

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Mikroalga

2.1.1 Pengertian Mikroalga

Mikroalga merupakan tumbuhan yang paling efisien dalam menangkap, memanfaatkan energy matahari, dan CO₂ untuk keperluan fotosintesis (Kimball, 1983 dalam Kasrina dkk, 2012). 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. Mikroalga juga memiliki kandungan protein yang sangat tinggi, sehingga mikroalga juga dikenal sebagai *single cell protein* (SCP). Dilihat dari sudut nutrisi mikroalga merupakan suatu sumber mikro nutrisi, vitamin, minyak dan elemen mikro untuk komunitas perairan. Mikroalga sebagian ada yang mencemari air dan dapat menurunkan kualitas air. Hal ini disebabkan karena mikroalga dapat menimbulkan rasa, bau yang tidak enak, menurunkan pH, menyebabkan warna, dan kekeruhan (Kasrina dkk, 2012).

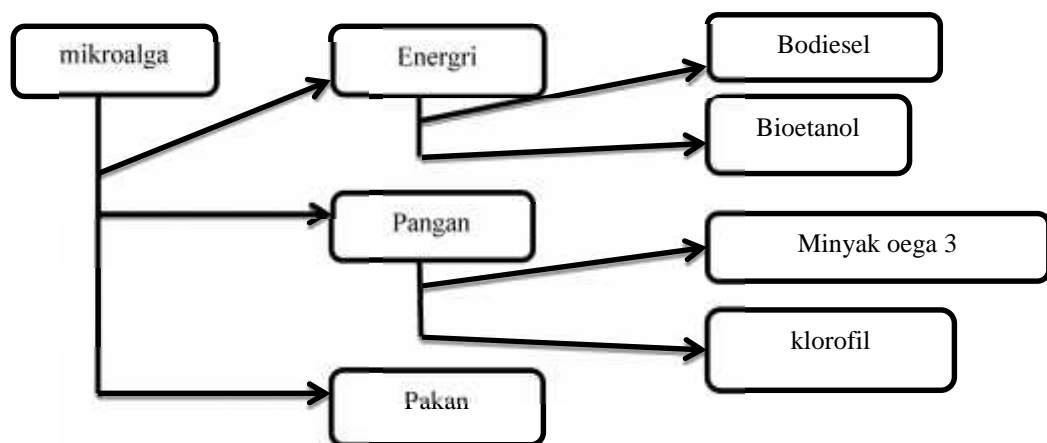
Lemak dalam mikroalga terdiri dari gliserol, asam lemak jenuh atau asam lemak tak jenuh. Komposisi lemak pada masing-masing mikroalga dipengaruhi oleh beberapa faktor, seperti perbedaan nutrisi, lingkungan dan fasa pertumbuhan. Beberapa jenis mikroalga berpotensi sebagai sumber minyak. Kandungan minyak mikroalga bervariasi tergantung jenis mikroalganya (Noer Abyor Handayani, Dessy Arianty, 2012), dapat dilihat pada Tabel 1.

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>Neochloropsis oleoabundans</i>	35-54
<i>Nitzchia sp</i>	45-47
<i>Phaeodactylum tricornutum</i>	20-30
<i>Schizochytrium sp.</i>	50-77

(Sumber :Noer Abyor Handayani, Dessy Arianty, 2012)

Mikroalga merupakan sumber biomasa yang mengandung komponen-komponen bermanfaat tinggi seperti protein, karbohidrat, asam lemak, dll. Jenis produk yang dihasilkan dari produksi biomasa mikroalga bervariasi, mulai dari produk pangan, pakan, hingga *fine chemical*, termasuk trigliserida yang dapat dikonversi menjadi biodiesel.



