

## **BAB II**

### **TINJAUAN PUSTAKA**

#### **2.1. Biodiesel**

##### **2.1.1. Sejarah Biodiesel**

Transesterifikasi minyak nabati pertama kali dilakukan pada tahun 1853 oleh 2 orang ilmuwan, yaitu E. Duffy dan J. Patrick. Hal ini terjadi sebelum mesin diesel pertama ditemukan. Baru pada tanggal 10 Agustus 1893 di Augsburg, Jerman, Rudolf Diesel mempertunjukkan model mesin diesel penemuannya pada world fair tahun 1898 di Paris, Prancis. Rudolph Diesel memamerkan mesin dieselnnya yang menggunakan bahan bakar kacang tanah. Dia mengira bahwa penggunaan bahan bakar *biomassa* memang masa depan bagi mesin ciptaannya. Namun pada tahun 1920, mesin diesel diubah supaya dapat menggunakan bahan bakar fosil (Petro Diesel) dengan viskositas yang lebih rendah dari biodiesel. Penyebabnya karena pada waktu mesin itu petro diesel relatif lebih murah dari pada biodiesel.

Biodiesel (*fatty acid methyl ester*) adalah *clear burner diesel replacement fuel* yang terbuat dari bahan-bahan alami dari sumber terbarukan seperti minyak makan dan lemak hewan. Penggunaan biodiesel pada mesin diesel dapat mengurangi emisi hidrokarbon tak terbakar, karbon monoksida (CO), sulfat, hidrokarbon polsiklis, aromatik, nitrat hidro karbon polsiklis aromatik, dan partikel partikel padatan reduksi ini akan semakin tinggi dengan presentase biodiesel yang semakin tinggi. Reduksi terbaik adalah penggunaan biodiesel murni atau B100.

Biodiesel dapat dibuat dari destilat asam lemak minyak kelapa sawit dengan proses transesterifikasi saja maupun proses pretreatment terhadap minyak dan asam lemak terlebih dahulu. Sekitar 55% dari biodiesel industri dapat menggunakan destilat asam lemak minyak kelapa sawit. Sebagian lainnya hanya menggunakan minyak nabati. Pemakaian minyak nabati yang diperkirakan akan semakin banyak adalah jenis minyak kedelai, minyak kacang dan minyak kelapa sawit.

Produksi biodiesel (metil ester) harus memenuhi persyaratan atau spesifikasi yang sudah ditetapkan oleh suatu negara untuk dapat dipakai sebagai bahan bakar standar ASTM D 6751-02, dan Eropa berdasarkan EDIN 51606 dan juga Indonesia SNI (Surendro, 2010) untuk menjamin konsistensi kualitas biodiesel yang memenuhi spesifikasi pada kondisi proses pengolahan dan pemurnian produk setelah produksi.

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. 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 %.

Biodiesel merupakan bahan bakar alternative yang menjanjikan yang dapat diperoleh dari minyak tumbuhan, lemak binatang atau minyak bekas melalui esterifikasi dengan alcohol. biodiesel dapat digunakan tanpa modifikasi ulang mesin diesel. Karena bahan bakunya berasal dari minyak tumbuhan atau lemak hewan, biodiesel digolongkan sebagai bahan bakar yang dapat diperbarui. Komponen karbon dalam minyak atau lemak berasal dari karbon dioksida diudara, sehingga 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.

### 2.1.2. Standar Mutu biodiesel (SNI)

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 7182:2015 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 naphthalene ( $C_{10}H_7CH_3$ ) 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  $kg/cm^2$ .

Pada kondisi ini 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.

#### 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 mengabsorpsi 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.

#### 4. Nilai Kalor

Standar minimal kalori yang dihasilkan oleh biodiesel adalah 10.600 sampai 11.000 kkal/kg. Sebagai bahan bakar, biodiesel harus memenuhi persyaratan yang ditetapkan oleh SNI.

#### **2.1.3. Keuntungan Biodiesel**

Biodiesel memiliki tingkat polusi yang lebih rendah dari pada solar dan dapat digunakan pada motor diesel tanpa modifikasi sedikitpun. 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.

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. Biodiesel dapat diperbarui dan siklus karbonnya yang tertutup tidak menyebabkan pemanasan global (Dunn, 2005). Analisa siklus kehidupan memperlihatkan bahwa emisi CO<sub>2</sub> secara keseluruhan berkurang sebesar 78% dibandingkan dengan mesin diesel yang menggunakan bahan bakar petroleum.

#### **2.1.4. Manfaat Biodiesel**

Beberapa manfaat biodiesel diantaranya adalah sebagai berikut :

1. Mengurangi emisi dari mesin

2. Mempunyai rasio keseimbangan energy yang baik (Min. 1-2,5)
3. Energy lebih rendah 10-12% dari bahan bakar diesel minyak bumi, 37-38 Mj/kg. (Menimbulkan peningkatan efisiensi pembakaran biodiesel sebesar 5-7%, juga menghasilkan penurunan torsi 5% dan efisiensi bahan bakar.
4. Bahan bakar alternative pengganti minyak bumi
5. Produk yang dihasilkan tidak mencemari lingkungan
6. Jika 0,4-5% dicampur dengan bahan bakar diesel minyak bumi otomatis akan meningkatkan daya lumas bahan bakar
7. Titik nyala tinggi 100-150° (Meletup tidak spontan atau menyala dalam keadaan normal).

