengan *beer column* dan tingkat kedua dengan *rectifying column*. Definisi kadar alkohol atau ethanol/bio-ethanol dalam % (persen) volume adalah “volume ethanol pada

temperatur 15°C yang terkandung dalam 100 satuan volume larutan ethanol pada temperatur tertentu (pengukuran).“ Berdasarkan BKS Alkohol Spiritus, standar temperatur pengukuran adalah 27,5° C dan kadarnya 95,5% pada temperatur 27,5 ° C atau 96,2% pada temperatur 15° C. Pada umumnya hasil fermentasi adalah bio-ethanol atau alkohol yang mempunyai kemurnian sekitar 30 – 40% dan belum dapat dikategorikan sebagai fuel based ethanol. Agar dapat mencapai kemurnian diatas 95% , maka alkohol hasil fermentasi harus melalui proses destilasi.

## **2.5. Distilasi**

Sebagaimana disebutkan diatas, untuk memurnikan bioetanol menjadi berkadar lebih dari 95% agar dapat dipergunakan sebagai bahan bakar, alkohol hasil fermentasi yang mempunyai kemurnian sekitar 40% tadi harus melewati proses destilasi untuk memisahkan alkohol dengan air dengan memperhitungkan perbedaan titik didih kedua bahan tersebut yang kemudian diembunkan kembali. Untuk memperoleh bio-ethanol dengan kemurnian lebih tinggi dari 99,5% atau yang umum disebut fuel based ethanol, masalah yang timbul adalah sulitnya memisahkan hidrogen yang terikat dalam struktur kimia alkohol dengan cara destilasi biasa, oleh karena itu untuk mendapatkan fuel grade ethanol dilaksanakan pemurnian lebih lanjut dengan cara Azeotropic destilasi.

## **2.6. Perlakuan Awal (*Pretreatment*)**

Biomassa lignoselulosa memerlukan perlakuan awal (*pretreatment*) sebelum dihidrolisis menjadi gula dan difermentasi menjadi bioetanol. Perlakuan awal merupakan perlakuan pendahuluan terhadap bahan lignoselulosa sehingga mempermudah pelepasan hemiselulosa dan selulosa yang terikat kuat dengan lignin. Perlakuan awal dapat dilakukan secara fisik, kimia, biologis, ataupun kombinasi dari metode-metode itu. Penggunaan metode perlakuan awal telah dilakukan pada biomassa yang berbeda-beda, dan hasilnya bervariasi untuk setiap metode maupun jenis bahan yang digunakan.

Perlakuan awal secara kimia yang biasa digunakan untuk delignifikasi biomassa adalah asam dan basa. Perlakuan awal basa biasanya menggunakan larutan seperti NaOH, Ca(OH)<sub>2</sub>, dan amonia. Penggunaan perlakuan awal secara basa juga tergantung pada kandungan lignin yang terdapat dalam biomassa. Perlakuan awal secara asam digunakan tergantung pada kandungan biomassa, karena perlakuan ini menggunakan asam sulfat dan

asam klorida pekat. Penggunaan larutan asam pekat tidak ekonomis dalam aplikasi secara komersial karena asam pekat merupakan larutan beracun, korosif dan berbahaya.

Perlakuan awal secara biologi menggunakan mikroorganisme untuk menghilangkan lignin dan hemiselulosa. Mikroorganisme yang dapat mendegradasi lignin antarlain dari kelompok *Actinomycetes* yang dapat menghasilkan enzim ligninase, jamur *Aspergillus niger* yang dapat menghasilkan enzim xilanase. Penggunaan perlakuan awal secara biologi memerlukan energi dan dampak lingkungan yang rendah, namun memerlukan waktu yang panjang.

Tantangan utama proses produksi bioethanol dari biomassa adalah *pretreatment* bahan mentah. *Pretreatment* ini dimaksudkan untuk meningkatkan kemampuan area permukaan (porositas) selulosa sehingga dapat meningkatkan konversi selulosa menjadi glukosa (gula fermentasi). Metoda yang banyak digunakan untuk memecah rantai selulosa menjadi glukosa adalah hidrolisis dengan asam dan enzim. Masing-masing metoda mempunyai keuntungan dan kelemahan, tetapi faktor utama yang harus diperhatikan adalah pemakaian energi yang rendah dan rendahnya polusi yang dihasilkan dari proses tersebut.