Sumber : Noer Abyor Handayani, Dessy Arianty, 2012

Gambar 1. Produk Turunan Mikroalga

Gambar 1. Menunjukkan beberapa produk turunan mikroalga. Proses produksi dari konversi biomasa mikroalga menjadi produk-produk di atas sebagian besar terjangkau secara ekonomi dan memiliki pangsa pasar produk yang terus berkembang. Selain itu, mikroalga merupakan sumber daya alam terbarukan yang tergolong biomasa dengan biodiversitas tinggi. Didasarkan pada

perkembangan bioteknologi saat ini dan biodiversitas mikroalga yang tinggi, mikroalga dapat dikembangkan menjadi bahan baku berbagai produk baru yang dapat diaplikasikan di berbagai bidang termasuk industri pangan, energi dan farmasi (Noer Abyor Handayani, Dessy Arianty, 2012).

2.1.2 Klasifikasi Mikroalga

Mikroalga adalah mikroorganisme, fotosintetik dengan morfologi sel yang bervariasi, baik uni-selular maupun multiselular (membentuk koloni kecil). Sebagian besar alga tumbuh secara fototrofik, meskipun tidak sedikit jenis yang mampu tumbuh heterotrofik. Mikroalga dapat diklasifikasikan pada beberapa filum diantaranya (Mety Mirojiah, 2013) :

1. *Cyanobacteria* (algabiruhijau)

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 chlorophyll *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 pakan maupun sebagai organisme pengganggu.

2. *Chlorophyta* (algahijau)

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 sebagian besar alga. Mereka memiliki kloroplast, DNA – nya berada dalam sebuah nukleus, dan beberapa selulosa, meskipun ada beberapa yang tidak mempunyai dinding sel. Mereka jenisnya memiliki flagella. Dinding sel alga hijau sebagian besar berupa mempunyai klorophyll *a* dan beberapa karotenoid, dan biasanya mereka berwarna hijau rumput. Pada saat kondisi budidaya menjadi padat dan cahaya terbatas, sel

akan memproduksi lebih banyak klorofil dan menjadi hijau gelap. Kebanyakan alga hijau menyimpan zat tepung sebagai cadangan makanan meskipun ada diantaranya menyimpan minyak atau lemak. Pada umumnya *unicell* merupakan sumber makanan dalam budidaya dan filamen-filamennya merupakan organisme pengganggu. Jenis-jenis alga hijau adalah :

a. *Tetraselmis*

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*

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 di dekat 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*

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 di dalam sel induk.

d. *Scenedesmus*

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 ber sel 4 setiap bereproduksi. Seringnya bersifat sebagai pengganggu. Organisme ini tidak umum dibudidayakan sebagai sumber pakan.

e. *Ankistrodesmus*

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 dikultursebagai pakan.

f. *Selenastrum*

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.

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.

2.1.3 *Chlorella Vulgaris*

Tumbuhan jenis ini biasanya ditemukan pada tempat-tempat yang lembab atau benda-benda yang sering terkena air dan banyak hidup pada lingkungan berair di permukaan bumi. Salah satu jenis mikroalga yang mudah didapatkan dan

dikembangkan di Indonesia adalah *Chlorella*. Menurut Vashista(1979), *Chlorella* termasuk dalam filum *Chlorophyta*, kelas *Chlorophyceae*, Ordo *Chlorococcales*, Famili *Chlorellaceae*, Genus *Chlorella*, dan Spesies *Chlorella sp* (Eka wiguna,2009).

Chlorella sp adalah mikroalga uniselular yang berwarna hijau dan berukuran mikroskopis, diameter selnya berukuran 3-8 mikrometer, berbentuk bulat seperti bola dan bulat telur, tidak mempunyai flagella sehingga tidak dapat bergerak aktif, dinding selnya terdiri dari selulosa dan pectin, tiap-tiap selnya terdapat satu buah inti sel dan satu kloroplast. *Chlorella Vulgaris* merupakan alga yang kosmopolit, terdapat di air paya, air laut dan air tawar (Eka wiguna, 2009). Bentuk sel dan serbuk *Chlorella Vulgaris* dapat dilihat pada Gambar 2.