#### **2.1.5. Proses Pembuatan Biodiesel**

Biodiesel merupakan monoalkil ester dari asam-asam lemak rantai panjang yang terkandung dalam minyak nabati atau lemak hewani untuk digunakan sebagai bahan bakar mesin diesel. Biodiesel dapat diperoleh melalui reaksi transterifikasi triglisrida dan atau reaksi esterifikasi asam lemak bebas tergantung dari kualitas minyak nabati yang digunakan sebagai bahan baku. Transterifikasi adalah proses yang mereaksikan triglisrida dalam minyak nabati atau lemak hewani dengan alcohol rantai pendek seperti methanol atau etanol (pada saat ini sebagian besar produksi biodiesel menggunakan methanol) menghasilkan metil ester asam lemak (*Fatty Acids Methyl Ester / FAME*) atau biodiesel dan gliserol (gliserin) sebagai produk samping.

Esterifikasi adalah proses yang mereaksikan asam lemak bebas (FFA) dengan alcohol rantai pendek (methanol atau etanol) menghasilkan metil ester asam lemak (FAME) dan air. Katalis yang digunakan untuk reaksi esterifikasi adalah asam, biasanya asam sulfat ( $H_2SO_4$ ) atau asam fosfat ( $H_2PO_4$ ). Berdasarkan kandungan FFA dalam minyak nabati maka proses pembuatan biodiesel secara komersil dibedakan menjadi 2, yaitu :

1. Transesterifikasi dengan katalis basa (sebagian besar menggunakan kalium hidroksida) untuk bahan baku *refined oil* atau minyak nabati dengan kandungan FFA rendah.

2. Esterifikasi dengan katalis asam (umumnya menggunakan asam sulfat) untuk minyak nabati dengan kandungan FFA tinggi.

Pengotor yang ada dalam biodiesel diantaranya gliserin, air, dan alcohol sisa. Pemisahan pengotor dilakukan untuk mendapatkan biodiesel yang memenuhi kriteria untuk dijadikan bahan bakar (Prawito, 2011).

Pembuatan biodiesel dengan bahan baku minyak berasam lemak bebas tinggi akan menimbulkan banyak rute karean diperlukan satu reaksi atau lebih dan pemisahannya.

## **2.2. Mikroalga**

### **2.2.1. Pengertian Mikroalga**

Mikroalga merupakan mikroba tumbuhan air yang berperan penting dalam lingkungan sebagai produser primer, disamping bakteri dan fungi yang ada disekitar kita. Sebagian mikroalga bersifat fotosintetik, mempunyai klorofil untuk menangkap energi matahari dan karbon dioksida menjadi karbon organik yang berguna sebagai sumber energi bagi kehidupan seperti *kopepoda*, *larva moluska*, udang dan lain-lain. Selain perannya sebagai produser primer, hasil samping fotosintesa mikroalga yaitu oksigen juga berperan bagi respirasi biota disekitarnya. Alga memiliki beberapa karakteristik yang juga dimiliki oleh tumbuhan saat ini seperti pigmen klorofil. Alga secara morfologi dapat terbagi menjadi dua golongan yaitu mikroalga (alga dengan ukuran mikroskopis) dan makroalga (alga yang berukuran makro). Namun, secara spesifik bentuk tubuh beserta ukurannya tidak akan sama persis dengan tumbuhan dan ukuran tubuhnya sekalipun dalam bentuk mikro tidak mudah dilihat dengan mata secara langsung.

Mikroalga merupakan tumbuhan thalus yang berklorofi dan mempunyai pigmen tumbuhan yang dapat menyerap cahaya matahari melalui proses fotosintesis. Hidup di air tawar, payau, laut dan hidup secara *terrestrial*, *epifit*, dan *epizoic*. Mikroalga umumnya bersel satu atau berbentuk benang, sebagai tumbuhan dan dikenal sebagai fitoplankton. Fitoplankton memiliki zat hijau daun (klorofil) yang berperan dalam fotosintesis untuk menghasilkan bahan organik dan oksigen dalam air. Sebagai dasar mata rantai pada siklus makanan di laut,

fitoplankton menjadi makanan alami bagi zooplankton baik masih kecil maupun yang dewasa. Selain itu juga dapat digunakan sebagai indikator kesuburan suatu perairan. Namun fitoplankton tertentu mempunyai peran menurunkan kualitas perairan laut apabila jumlahnya berlebihan. Contoh kelas *Dinoflagellata* tubuhnya memiliki kromatopora yang menghasilkan toksin (racun), dalam keadaan *blooming* dapat mematikan ikan. Dewasa ini fitoplankton telah banyak dimanfaatkan untuk berbagai keperluan manusia antara lain bidang : bidang perikanan, industri farmasi dan makanan suplemen, pengolahan limbah logam berat, sumber energi alternatif biodiesel.

Mikroalga merupakan kelompok tumbuhan berukuran renik, baik sel tunggal maupun koloni yang hidup di seluruh wilayah perairan air tawar dan laut. Mikroalga lazim disebut fitoplankton. Mikroalga merupakan salah satu organisme yang dapat dinilai ideal dan potensial untuk dijadikan sebagai bahan baku produksi bioenergi. Kandungan lipid dalam biomassa mikroalga spesies tertentu sangat tinggi dan ditunjang dengan pertumbuhan yang sangat cepat. Secara matematis produktivitasnya mencapai lebih dari 20 kali produktivitas minyak sawit dan 80 kali minyak jarak. Ada empat kelompok mikroalga yang sejauh ini dikenal di dunia, yakni diatom (*Bacillariophyceae*), gang-gang hijau (*Chlorophyceae*), ganggang emas (*Chrysophyceae*), dan ganggang biru (*Cyanophyceae*). Keempat kelompok mikroalga tersebut bisa dimanfaatkan sebagai bahan baku bioenergi. Di perairan terdapat ratusan jenis mikroalga. Namun belum banyak yang dimanfaatkan untuk bahan baku pembuatan bioenergi. Keberadaan mikroalga sangat membantu dalam pencegahan terjadinya pemanasan global. Mikroalga mampu berfotosintesis dan mereduksi jumlah karbondioksida yang berada di alam. Industri-industri yang menghasilkan karbon dengan jumlah yang besar bisa menggunakan mikroalga ini untuk mengurangi dampak pemanasan akibat karbondioksida buangan.