Hidrolisis enzim dipercaya mampu memenuhi persyaratan tersebut, karena proses ini bekerja pada kondisi yang menengah (*mild condition*) sehingga tidak memerlukan energi yang besar, menghindari penggunaan bahan kimia yang beracun dan korosif. Struktur lignoselulosa yang tersusun atas matrix selulosa dan lignin yang berikatan melalui rantai hemiselulosa, harus dipecah sehingga lebih mudah diserang oleh enzim selama proses hidrolisis (Laureano-Perez dkk., 2005).

Faktor-faktor yang mempengaruhi kemampuan enzim menghidrolisis bahan lignoselulosa diantaranya kandungan lignin dan hemiselulosa dan tingkat kekristalan selulosa. Oleh karena itu *pretreatment* diperlukan untuk (1) menghilangkan lignin dan hemiselulosa, (2) menurunkan tingkat kekristalan selulosa sehingga meningkatkan fraksi amorph selulosa, dan (3) meningkatkan porositas material. *Pretreatment* juga harus bisa meningkatkan kemampuan pembentukan gula selama proses hidrolisis, menghalangi terbentuknya inhibitor pada hidrolisis berikutnya dan selama proses fermentasi, menghalangi kehilangan karbohidrat, dan biaya yang efektif. Beberapa teknologi *pretreatment* yang telah banyak digunakan dan dikembangkan antara lain

- (1) secara fisika (mekanik dan pirolisis)
- (2) fisika kimia (*steam explosion, liquid hot water, CO<sub>2</sub> explosion*, dan ammonia fiber *explosion/AFEX*)

Perkembangan teknologi *pretreatment* dewasa ini mengarah pada teknologi yang efektif, hemat energi dan hemat biaya. Salah satu teknologi yang ditawarkan adalah perendaman dalam larutan amoniak pada temperatur ruang (*SAA/soaking in aqueous ammonia*). Reagen ini efektif untuk menghilangkan lignin dari biomassa dengan reaksi utama menghidrolisis ikatan eter. Penggunaan reagen ini menawarkan beberapa keuntungan: (1) mempunyai selektifitas yang tinggi terhadap lignin, (2) mempertahankan karbohidrat dalam bentuk aslinya, (3) memperlihatkan efek pengembangan lignoselulosa yang signifikan, (4) interaksi yang sangat sedikit dengan hemiselulosa, dan (5) sangat *volatile* sehingga mudah dijumpat kembali. Kemampuan reagen ini bergantung kepada jenis biomassa. SAA sangat efektif digunakan untuk bahan dengan kandungan lignin yang rendah, contohnya limbah pertanian ataupun herbaceous biomass, tetapi tidak untuk bahan berkayu yang mengandung lignin yang tinggi. Karena itu biomassa yang paling banyak dipakai oleh para peneliti yang menggunakan metoda ini diantaranya switchgrass, dedak padi, jerami padi, tongkol jagung, dan gandum. Hasil penelitian yang telah dilakukan oleh beberapa ahli disarikan dalam tabel 6.

Tabel 6. Beberapa hasil penelitian menggunakan SAA pada berbagai kondisi temperatur, komposisi, konsentrasi amoniak)

Peneliti	Bahan	Delignifikasi (%)	Glukosa (%)
Cao dkk., 1996	Tongkol jagung	80 - 90	92
Kim dan Lee, 2005	<i>Corn stover</i>	55 - 74	65 - 97
Kim dkk., 2008	<i>Barley hull</i>	50 - 60	83
Isci dkk., 2008	<i>Switchgrass</i>	40 - 50	SSF, hasil 72% etanol
Ko dkk., 2009	Jerami padi	35 - 60	71,1
Li dkk., 2010	<i>Corn stover</i>	45 - 61	81% <i>xylan digestibility</i>
Rémond dkk., 2010	<i>Wheat straw</i>	38	39 - 54
Salvi dkk., 2010	Sorgum	44	84
Gupta dan Lee, 2010	<i>Switchgrass</i>	65	54
Silvi, dkk., 2010	Tandan kosong sawit	18 - 24	79

Dari table 6. dapat dilihat bahwa para peneliti dewasa ini tertarik dengan proses pengolahan awal menggunakan amoniak karena keuntungan - keuntungan seperti yang telah diuraikan diatas. Secara keseluruhan, dari table 7 diketahui bahwa terjadi peningkatan hasil perolehan gula fermentasi (baik glukosa ataupun ksilosa). Jika diaplikasikan di Indonesia, dimana Indonesia merupakan penghasil tongkol jagung ataupun *corn stover*, jerami padi, dan tandan kosong sawit yang melimpah, maka Indonesia berpotensi untuk memproduksi bioetanol dalam skala yang besar. Hal ini dapat mengurangi ketergantungan pada bahan bakar minyak bumi yang harganya semakin meningkat, mengurangi emisi, dan menjadi solusi dalam menangani sampah (limbah) setelah panen. Sekalipun bahan lignoselulosa berpotensi sebagai *feedstock* yang menjanjikan sebagai bahan mentah bioetanol, tetapi masih belum bisa diterapkan untuk skala komersial.