Gambar 2. Bentuk Sel *chlorella vulgaris* dan serbuknya

Sumber : Jurnal alam terbarukan , Catur Rini Widyastuti dan Ayu Candra Dewi, 2014

2.2 Minyak dan Lemak

Minyak dan lemak merupakan salah satu kelompok yang termasuk golongan lipida. Sifat khas dan mencirikan golongan lipida (termasuk minyak dan lemak) adalah daya larutnya dalam pelarut organik (misalnya eter, benzene, kloroform) atau sebaliknya, yaitu ketidak larutannya dalam air. Kelompok-kelompok lipida dapat dibedakan berdasarkan struktur kimia tertentu. Kelompok-kelompok lipida tersebut adalah

1. Kelompok trigliserida (lemak, minyak dan asam lemak)
2. Kelompok turunan asam lemak (lilin, aldehid asam lemak dan lain-lain)
3. Fosfolipid dan serebrosida (termasuk glikolipid)
4. Sterol-sterol dan steroida
5. Karotenoida

Lemak dan minyak atau secara kimia adalah trigliserida merupakan bagian terbesar kelompok lipida. Secara umum, lemak diartikan sebagai trigliserida yang dalam kondisi suhu ruang berbeda dalam keadaan padat. Sedangkan minyak adalah trigliserida yang dalam suhu ruang berbentuk cair.

Lemak merupakan bahan padat pada suhu kamar, disebabkan kandungan asam lemak jenuh tinggi secara kimia tidak mengandung ikatan rangkap, sehingga mempunyai titik lebur yang lebih tinggi. Contoh asam lemak jenuh yang banyak terdapat di alam adalah asam palmitat dan asam stearat.

Minyak nabati pada umumnya merupakan sumber asam lemak tidak jenuh, sebagian besar minyak nabati berbentuk cair karena mengandung sejumlah asam lemak tidak jenuh dan telah dimanfaatkan secara luas. Minyak nabati seperti halnya lemak dari hewani telah lama dikenal bukan sekedar hanya sebagai minyak yang dapat dimakan (*edible oil*) akan tetapi juga sebagai bahan baku *oleochemical* seperti pembuatan sabun, detergen dan sebagainya selain itu merupakan bahan utama pembuatan margarine.

Tabel 2. Kandungan asam lemak dalam beberapa spesies mikroalga

Nama senyawa	<i>Scenedesmus</i> <i>sp.</i>	<i>Chlorella sp.</i>	<i>Nannochloropsis sp.</i>	<i>Spirulina sp.</i>
Asam Kapriat	0,07	-	0,30	0,07
Asam Laurat	0,22	0,02	0,99	3,08
Asam Mysristat	0,34	-	7,06	2
Asam Strearat	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 Palmitolinoleat	-	-	-	-
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 : Destya Nilawati, 2012

Semua jenis mikroalga memiliki komposisi kimia sel yang terdiri dari protein, karbohidrat, lemak (*fatty acids*) dan *nucleic acids*. Presentase keempat

komponen tersebut bervariasi tergantung jenis alga. Ada jenis alga yang memiliki *fatty acids* lebih dari 40%. Dari komponen *fatty acids* inilah yang akan diekstraksi dan diubah menjadi biodiesel. Berikut dapat dilihat pada Tabel 2 Komposisi Kimia Sel Pada Beberapa Jenis Alga.

Total kandungan minyak dan lemak dari mikroalga berkisar antara 1% sampai 70% dari berat kering. Kandungan lipid dalam mikroalga biasanya dalam bentuk gliserol dan asam lemak dengan panjang rantai C14 sampai C22. Mereka biasanya jenuh atau tidak jenuh. Beberapa spesies mikroalga hijau-biru khususnya spesies berfilamen, cenderung memiliki konsentrasi asam lemak jenis PUFA (*Polysaturated fatty acid*) yang tinggi (25% sampai 60%).

Mikroalga eukariotik memiliki keunggulan dalam kandungan lipid jenis MFA (*monosaturated fatty acid*) dan SFA (*saturated fatty acid*). Trigliserida merupakan salah satu jenis yang paling umum terkandung dalam lemak mikroalga dan bisa mencapai 80% dari total fraksi lipid. Disamping trigliserida, kandungan lipid utama lainnya adalah *sulphoquinovosyl digliserida*, *monogalaktosil digliserida* (MGDG), *digalaktosil digliserida* (DGCG), *lestin*, *fosfatidil gliserol*, dan *fosfatidil inositol*.