Beberapa alasan mikroalga baik dikembangkan di Indonesia karena beberapahal, yaitu keanekaragaman mikroalga yang tinggi di Indonesia, potensi geografis dengan perairan laut tropis yang luas dan sinar matahari yang melimpah, kemampuan untuk memfiksasi CO<sub>2</sub> , berpotensi sebagai sumber bioenergi yang

ramah lingkungan dan berkelanjutan, tidak ada konflik dengan lahan untuk pangan. Mikroalga juga memiliki kandungan protein yang sangat tinggi, sehingga mikroalga juga dikenal sebagai *single cell protein* (SCP). Sumber SCP yang dikenal masyarakat diantaranya *Spirulina maxima* dan *Chlorella Sp.* Karbohidrat dalam mikroalga dapat ditemukan dalam bentuk pati, glukosa, gula dan polisakarida lain-nya. Kandungan lemak rata-rata sel alga bervariasi antara 1% dan 70% tetapi bisa mencapai 90% dari berat kering pada kondisi tertentu. Lemak dalam mikroalga terdiri dari gliserol, asam lemak jenuh atau asam lemak tak jenuh. Komposisi lemak pada masing-masing mikroalga dipengaruhi oleh beberapa faktor, seperti perbedaan nutrisi, lingkungan dan fasa pertumbuhan.

Beberapa jenis mikroalga berpotensi sebagai sumber minyak. Kandungan minyak mikroalga bervariasi tergantung jenis mikroalganya.

Tabel 1. Kandungan minyak dari beberapa jenis mikroalga

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>Neochloris oleoabundans</i>	35-54
<i>Nitzschia sp.</i>	45-47
<i>Phaeodactylum tricornutum</i>	20-30
<i>Schizochytrium sp.</i>	50-77
<i>Tetraselmis sueica</i>	15-23

(Sumber: Surrendro,2010).

## 2.2.2. Klasifikasi Mikroalga

### 2.2.2.1. Cyanobacteria (alga biru hijau)

*Cyanobacteria* atau alga biru hijau adalah kelompok alga yang paling primitif dan memiliki sifat-sifat bakterial dan alga. Kelompok ini

adalah organisme prokariotik yang tidak memiliki struktur-struktur sel seperti yang ada pada alga lainnya, contohnya nukleus dan chloroplast. Mereka hanya memiliki chlorophyl *a*, namun mereka juga memiliki variasi phycobilin seperti halnya carotenoid. Pigmen-pigmen ini memiliki beragam variasi sehingga warnanya bisa bermacam-macam dari mulai hijau sampai ungu bahkan merah. Alga biru hijau tidak pernah memiliki flagella, namun beberapa filamen membuat mereka bergerak ketika berhubungan dengan permukaan. Unicell, koloni, dan filamen- filamen cyanobacteria adalah kelompok yang umum dalam budidaya, baik sebagai makan maupun sebagai organisme pengganggu.

#### 2.2.1.2. *Chlorophyta* (alga hijau)

Alga hijau adalah kelompok alga yang paling maju dan memiliki banyak sifat-sifat tanaman tingkat tinggi. Kelompok ini adalah organisme prokariotik dan memiliki struktur-struktur sel khusus yang dimiliki sebagaimana besar alga. Mereka memiliki kloroplast, DNA-nya berada dalam sebuah nukleus, dan beberapa jenisnya memiliki flagella. Dinding sel alga hijau sebagaimana besar berupa selulosa, meskipun ada beberapa yang tidak mempunyai dinding sel. Mereka mempunyai klorophyl *a* dan beberapa karotenoid, dan biasanya mereka berwarna hijau rumput. Pada saat kondisi budidaya menjadi padat dan cahaya terbatas, sel akan memproduksi lebih banyak klorophyl dan menjadi hijau gelap. Kebanyakan alga hijau menyimpan zat tepung sebagai cadangan makanan meskipun ada diantaranya menyimpan minyak atau lemak. Pada umumnya unisel merupakan sumber makanan dalam budidaya dan filamen-filamennya merupakan organisme pengganggu. Jenis-jenis alga hijau adalah :

##### a. *Tetraselmis*

Hidup di air tawar dan air laut, berupa organisme hijau motil, lebar 9-10 mm, panjang 12-14 mm, dengan empat flagella yang tumbuh dari sebuah alur pada bagian belakang anterior sel. Sel-selnya bergerak dengan cepat di air dan tampak bergoncang pada saat berenang. Ada empat cuping yang memanjang dan memiliki sebuah titik mata yang kemerah-merahan. Pyramimonas adalah organisme yang berkaitan dekat dengan alga hijau dan memiliki penampakan serta

sifat berenang yang identik dengan tetraselmis. Kedua organisme ini adalah sumber makan yang populer untuk mengkultur rotifer, kerang, dan larva udang.