*Pretreatment* dipandang sebagai langkah proses yang paling banyak membutuhkan biaya, US\$0,3/gallon bioetanol, dan harga enzim diperkirakan US\$0.15/gallon bioetanol. Oleh karena itu, penelitianpenelitian yang mengarah pada penurunan biaya *pretreatment* masih terus dikembangkan. Sebagai pembanding, biaya produksi bioetanol di Amerika dengan bahan mentah jagung pada kisaran US\$1,65/gallon, dan Brazil pada rentang US\$0,68 – US\$0,95/gallon dengan bahan mentah nira tebu. Walaupun dari aspek ekonomi belum dapat dibuktikan, tetapi metoda ini mempunyai prospek yang baik untuk dikembangkan mengingat (1) harga bahan mentah yang dapat dinilai nol karena merupakan limbah, dan (2) proses berlangsung pada atmosferik (temperatur) ruang sehingga mudah dikerjakan dan tidak memerlukan peralatan canggih dan mahal. Kedepannya diharapkan dapat mengatasi permasalahan bangsa dalam hal penyediaan bahan bakar, penanganan limbah biomassa, dan peningkatan ekonomi masyarakat.

## **2.7. Hidrolisis Enzimatis**

Hidrolisis merupakan proses pemecahan senyawa polisakarida di dalam biomassa lignoselulosa (selulosa dan hemiselulosa) menjadi monomer gula penyusunnya (glukosa dan xylosa). Secara umum teknik hidrolisis dibagi menjadi dua, yaitu hidrolisis berbasis asam dan hidrolisis enzim. Hidrolisis sempurna selulosa akan menghasilkan glukosa, sedangkan hemiselulosa menghasilkan beberapa monomer gula pentose (C5) dan heksosa (C6). Hidrolisis enzim merupakan proses penguraian suatu polimer yang kompleks menjadi monomer penyusunnya dengan menggunakan enzim.

Hidrolisis enzimatis memiliki keuntungan dibandingkan hidrolisis asam, yakni tidak terjadi degradasi gula hasil hidrolisis, kondisi proses yang mudah (suhu dan pH rendah),

berpotensi menghasilkan hasil yang tinggi dan biaya pemeliharaan relatif rendah karena tidak menggunakan bahan korosif. Kelemahan hidrolisis enzimatis adalah waktu hidrolisis yang digunakan lebih lama, kerja enzim dihambat oleh produk, dan harga enzim yang lebih mahal dibandingkan dengan asam sulfat. Hidrolisis enzimatis merupakan teknologi yang paling sering digunakan oleh peneliti dalam mengkonversi biomassa menjadi gula reduksi yang selanjutnya dapat dikonversi menjadi bioetanol.

Enzim adalah biomolekul berupa protein yang berfungsi sebagai katalis (senyawa yang mempercepat proses reaksi tanpa habis bereaksi) dalam suatu reaksi kimia organik. Selulase adalah enzim kompleks yang mampu memutuskan ikatan glikosidik  $\beta$ -1,4. Beberapa faktor yang mempengaruhi aktivitas enzim selulase adalah konsentrasi enzim, konsentrasi substrat, pH, suhu dan senyawa penghambat. Pada umumnya terdapat hubungan optimum antara konsentrasi enzim dan substrat bagi aktivitas maksimum. Enzim berfungsi secara optimum pada pH dan suhu tertentu.

Menurut Septiyani hidrolisis enzimatis yang sempurna dengan enzim selulase memerlukan aksi sinergis dari tiga tipe enzim ini, yaitu :

1. Endo-1,4- $\beta$ -D-glucanase (endoselulase, carboxymethyl cellulase atau CMCase), yang mengurai polimer selulosa secara random pada ikatan internal  $\alpha$ -1,4-glikosida untuk menghasilkan oligodekstrin dengan panjang rantai yang bervariasi.
2. Exo-1,4- $\beta$ -D-glucanase (cellobiohydrolase), yang mengurai selulosa dari ujung pereduksi dan non pereduksi untuk menghasilkan selobiosa dan atau glukosa.
3.  $\beta$ -glucosidase (cellobiase), yang mengurai selobiosa untuk menghasilkan glukosa.