Terdapat beberapa variasi jenis lipid yang ditemukan dalam beberapa jenis mikroalga. Sebagai contoh pada mikroalga hijau, seperti pada tumbuhan tingkat tinggi, asam linolenat sangat umum teridentifikasi, tetapi dalam *Bacillariophyceae*, asam linolenat hanyalah elemen pelengkap atau minor. Kelas *Bacillariophyceae* mengandung asam lemak palmitat, heksedekenoat dan C20-asam pelienoat. Mikroalga merah *Porphyridium cruentum* dan *Paerugineum* memiliki tingkat asam lemak arahidoneat lebih tinggi seperti asam palmita, oleat, dan linoleat. *Chrysopyta* memiliki kandungan asam lemak 22:6 dan 22:4 yang relative tinggi dan *Dinophyta* memiliki kandungan asam lemak UFA seperti 18:4, 20:0 dan 22:6 serta asam lemak jenis 16:0 UFA. Lipid tidak tersaponifikasi yang utama dalam *Chlorophyceae* dan *Chrysophyceae* adalah n-heptadekana dengan sterol yang menjadi sangat sering ditemui dalam mikroalga hijau. Lemak mikroalga pada umumnya terdiri dari asam lemak jenuh seperti linoleat, *eicosapentaenoic acid* (EPA) dan *docosahexaenoic acid* (DHA) (Skjak-Braek,

1992). Mikroalga mengandung lemak dalam jumlah yang besar terutama asam *arachidonat* (AA, 20) (yang mencapai 36% dari total asam lemak) dan sejumlah asam *eikosapentaenoat* (EPA, 20) (Fuentes, et al, 2000). Selain itu, lemak mikroalga juga kaya akan asam lemak poli tidak jenuh (PUFA) dengan 4 atau lebih ikatan rangkap. Sebagai contoh, yang sering dijumpai yaitu *eicosapentaenoic acid* (EPA, C20:5) dan *docosahexaenoic acid* (DHA, C22:6) (Chisti, 2007).

Sebagai bahan baku biodiesel lipid alga harus memenuhi spesifikasi yang telah ditentukan oleh suatu negara untuk dapat digunakan sebagai bahan bakar. Berikut karakteristik dari beberapa sampel lipid alga.

Tabel 3. Presentase dan sifat fisik kimia minyak alga

Sampel	Presentase minyak (w/w)	pH	Berat jenis (g/cm ³)	Viskositas pada 40°C (mm ² /sec)
<i>Tolypothrix</i>	12,78	7	0,857	4,1
<i>Pithophora</i>	10,37	7	0,873	4,2
<i>Spirogyra</i>	14,82	7	0,884	4,4
<i>Hydrodictyon</i>	13,58	6	0,898	3,9
<i>Rhizoclonium</i>	11,64	7	0,889	4,3
<i>Cladophora</i>	11,76	6	0,892	3,8

Sumber : Kawaroe et al., 2010

Tabel 3 menunjukkan bahwa jumlah lipid sebesar 10-15% untuk semua sampel alga. Alga hijau *Spirogyra* menunjukkan jumlah lipid maksimum sebesar 14,82%. Berat jenis semua lipid alga sesuai dengan rentang jenis dari biofuel yang diberikan oleh EN 14214 dan ISO 15607 (0,86-0,90 g/cm), hanya sampel lipid *Tolypothrix* yang menunjukkan nilai yang lebih sedikit yaitu 0,857 g/cm³. Rentang viskositas yang diberikan oleh EN 14214 dan ISO 15607 adalah 3,5-5,0 mm²/sec, untuk semua sampel sesuai dengan standar tersebut.

2.3 Biodiesel

2.3.1 Sejarah Biodiesel

Transesterifikasi minyak nabati pertama kali dilakukan pada tahun 1853 oleh dua 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 dari minyak kacang tanah. Dia mengira bahwa penggunaan bahan bakar biomassa memang masa depan bagi mesin ciptaanya. 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 daripada biodiesel.