b. *Chlamydomonas*

Hidup di air tawar dan air laut, berwarna hijau dan motil, lebar 6,5-11 mm, panjang 7,5-14 mm, dengan dua flagella yang tumbuh didekat sebuah benjolan pada bagian belakang sel. Sel-selnya bergerak dengan cepat di air dan tampak bergoncang pada saat berenang. Selnya berbentuk spiral sampai memanjang dan biasanya memiliki sebuah titik mata merah. Pada saat sel betina terbentuk, sel induk akan kehilangan flagellanya dan mengeluarkan sebuah kantong transparan disekitar tubuhnya. Sel induk akan terbelah, dan membentuk 2-8 sel anak betina. Organisme ini digunakan sebagai pakan untuk rotifer.

c. *Chlorella*

Hidup di air tawar dan air laut, berwarna hijau dan tidak motil serta tidak memiliki flagella. Selnya berbentuk bola berukuran sedang dengan diameter 2-10 mm, tergantung spesiesnya, dengan chloroplast berbentuk cangkir. Selnya bereproduksi dengan membentuk dua sampai delapan sel anak didalam sel induk.

d. *Scenedesmus*

Hidup di air tawar, berwarna hijau dan tidak motil dan biasanya tersusun atas 4 sel. Hidup berkoloni, berukuran lebar 12-14 mm, dan panjang 15-20 mm. Selnya berbentuk elips hingga lanceolate (panjang dan ramping), beberapa spesies memiliki duri atau tanduk. Setiap sel menghasilkan sebuah koloni bersel 4 setiap bereproduksi. Seringnya bersifat sebagai pengganggu. Organisme ini tidak umum dibudidayakan sebagai sumber pakan.

e. *Ankistrodesmus*

Hidup di air tawar, organisme ini berwarna hijau dan biasa bersel satu, panjang, selnya berbentuk crescent tipis. Biasanya berkoloni empat hingga delapan

dengan membentuk sudut satu dengan lainnya. Organisme ini seringkali mengkontaminasi perairan dan dapat hidup pada pipa saluran air, air dalam kendi, dan air tandon. Tidak umum dikultur sebagai pakan.

f. *Selenastrum*

Hidup di air tawar, organisme ini berwarna hijau, berukuran lebar 2-4 mm dan panjang 8-24 mm. Kadang-kadang digunakan sebagai pakan dapnia.

2.2.1.3. *Chrysophyta* (alga coklat-emas)

Alga coklat-emas dikaitkan dengan diatomae, namun mereka memiliki dinding sel silika yang sedikit selama masa hidup mereka. Alga ini memiliki sifat-sifat yang dapat ditemui pada sebagian besar alga. Beberapa anggota kelompok alga ini memiliki flagella dan motil. Semua memiliki kloroplas dan memiliki DNA yang terdapat di dalam nukleusnya. Alga ini hanya memiliki chlorophyl *a* dan *c* serta beberapa carotenoid seperti fucoxanthin yang memberikan mereka warna kecokelatan. Alga ini seringkali dibudidayakan dalam bentuk uniseluler pada usaha budidaya sebagai sumber pakan.

**2.3. Lipid dan Asam Lemak Mikroalga**

Total kandungan minyak dan lemak dari mikroalga berkisar 1% sampai 70% dari berat keringnya. Kandungan lipid mikroalga biasanya dalam bentuk gliserol dan asam lemak dengan panjang rantai C14 dan C22. Mereka biasanya jenuh dan tidak jenuh. Trigliserida merupakan salah satu jenis yang paling umum terkandung dalam lemak mikroalga dan bisa mencapai 80% dari total fraksi lipid. Disamping trigliserida, kandungan lipid lainnya adalah *sulphoquinovosyl digliserida*, *monogalaktosil digliserida* (MGDG), *digalaktosil digliserida*, *lesitin*, *fosfatidil gliserol*, dan *fosfatidil inositol* (Nilawati,2012).

Terdapat beberapa variasi jenis lipid yang ditemukan dalam beberapa jenis mikroalga. Sebagai contoh pada mikroalga hijau, seperti pada tumbuhan tingkat tinggi, asam linoleat sangat umum teridentifikasi, tetapi dalam *Bacillariophyceae* hanyalah elemen pelengkap atau minor. Kelas

*Bacillariophyceae* mengandung asam lemak palmitat, heksedekenoat dan C20-asam pelienoat. Mikroalga merah *Porphyridium cruentum* dan *P.aerugineum* memiliki tingkat asam lemak arahidoneat lebih tinggi seperti asam almitat, asam oleat, asam linoeat (Nilawati,2012).

Biomassa mikroalga adalah sumber yang kaya akan beberapa nutrien, seperti asam lemak omega 3 dan omega 6, asam amin esensial leusin, isoleusin, valin, dll) serta karoten (becker,1994 dikutip oleh Nilawati,2012). Beberapa mikroalga menyajikan spektrum asam lemak yang lebih besar, ketika dibandingkan dengan tanaman yang mengandung minyak, selain itu juga mengandung struktur molekul dengan lebih dari 18 atom karbon (Belerbi, 2000).

Komposisi asam lemak mikroalga juga bervariasi secara kuantitatif dan kualitatif dengan kondisi pertumbuhan. Dari hasil penelitian yang telah dilakukan oleh Kawaroe, 2010 pada tabel 2 dijabarkan kandungan senyawa asam lemak dari beberapa spesies mikroalga.

Tabel 2. Kandungan asam lemak dalam beberapa spesies mikroalga.