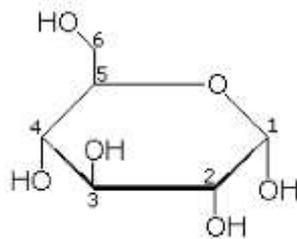
MekanismeMekanisme kerja enzim yaitu substrat terikat ke enzim secara *reversible*, membentuk kompleks enzim-substrat. Enzim kemudian mengatalisis reaksi kimia dan melepaskan produk. Enzim dapat mempercepat suatu reaksi 10<sup>8</sup> sampai 10<sup>11</sup> kali dengan menurunkan energi aktivasi suatu reaksi kimia pada suhu dan tekanan yang rendah. Secara teoritis, konsentrasi enzim berbanding linear dengan kecepatan reaksinya. Semakin tinggi konsentrasi enzim yang digunakan maka semakin cepat proses hidrolisis selulosa, namun pada konsentrasi tertentu enzim tidak lagi memberikan kecepatan reaksi melebihi  $V_{max}$ -nya.

## 2.8. Gula Reduksi

Gula reduksi merupakan jenis gula yang mampu mereduksi beberapa jenis ion seperti perak dan tembaga. Sifat mereduksi ini disebabkan oleh adanya gugus hidroksil, aldehid atau keton bebas dalam molekul karbohidrat (gula). Karbohidrat yang termasuk

dalam gula reduksi adalah semua jenis monosakarida dan beberapa disakarida yang masih memiliki gugus hidroksil, aldehid atau keton bebas pada atom C1nya.

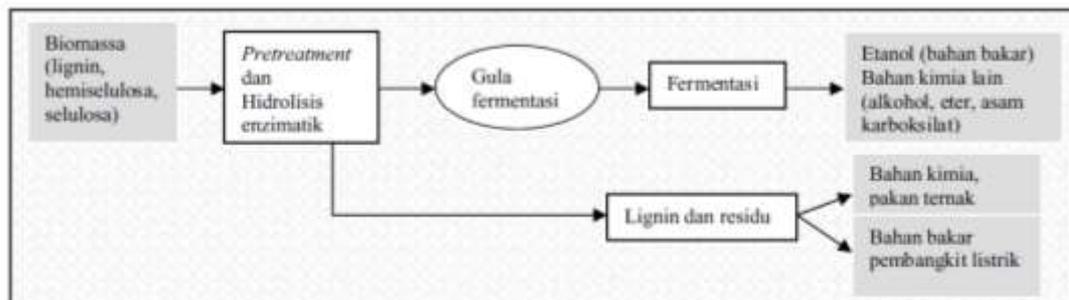
Salah satu monosakarida yang termasuk gula reduksi adalah glukosa. Glukosa ( $C_6H_{12}O_6$  berat molekul 180.18) adalah heksosa-monosakarida yang mengandung enam atom karbon. Glukosa merupakan aldehida (mengandung gugus  $-CHO$ ). Struktur glukosa terdapat pada gambar 6. Lima karbon dan satu oksigennya membentuk cincin yang disebut cincin piranosa, bentuk paling stabil untuk aldosa berkarbon enam. Dalam cincin ini, tiap karbon terikat pada gugus samping hidroksil dan hidrogen kecuali atom kelimanya, yang terikat pada atom karbon keenam di luar cincin, membentuk suatu gugus  $CH_2OH$ . Struktur cincin ini berada dalam kesetimbangan dengan bentuk yang lebih reaktif.



Gambar 6. Struktur glukosa

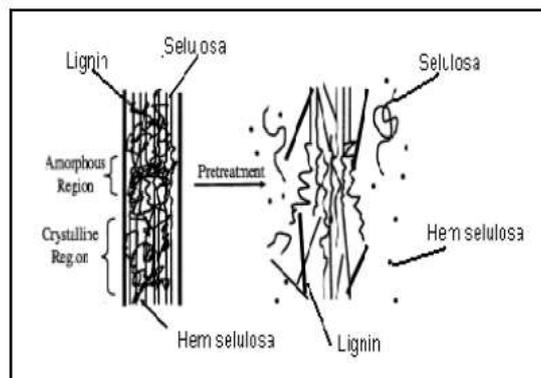
## 2.9. Pengolahan Biomassa

Indonesia merupakan penghasil biomassa yang cukup melimpah, baik yang berasal dari limbah pertanian, limbah perkebunan, limbah industri, maupun limbah rumah tangga, contohnya tandan kosong sawit, tongkol jagung, bagas tebu, bagas sorgum manis, dan dedak padi. Dengan demikian Indonesia memiliki peluang yang besar dalam pengembangan teknologi konversi biomassa menjadi sumber energi.