Biodiesel (*fatty acid methyl esthers*) adalah clear burner diesel replacement fuel yang terbuat dari bahan – bahan alami dari sumber terbarukan seperti minyak makan dan lemak hewan. Seperti halnya solar dan minyak bumi, biodiesel dapat digunakan untyk bahan bakar mesin diesel. Campurannya antara 20% biodiesel dengan minyak bumi dapat digunakan untuk hampir semua mesin diesel baik transportasi maupun industri dan cocok dengan alat penyimpanan dan distribusi solar minyak bumi. Campuran lebih tinggi lagi kadarnya, sampai biodiesel murni (100% biodiesel atau B100) dapat digunakan untuk banyak mesin diesel buatan mulai tahun 1994 dengan sedikit modifikasi.

Penggunaan biodiesel pada mesin diesel dapat mengurangi emisi hidrokarbon tak terbakar, karbonmonoksida (CO), sulfat, hidrokarbon polisiklis, aromatik, nitrat hidrokarbon polisiklis aromatik dan partikel partikel padatan reduksi ini akan semakin tinggi dengan persentase biodiesel yang semakin tinggi. Reduksi terbaik adalah penggunaan biodiesel murni atau B100. Penggunaan biodiesel akan menurunkan fraksi karbon dari partikel padatan karena dalam biodiesel telah terdapat atom oksigen yang mendukung terjadinya oksidasi sempurna karbon monoksida (CO) menjadi karbon dioksida (CO₂). Penggunaan biodiesel juga menurunkan fraksi sulfat karena biodiesel hanya mengandung sulfat lebih sedikit kurang dari 24 ppm.

Biodiesel dapat dibuat dari destilat asam lemak minyak 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 sawit. Sebagian lainnya hanya menggunakan minyak nabati. Pemakaian minyak nabati yang diperkirakan akan semakin banyak adalah minyak kedelai, minyak kacang dan minyak sawit.

Campuran biodiesel dengan minyak biodiesel dapat memperbaiki angka setana, sifat pelumasan dan emisi gas buang yang dihasilkan oleh minyak diesel yang sama tanpa membutuhkan modifikasi pada mesin diesel dan mempunyai titik nyala (flash point) yang lebih tinggi. Keuntungan dari penggunaan biodiesel sebagai bahan bakar adalah sifatnya yang dapat diuraikan secara biologis (biodegradable), tidak beracun (non toxic) dan tidak mengandung emisi gas buang yang berbahaya bagi kesehatan.

Produksi biodiesel (metil ester) harus memenuhi persyaratan atau spesifikasi yang sudah ditetapkan oleh suatu negara untuk dapat dipakai sebagai bahan bakar standard ASTM 6751-02, dan Eropa berdasarkan EDIN 51606 dan juga Indonesia mempunyai Standar nasional Indonesia (SNI). Spesifikasi yang sudah ditetapkan berdasarkan standar tersebut dan disajikan pada tabel 2. (Surendro, 2010) untuk menjamin konsistensi kualitas biodiesel untuk memenuhi spesifikasi tergantung pada kondisi proses pengolahan dan pemurnian produk setelah produksi.

2.3.2 Pengertian Biodiesel

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. Reaksi yang terjadi pada proses pembuatan Biodiesel (Anonim, 2012).

Karena bahan baku biodiesel berasal dari minyak tumbuhan atau lemak hewan, biodiesel digolongkan sebagai bahan bakar yang dapat diperbarui (Knothe, 2005). Komponen karbon dalam minyak atau lemak berasal dari karbon dioksida diudara, sehingga biodiesel dianggap tidak menyumbang pemanasan

global sebanyak bahan bakar fosil. Mesin diese yang beroperasi dengan menggunakan biodiesel menghasilkan emisi karbon monoksida, hidrokarbon yang tidak terbakar, partikulat, dan udara beracun yang lebih rendah dibandingkan dengan mesin diesel yang menggunakan bahan bakar petroleum (Gerpen, 2004 dalam Wulandari Dharsono,2010).