Nama Senyawa	<i>Scendesmus</i> <i>sp.</i>	<i>Chlorella</i> <i>sp.</i>	<i>Nannochloropsis</i> <i>sp.</i>	<i>Spirulina</i> <i>sp.</i>
Asam Kapriat	0,07	-	0,30	0,07
Asam Laurat	0,22	0,02	0,99	3,08
Asam Myristat	0,34	-	7,06	2
Asam Stearat	13,85	29,50	-	3,5
Asam Palmitat	20,29	8,09	23,07	17,28
Asam Oleat	-	2,41	12,25	22,58
Asam Valerat	-	10,06	-	-
Asam Margarit	-	-	-	-
Asam Palmitoleat	9,78	2,15	42,32	0,24
Asam Palmitolineat	-	-	-	-
Asam Linoleat	25,16	45,07	2,47	9,93
Asam Linolenat	16,16	11,49	-	-
Gliserol Trilaurat	3,73	-	-	-
Vinil Laurat	35,52	-	-	-

(Sumber: Kawaroe, 2010).

#### 2.4. Ekstraksi Lipid dengan Metode Maserasi

Mengekstraksi lemak secara murni sangat sulit dilakukan, sebab pada waktu mengekstraksi lemak, akan terekstraksi pula zat-zat yang larut dalam lemak seperti sterol, phospholipid, asam lemak bebas, pigmen karotenoid, khlorofil, dan lain-lain. Pelarut yang digunakan harus bebas dari air agar bahan-bahan yang larut dalam air tidak terekstrak dan terhitung sebagai lemak dan keaktifan pelarut tersebut menjadi berkurang. Pelarut ini seperti dietil eter, heksana, benzena, dan lain-lain.

Ekstraksi minyak nabati mikroalga dilakukan dengan menggunakan pelarut heksan dengan dasar pertimbangan pelarut tersebut bersifat non polar yang dapat mengikat minyak atau lemak (trigliserida) yang bersifat non-polar, mudah dipisahkan dari campurannya dengan zat terlarut, kekentalan relative rendah, murah biayanya. Pelarut yang cukup baik tidak merusak zat yang terlarut yang diharapkan. Metode ekstraksi minyak nabati mikroalga dengan mode maserasi. (*sumber : balai riset kelautan dan perikanan ,2013.*)

#### 2.5. Esterifikasi

Reaksi esterifikasi adalah suatu reaksi antara asam karboksilat dan alcohol membentuk ester. Turunan asam karboksilat membentuk ester asam karboksilat. Ester asam karboksilat ialah suatu senyawa yang mengandung gugus  $-CO_2 R$  dengan R dapat berupa alki maupun aril. Esterifikasi dikatalisis asam dan bersifat dapat balik (*Susila Arita,2008*).

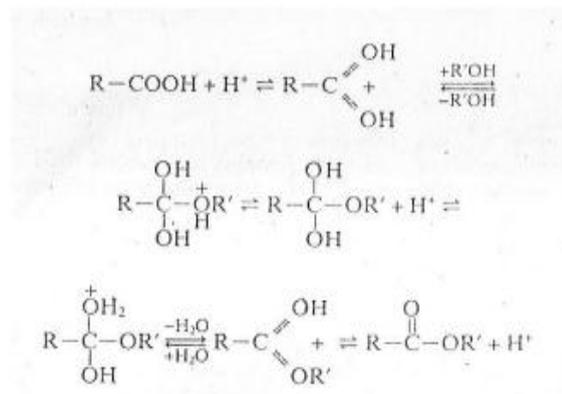
Reaksi esterifikasi adalah konversi dari asam lemak bebas menjadi ester. Esterifikasi mereaksikan minyak lemak dengan alcohol. Katalis – katalis yang cocok adalah zat berkarakter asam kuat dan karena ini asam sulfat, asam sulfonat organik atau resin penukar kation asam kuat merupakan katalis – katalis yang biasa terpilih dalam praktek industrial.

Reaksi esterifikasi mengkonversi asam lemak bebas yang terkandung didalam trigliserida menjadi metil ester. Namun, membentuk campuran metil ester dan trigliserida. Reaksi esterifikasi menurut J.Van Gerpen, dkk (2004) ditunjukkan pada reaksi dibawah ini.



Reaksi esterifikasi berkatalis asam berjalan lebih lambat, namun metode ini lebih sesuai untuk minyak atau lemak yang memiliki kandungan asam lemak bebas relative tinggi (Freedman, Pyde dan Mounts, 1984) dan (Fukuda dkk. 2001). karena, dari bentuk reaksi diatas, FFA yang terkandung di dalam trigliserida akan bereaksi dengan methanol membentuk metil ester dan air. Jadi semakin berkurang FFA, methanol akan bereaksi dengan trigliserida membentuk metil ester (*susila arita, 2008*).

Mekanisme reaksi esterifikasi adalah :



Sumber : wulandari darsono, 2010

Gambar 1. Mekanisme reaksi esterifikasi

Faktor-faktor yang mempengaruhi pada reaksi esterifikasi antara lain (*Wulandari Dharsono, 2010*):

1. Waktu reaksi

Semakin lama waktu reaksi maka kemungkinan kontak antara zat semakin besar sehingga akan menghasilkan konversi yang besar. Jika kesetimbangan reaksi sudah tercapai maka dengan bertambahnya waktu reaksi tidak akan menguntungkan karena tidak memperbesar hasil.

2. Pengadukan

Pengadukan akan menambah frekuensi tumbukan antara molekul zat pereaksi dengan zat yang bereaksi sehingga mempercepat reaksi

### 3. Katalisator

Katalisator berfungsi untuk mengurangi tenaga aktivasi pada suatu reaksi sehingga pada suhu tertentu harga konstanta kecepatan reaksi semakin besar. Pada reaksi esterifikasi yang sudah dilakukan biasanya menggunakan katalis antara 1-4% berat sampai 10% berat campuran pereaksi (Mc.Ketta 1978).