Gambar 7. Skema aliran pemanfaatan bahan lignoselulosa sebagai bahan mentah bioetanol, bahan kimia, pakan ternak, dan energi.

Perancangan dan implementasi teknologi barangkat dari konversi gula sederhana melalui proses fermentasi, hingga konversi multi tahap bahan lignoselulosa menjadi bioetanol. Kunci dari semua penelitian dibidang ini adalah untuk mengurangi biaya proses sehingga meningkatkan daya saing bioetanol terhadap bahan bakar minyak bumi (gasoline). Faktor utama yang menjadi penyebab adalah tingginya tingkat kekompleksan yang menjadi sifat dalam pemrosesan bahan ini, sehingga membutuhkan pengolahan awal (*pretreatment*) untuk merobah struktur dan komposisi kimia dari lignoselulosa untuk memfasilitasi kecepatan dan efisiensi hidrolisis karbohidat menjadi gula fermentasi, seperti yang ditunjukkan oleh gambar 8. Dengan kata lain *pretreatment* merupakan kunci penting, dan dinilai merupakan salah satu langkah proses yang mahal pada proses konversi biomassa menjadi bioetanol, sehingga sangat potensial untuk dikembangkan agar lebih efisien dan ekonomis.



Gambar 8. Skema pengolahan awal biomassa

## 2.10. Karakteristik Bahan Lignoselulosa

Bahan lignoselulosa mempunyai kandungan utama tiga macam polimer yang berbeda, yang dikenal dengan lignin, hemiselulosa, dan selulosa, yang saling berikatan membentuk satu kesatuan yang utuh. Besarnya kandungan masing-masing komponen bergantung pada jenis biomassa, umur, dan kondisi lingkungan tempat biomassa tersebut tumbuh dan berkembang, ditunjukkan oleh tabel 7. Selulosa ( $C_6H_{10}O_5$ )<sub>n</sub> merupakan komponen utama lignoselulosa berupa mikrofibril-,mikrofibril homopolisakarida yang terdiri atas unit-unit  $\beta$ -Dglukopiranosida yang terhubung melalui ikatan glikosidik (1 4). Struktur

selulosa secara umum berbentuk kristalin, tetapi terdapat juga bagianbagian yang berbentuk amorph. Tingkat kekristalan selulosa mempengaruhi kemampuan hidrolisis baik secara enzimatik ataupun bahan kimia lain. Sumber karbohidrat lain yang terkandung dalam bahan lignoselulosa adalah hemiselulosa atau yang dikenal juga dengan poliosa, karena terdiri atas berbagai macam gula monomer, yaitu pentose (ksilosa, rhamnosa, dan arabinosa); heksosa (glukosa, manosa, dan galaktosa); dan asam uronik (4-*O*-metilglukoronik, D-glukoronik, dan Dgalaktonik). Hemiselulosa mempunyai rantai polimer yang pendek dan tak berbentuk, sehingga sebagian besar dapat larut dalam air. Oleh karena itu, hemiselulosa relatif mudah dihidrolisis oleh asam menjadi monomermonomernya.

Tabel 7. Kandungan biomassa berbagai jenis bahan

Biomassa	Lignin (%)	Hemisel. (%)	Selulosa (%)
Hardwood	18-25	24-40	40-55
Softwood	25-35	25-35	45-50
Kulit kacang	30-40	25-30	25-30
Tongkol jagung	15	35	45
Kertas	0-15	0	85-99
Jerami gandum	15	50	30
Jerami padi	18	24	32,1
Dedaunan	0	80-85	15-20
Biji kapas	0	5-20	80-95
Kertas koran	18-30	25-40	40-55
Bagas	18,9	30	33,4
Rerumputan	10-30	25-50	25-40