Biodiesel penting dikembangkan antara lain karena (Wulandari Dharsono,2010) :

1. Menyediakan pasar bagi kelebihan produksi minyak tumbuhan dan lemak hewan
2. Untuk mengurangi ketergantungan pada bahan bakar fosil.
3. Biodiesel dapat diperbarui dan siklus karbonnya yang tertutup tidak menyebabkan pemanasan global (Dunn 2005). Analisa siklus kehidupan memperlihatkan bahwa emisi CO₂ secara keseluruhan berkurang sebesar 78% dibandingkan dengan mesin diesel yang menggunakan bahan bakar petroleum.
4. Emisi yang keluar dari karbon monoksida, hidrokarbon yang tidak terbakar dan partikulat dari biodiesel lebih rendah dibandingkan bahan bakar petroleum untuk diesel.
5. Bila ditambahkan kebahan bakar diesel biasa dengan jumlah sekitar 1-2%, biodiesel ini dapat mengubah bahan bakar dengan kemampuan pelumas yang rendah, seperti *modern ultra low sulfur diesel fuel*, menjadi bahan bakar yang dapat diterima umum.

Dibandingkan dengan solar, biodiesel memiliki kelebihan diantaranya (Hambali, 2007) :

1. Bahan bakar ramah lingkungan karena menghasilkan emisi yang jauh lebih baik (*free sulphur, smoke number* rendah)
2. *Cetane number* lebih tinggi sehingga efisiensi pembakaran lebih baik dibandingkan dengan minyak kasar
3. Memiliki sifat pelumasan terhadap piston mesin
4. Dapat terurai (*biodegradable*)
5. Merupakan *renewable energy* terbuat dari bahan alam yang dapat

diperbaharui

6. Meningkatkan independensi suplai bahan bakar karena dapat diproduksi secara lokal

Menurut Syah (2006), karakteristik emisi pembakaran biodiesel dibandingkan dengan solar adalah sebagai berikut :

1. Emisi karbon dioksida (CO₂) netto berkurang 100%
2. Emisi sulfur dioksida berkurang 100%
3. Emisi debu berkurang 40-60%
4. Emisi karbon monoksida (CO) berkurang 10-50%
5. Emisi hidrokarbon berkurang 10-50%
6. Hidrokarbon aromatik polisiklik (PAH = *polycyclic aromatic hydrocarbon*) berkurang, terutama PAH beracun seperti : phenanthren berkurang 98%, benzofloroanthen berkurang 56%, benzapyren berkurang 71%, serta aldehida dan senyawa aromatik berkurang 13% .

2.3.3 Karakteristik Biodiesel

Bilangan setana yang baik dari minyak diesel lebih besar 30 dengan volatilitas tidak teralu tinggi supaya pembakaran yang terjadi didalamnya lebih sempurna. Minyak diesel dikehendaki memiliki kekentalan yang relative rendah agar mudah mengalir melalui pompa injeksi. Untuk keselamatan selama penanganan dan penyimpanan, titik nyala harus cukup tinggi agar terhindar dari bahaya kebakaran pada suhu kamar.

Beberapa karakteristik dari biodiesel adalah sebagai berikut :

1. Kandungan sulfur kurang dari 15 ppm
2. Bebas aromatik
3. Angka cetana yang tinggi (lebih dari 50)
4. Bisa terdegradasi secara alami
5. Tidak bersifat karsinogen
6. Flash point yang tinggi (lebih dari 127°C)
7. Nilai kalor max. 8% lebih rendah dari solar (*calorific Value* solar : 10803 cal/gr)
8. Diperlukan pemanasan tangki penyimpanan biodiesel pada musim dingin.