### 4. Suhu reaksi

Semakin tinggi suhu yang dioperasikan maka semakin banyak konversi yang dihasilkan, hal ini sesuai dengan persamaan Arrhenius. Bila suhu naik maka harga  $k$  makin besar sehingga reaksi berjalan cepat dan hasil konversi makin besar.

## 2.6. Transesterifikasi

Transesterifikasi adalah reaksi ester untuk menghasilkan ester baru yang mengalami penukaran posisi asam lemak. Transesterifikasi dapat menghasilkan biodiesel yang lebih baik dari proses mikroemulifikasi, pencampuran dengan petrodiesel atau pirolisis (Ariza Tunjung Sari, 2007).

Reaksi transesterifikasi untuk memproduksi biodiesel tidak lain adalah reaksi alkoholisis, reaksi ini hampir sama dengan reaksi hidrolisis tetapi menggunakan alkohol. Reaksi ini bersifat reversibel dan menghasilkan alkil ester dan gliserol. Alkohol berlebih digunakan untuk memicu reaksi pembentukan produk (Ariza Tunjung Sari, 2007).

Transesterifikasi juga menggunakan katalis dalam reaksinya. Tanpa adanya katalis, konversi yang dihasilkan maksimum namun reaksi berjalan dengan lambat. Katalis yang biasa digunakan pada reaksi transesterifikasi adalah katalis basa, karena katalis ini dapat mempercepat reaksi. Produk yang diinginkan dari reaksi transesterifikasi adalah ester metil asam-asam lemak. Terdapat beberapa cara agar kesetimbangan lebih ke arah produk, yaitu (Lukman Arifin, 2013):

- a. Menambahkan metanol berlebih ke dalam reaksi
- b. Memisahkan gliserol
- c. Menurunkan temperatur reaksi (transesterifikasi merupakan reaksi eksoterm).

Menurut Swern (1982), jumlah alkohol yang dianjurkan sekitar 1,6 kali

jumlah yang dibutuhkan secara teoritis. Jumlah alkohol yang lebih dari 1,75 kali jumlah teoritis tidak mempercepat reaksi bahkan mempersulit pemisahan gliserol selanjutnya. Freedman (1984) menyebutkan bahwa untuk transesterifikasi menggunakan katalis basa, nisbah mol methanol: minyak sebesar 6: adalah optimal (*ariza Tunjung Sari, 2007*).

### **2.6.1. Hal-hal yang Mempengaruhi Reaksi Transesterifikasi**

Pada intinya, tahapan reaksi transesterifikasi pembuatan biodiesel selalu menginginkan agar didapatkan produk biodiesel dengan jumlah yang maksimum. Beberapa kondisi reaksi yang mempengaruhi konversi serta perolehan biodiesel melalui transesterifikasi adalah sebagai berikut(*lukman arif,2013*):

(i) 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. Katalis harus terhindar dari kontak dengan udara agar tidak mengalami reaksi dengan uap air dan karbon dioksida.

(ii) 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.

(iii) Pengaruh jenis alkohol

Pada rasio 6:1, metanol akan memberikan perolehan ester yang tertinggi dibandingkan dengan menggunakan etanol atau butanol.

(iv) Pengaruh jenis katalis

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), kalium hidroksida (KOH), natrium metoksida ( $\text{NaOCH}_3$ ), dan kalium metoksida ( $\text{KOCH}_3$ ).

Katalis sejati bagi reaksi sebenarnya adalah ion metilat (metoksida). Reaksi transesterifikasi akan menghasilkan konversi yang maksimum dengan jumlah katalis 0,5-1,5% -b minyak nabati. Jumlah katalis yang efektif untuk reaksi adalah 0,5% -b minyak nabati untuk natrium metoksida dan 1% -b minyak nabati untuk natrium hidroksida.

## 2.7. Katalis

Katalis pertama kali diperkenalkan oleh Joris Jacob Berzelius pada tahun 1835, yang menerangkan suatu fenomena yaitu adanya sejumlah zat asing yang ditambahkan pada suatu campuran reaksi membuat reaksi berjalan dengan cepat. Katalis adalah zat yang ditambahkan pada reaksi kimia dengan tujuan untuk mempercepat reaksi tersebut. Katalis mempunyai beberapa sifat, yaitu :

1. Katalis tidak berubah selama reaksi. Ada kemungkinan katalis ikut dalam reaksi tetapi setelah reaksi berakhir katalis tersebut diperoleh kembali (kembali seperti semula)
2. Katalis tidak mempengaruhi kesetimbangan reaksi. Katalis hanya mempercepat reaksi dalam mencapai kesetimbangan sebab semua reaksi berakhir dengan kesetimbangan.
3. Katalis tidak mengawali suatu reaksi. Reaksi yang dikatalisater harus sudah berjalan walaupun sangat lambat.

### 2.7.1. $\text{H}_2\text{SO}_4$ (Asam Sulfat)

Katalis asam sulfat merupakan katalis yang umum digunakan dalam sintesis biodiesel. Asam sulfat sangat korosif dan reaksi hidrasi dengan air sangat eksotermis. Selalu tambahkan asam ini ke air untuk mengencerkannya, jangan

sekali-kali menuang air ke dalam asam sulfat. Asam sulfat juga sangat kuat sebagai dehidrator dan harus dilakukan dengan sangat hati-hati. Sifat korosif asam sulfat dapat merusak benda-benda dari logam, karena logam akan teroksidasi baik dengan asam sulfat encer maupun pekat (*Etna Rufiati, 2011*).