Struktur molekul lignin sangat berbeda bila dibandingkan polisakarida karena terdiri atas sistem aromatik yang tersusun atas unit-unit fenilpropana: unit *guaiacyl* (G) dari prekursor *trans*-koniferil alkohol, unit *syringyl* (S) dari prekursor *trans*-sinapil alkohol, dan p-hidroksifenil (H) dari prekursor *trans*-p-koumaril alkohol. Lignin dapat dinyatakan dengan rumus  $C_9H_7,16O_2,44(OCH_3)$  1,36 per unit fenilpropana. Lignin dapat membentuk ikatan kovalen dengan beberapa komponen hemiselulosa, seperti ikatan benzyl ester dengan grup karboksil dari asam 4-*O*- metal-Dglukoronik dalam ksilan. Ikatan eter yang lebih stabil, yang dikenal dengan nama *lignin carbohydrate complexes* (LCC) yang terbentuk antara lignin dengan grup arabinosa atau galaktosa dalam ksilan atau manan. Oleh karena itu lignin

sangat sulit untuk didegradasi. Sehingga keberadaannya memberikan bentuk lignoselulosa yang kompleks dan menghambat degradasi selulosa oleh mikroba ataupun bahan kimia lainnya.

Bioetanol dapat diproduksi dari bahan lignoselulosa (biomassa). Lignoselulosa merupakan bahan yang mengandung karbohidrat yang berlimpah yaitu berupa selulosa dan hemiselulosa. Bahan ini dapat dikonversi menjadi energi ataupun bahan kimia lainnya. Tetapi keberadaannya dialam bersamaan dengan lignin yang membungkus matrix selulosa dan hemiselulosa, sehingga dalam pemanfaatannya memerlukan pengolahan awal (*pretreatment*) untuk membuka akses bagi enzim atau bahan kimia mencapai selulosa ataupun hemiselulosa dan mendegradasi menjadi monomermonomer gula (gula fermentasi). Biaya produksi pengolahan bioetanol dari biomassa saat ini masih dinilai sangat tinggi, dimana *pretreatment* memberikan kontribusi yang besar dalam perhitungan keekonomisan proses ini. Oleh karena itu para ahli mulai mencari dan mengembangkan proses *pretreatment* yang dinilai mampu menurunkan harga produksi melalui penghematan energi dan biaya. Salah satu proses yang dilirik adalah *pretreatment* dengan menggunakan amoniak. Dari beberapa hasil penelitian yang menggunakan metoda ini, dapat dilihat adanya peningkatan perolehan gula fermentasi sehingga dapat meningkatkan perolehan bioetanol. Walaupun harga amoniak juga masih dapat dianggap mahal, tetapi karena beberapa keuntungan yang ditawarkan oleh penggunaan bahan ini, terutama sifatnya yang mudah menguap sehingga dapat dijumpit dan digunakan kembali, maka diharapkan proses ini dapat menekan biaya produksi. Sayangnya hingga saat ini belum ada yang mengkaji keefektifan proses ini dari segi ekonomi.

## DAFTAR PUSTAKA

- Manurung R ( 2006) Transesterifikasi Minyak Nabati. *Jurnal Teknologi Proses*, 5 (1) : 47-52
- Octavia S, Soerawidjaja TH, Purwadi R, Putrawan IDGA (2011). Pengolahan Awal Lignoselulosa Menggunakan Amoniak Untuk Meningkatkan Perolehan Gula Fermentasi. *Prosiding Seminar Nasional Teknik Kimia “Kejuangan”* ISSN 1693 – 4393
- Sari DA dan Hadiyanto (2013) Proses Produksi Bioenergi Berbasis Bioteknologi, Review. *Jurnal Aplikasi Teknologi Pertanian*, 2(3): 108-113
- Setyawati E dan Edwar F (2012) Teknologi Pegolahan Biodiesel dari Minyak Goreng Bekas Dengan Teknik Mikrofiltrasi dan Transesterifikasi Sebagai Alternatif Bahan Bakar Mesin Diesel. *Jurnal Riset Industri*, 6 (2): 117-127
- Wahyuni S, Ramli, Mahrizal (2015) Pengaruh Suhu Proses dan Lama Pengendapan Terhadap Kualitas Biodiesel Dari Minyak Jelantah. *Pillar of Physics*, 6 : 33-40
- Widjaja A dan Gunawan S (2012) Pengembangan Teknologi Produksi Bioetanol Generasi 2 Melalui Pemanfaatan Selulosa dan Hemiselulosa Dalam Jerami Padi. *Prosiding InSInas*