Asam Sulfat juga merupakan asam mineral (anorganik) yang kuat. Asam ini sering digunakan dalam berbagai praktikum biologi maupun kimia. Adapun asam sulfat yang digunakan bisa konsentrat (pekat) atau encer. Dalam keadaan encer, belum menunjukkan sifatnya sebagai oksidator, jadi masih bersifat seperti asam-asam biasanya, seperti asam halida. Walaupun encer, larutan asam sulfat dapat membuat kulit kita gatal. Dalam keadaan pekat, sifat oksidator dari asam ini muncul. Asam sulfat pekat biasanya digunakan untuk reaksi senyawa-senyawa organik, karena senyawa organik lambat reaksinya. Jadi, butuh yang kuat-kuat untuk reaksi senyawa organik tersebut (*Tama Jordan, 2011*).

### **2.7.2. KOH (*Pottasium Hydroxide*)**

Kalium hidroksida adalah basa kuat yang terbuat dari logam alkali kalium yang bernomor atom 19 pada tabel periodik. Kalium hidroksida merupakan senyawa anorganik dengan KOH formula. Nama umum adalah garam abu api. Ini memiliki aplikasi industri dan niche banyak. Kebanyakan aplikasi mengeksploitasi kereaktifannya terhadap asam dan sifat korosif tersebut. Pada tahun 2005, diperkirakan 700.000 hingga 800.000 ton yang diproduksi. Sekitar 100 kali NaOH lebih dari KOH yang dihasilkan setiap tahun. KOH dicatat sebagai prekursor untuk sabun yang paling lembut dan cair serta berbagai kalium yang mengandung bahan kimia (*wikipedia.org, 2015*).

Kalium hidroksida dapat ditemukan dalam bentuk murni dengan mereaksikan natrium hidroksida dengan kalium murni. Kalium hidroksida biasanya dijual sebagai pelet tembus, yang akan menjadi norak di udara karena KOH adalah higroskopis. Akibatnya, KOH biasanya mengandung berbagai jumlah air (dan juga karbonat, lihat di bawah). Mengakhiri dalam air sangat eksotermik, yang berarti proses mengeluarkan panas yang signifikan. Konsentrat solusi air kadang-kadang disebut alkali kalium. Bahkan pada suhu tinggi, KOH padat tidak mudah dehidrasi (*wikipedia.org, 2015*).

## 2.8. Alkohol

Alkohol adalah suatu senyawa organik yang tersusun dari unsur-unsur karbon, hydrogen dan oksigen. Terdapat dialam terutama dalam bentuk ester. Merupakan senyawa yang penggunaannya, terutama sebagai pelarut senyawa organik disamping untuk pembuatan senyawa-senyawa organik lain.

Ditinjau dari rumus umumnya alkohol dapat dibedakan menjadi :

1. Monohidroksi alkohol, yaitu alkohol yang mengandung satu gugus hidroksida

2. Polihidroksi ,yaitu alkohol yang mengandung lebih dari satu gugus hidroksi

Sifat-sifat alkohol antara lain berbentuk cairan, tidak berwarna dan bersifat polar alkohol dapat bercampur dengan air secara sempurna dan memiliki titik didih lebih tinggi dari alkil halida / eter. Semakin panjang rantai C-nya maka titik didihnya semakin tinggi, alkohol suku rendah berbentuk zat cair, suku sedang berbentuk zat cair kental dan suku tinggi berupa padatan. Sifat-sifat kimia alkohol antara lain alkohol bereaksi membentuk ester, dapat bereaksi dengan asam sulfat pekat, alkohol primer dioksidasi akan menghasilkan aldehid dan alkohol sekunder dioksidasi akan menghasilkan keton sedangkan alkohol tersier tidak dapat dioksidasi. Methanol digunakan untuk pembuatan formaldehid sebagai pelarut dan vernis, dan juga sebagai anti pendingin pada mesin mobil. Namun methanol ini merupakan zat yang sangat beracun bila mengenai mata pada kadar yang rendah dapat menyebabkan buta.

Syarat pelarut yang digunakan (*Sofatul Monawaroh, 2010*) sebagai berikut:

1. Harus dapat melarutkan semua zat wangi bunga dengan cepat dan sempurna, dan sedikit mungkin melarutkan bahan seperti: lilin, pigmen, serta pelarut harus bersifat selektif.
2. Harus mempunyai titik didih yang cukup rendah, agar pelarut mudah diuapkan tanpa menggunakan suhu tinggi.
3. Pelarut tidak boleh larut dalam air.
4. Pelarut harus bersifat inert, sehingga tidak bereaksi dengan komponen minyak.
5. Pelarut harus mempunyai titik didih yang seragam, dan jika diuapkan tidak

### 2.8.1. N- heksane

Prinsip ekstraksi adalah melarutkan minyak atsiri dalam bahan dengan pelarut organik yang mudah menguap. Proses ekstraksi biasanya dilakukan dalam wadah (ketel) yang disebut "extractor". Ekstraksi dengan pelarut organik umumnya digunakan untuk mengekstraksi minyak atsiri yang mudah rusak oleh pemanasan dengan uap dan air, terutama untuk mengekstrak minyak dari tumbuhan seperti bunga mawar, kemiri dan mikroalga. Pelarut yang biasanya digunakan dalam ekstraksi yaitu: petroleum eter, benzena, n-heksan dan alkohol (*Sofatul Monawaroh, 2010*).

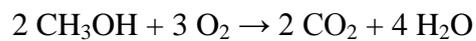
Heksana adalah sebuah senyawa hidrokarbon alkana dengan rumus kimia  $C_6H_{14}$ . Awalan heks- merujuk pada enam karbon atom yang terdapat pada heksana dan akhiran -ana berasal dari alkana, yang merujuk pada ikatan tunggal yang menghubungkan atom-atom karbon tersebut. Dalam keadaan standar senyawa ini merupakan cairan tak berwarna yang tidak larut dalam air (*Sofatul Monawaroh, 2010*).

Rumus molekul	: $C_6H_{14}$
Massa molar	: 86.18 g/mol
Tampilan	: cairan tak berwarna
Massa jenis	: 0.6548 g/mL
Titik leleh	: $-95\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 178 K, $-139\text{ }^{\circ}\text{F}$
Titik didih	: $69\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 342 K, $156\text{ }^{\circ}\text{F}$
Kelarutan dalam air	: 13 mg/L pada $20\text{ }^{\circ}\text{C}$
Kekentalan	: 0.294 cP
Dapat terbakar	
Titik picu nyala	: $-23.3\text{ }^{\circ}\text{C}$
Titik nyala otomatis	: $233.9\text{ }^{\circ}\text{C}$

### 2.8.2. Methanol

Metanol juga dikenal sebagai metil alkohol, wood alcohol atau spiritus, adalah senyawa kimia dengan rumus kimia  $CH_3OH$ . Metanol merupakan bentuk alkohol paling sederhana. Pada keadaan atmosfer, metanol berbentuk cairan yang ringan, mudah menguap, tidak berwarna, mudah terbakar, dan beracun dengan bau

yang khas (berbau lebih ringan daripada etanol). Metanol digunakan sebagai bahan pendingin anti beku, pelarut, bahan bakar dan sebagai bahan aditif bagi etanol industri. Metanol diproduksi secara alami oleh metabolisme anaerobik oleh bakteri. Hasil proses tersebut adalah uap metanol (dalam jumlah kecil) di udara. Setelah beberapa hari, uap metanol tersebut akan teroksidasi oleh oksigen dengan bantuan sinar matahari menjadi karbondioksida dan air. Reaksi kimia metanol yang terbakar di udara dan membentuk karbon dioksida dan air adalah sebagai berikut (Maharani Nurul Hikmah, 2010):



Api dari metanol biasanya tidak berwarna. Oleh karena itu, kita harus berhati-hati bila berhadapan dengan metanol yang terbakar untuk mencegah cedera akibat api yang tak terlihat. Karena sifatnya yang beracun, metanol sering digunakan sebagai bahan aditif bagi pembuatan alkohol untuk penggunaan industri. Penambahan racun ini akan menghindarkan industri dari pajak yang dapat dikenakan karena etanol merupakan bahan utama untuk minuman keras (minuman beralkohol). Metanol kadang juga disebut sebagai wood alcohol karena ia dahulu merupakan produk samping dari distilasi kayu. Saat ini metanol dihasilkan melalui proses multi tahap. Secara singkat, gas alam dan uap air dibakar dalam tungku untuk membentuk gas hidrogen dan karbon monoksida, kemudian, gas hidrogen dan karbon monoksida ini bereaksi dalam tekanan tinggi dengan bantuan katalis untuk menghasilkan metanol. Tahap pembentukannya adalah endotermik dan tahap sintesisnya adalah eksotermik (Maharani Nurul Hikmah, 2010).

#### 2.8.2.1. Sifat - Sifat Metanol

Sifat – sifat fisik dan kimia metanol ditunjukkan sebagai berikut (Perry, 1984) :

Massa molar : 32.04 g/mol

Wujud cairan tidak berwarna

Specific gravity : 0.7918

Titik leleh : -97 °C, -142.9 °F (176 K)

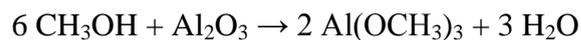
Titik didih : 64.7 °C, 148.4 °F (337.8 K)

Kelarutan dalam air sangat larut

Keasaman (pKa) : ~ 15.5

#### 2.8.2.2. Kegunaan Metanol

Metanol digunakan secara terbatas dalam mesin pembakaran dalam, dikarenakan metanol tidak mudah terbakar dibandingkan dengan bensin. Metanol campuran merupakan bahan bakar dalam model radio kontrol. Salah satu kelemahan metanol sebagai bahan bakar adalah sifat korosi terhadap beberapa logam, termasuk aluminium. Metanol, merupakan asam lemah, menyerang lapisan oksida yang biasanya melindungi aluminium dari korosi (Zuliyana, 2010):



Ketika diproduksi dari kayu atau bahan organik lainnya, metanol organik tersebut merupakan bahan bakar terbaru yang dapat menggantikan hidrokarbon. Namun mobil modern pun masih tidak bisa menggunakan BA100 (100% bioalkohol) sebagai bahan bakar tanpa modifikasi. Metanol juga digunakan sebagai solven dan sebagai antifreeze, dan fluida pencuci kaca depan mobil. Penggunaan metanol terbanyak adalah sebagai bahan pembuat bahan kimia lainnya. Sekitar 40% metanol diubah menjadi formaldehide, dan dari sana menjadi berbagai macam produk seperti plastik, plywood, cat, peledak, dan tekstil. Dalam beberapa pabrik pengolahan air limbah, sejumlah kecil metanol digunakan ke air limbah sebagai bahan makanan karbon untuk denitrifikasi bakteri, yang mengubah nitrat menjadi nitrogen. Bahan bakar direct- methanol unik karena suhunya yang rendah dan beroperasi pada tekanan atmosfer, ditambah lagi dengan penyimpanan dan penanganan yang mudah dan aman membuat methanol dapat digunakan dalam perlengkapan elektronik (Maharani Nurul Hikmah, 2010).