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

1. Angka Setana

Untuk bahan bakar motor diesel digunakan acuan angka setana, yaitu dengan bahan referensi *normal cetana* ($C_{16}H_{34}$) yang tidak memiliki keterlambatan menyala dan aromatisasi metil naftalene ($C_{10}H_7CH_3$) yang keterlambatannya besar sekali. Angka setana dari biodiesel minimal sebesar 51 sedangkan standar dari solar sebesar 48. Pada mesin diesel udara dimampatkan sampai tekanan 30 sampai 40 kg/cm^2 , akibat pembakaran maka tekanan yang ada didalam ruang pembakaran mencapai 60 sampai 65 kg/cm^2 . Disini tidak diharapkan terjadi keterlambatan nyala agar kenaikan tekanan tidak terlalu tinggi. Karena kenaikan tekanan dapat mengakibatkan denotasi hambatan lain yaitu terjadi proses pembakaran yang tidak sempurna sehingga terbentuk jelaga.

2. *Kinematic Viscosity*

Standar *kinematic viscosity* dari biodiesel adalah sebesar 2,3 cSt sampai 6 cSt. Jika harga *kinematic viscosity* terlalu tinggi maka akan besar kerugian gesekan di dalam pipa, kerja pompa akan berat, penyaringan sulit dilakukan dan kemungkinan kotoran yang terendap tinggi serta sulit melakukan pengkabutan bahan bakar. Sebaliknya jika *kinematic viscosity* terlalu rendah berakibat pada pelumas yang tipis, jika dibiarkan terus menerus akan mengakibatkan keausan.

3. *Specific Gravity*

Specific Gravity dari biodiesel masih masuk dalam kisaran solar yaitu antara 0,82 sampai 0,95. Dari penentuan *specific gravity* pada 60°F dapat ditentukan juga °API.

4. Nilai Kalor

Standar minimal kalori yang harus dihasilkan biodiesel adalah 17,65 Btu/lb. Sebagai bahan bakar biodiesel harus memenuhi persyaratan yang ditetapkan oleh SNI. Persyaratan mutu biodiesel di Indonesia sudah dibakukan dalam SNI-04-7182-2006, yang telah disahkan dan diterbitkan oleh Badan

Standarisasi Nasional (BSN) tanggal 22 Februari 2006. Tabel 5 menyajikan persyaratan kualitas biodiesel yang diinginkan.

Tabel 5. Syarat mutu biodiesel berdasarkan SNI-04-7182-2006 yang ditetapkan oleh BSN (2006)

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

Sumber: Panitia Teknis Perumus Rancangan SNI Bidang Biodiesel, 2005

2.3.4 Syarat Baku Mutu Biodiesel

Minyak diesel diharapkan memiliki kekentalan yang relatif rendah, agar mudah mengalir melalui pipa injeksi. Untuk keselamatan selama penanganan dan penyimpanan, titik nyala harus cukup tinggi agar terhindar dari bahaya kebakaran pada suhu kamar. Kadar belerang dapat menyebabkan terjadinya keausan pada dinding silinder. Jumlah endapan karbon pada bahan bakar diesel dapat diukur melalui metode *Conradson* atau *Ramsbottom*, untuk memperkirakan kecenderungan timbulnya endapan karbon pada *nozzle* dan ruang bakar. Abu kemungkinan berasal dari produk mineral dan logam sabun yang tidak dapat larut, dan jika tertinggal dalam dinding dan permukaan mesin dapat menyebabkan kerusakan *nozzle* dan menambah deposit dalam ruang bakar (Haryanto, 2002).

Suatu teknik pembuatan biodiesel hanya akan berguna apabila produk yang dihasilkan sesuai dengan spesifikasi (syarat mutu) yang telah ditetapkan dan berlaku di daerah pemasaran biodiesel tersebut. Standar mutu biodiesel disusun dengan memperhatikan standar sejenis yang sudah berlaku diluar negeri, seperti ASTM D6751 di Amerika Serikat dan EN 14241:2002 (E) untuk negara Uni Eropa, di mana di wilayah-wilayah tersebut pemakaian biodiesel sudah meluas dan mencapai tahap komersialisasi. Pada Tabel 4 disajikan syarat mutu biodiesel berdasarkan standar Amerika dan Uni Eropa.

Tabel 4. Syarat mutu biodiesel berdasarkan standar Amerika dan Eropa

Kategori	Amerika	Uni Eropa	Australia
Massa jenis pada 40°C (gr/ml)	Maks 0,88	0,86-0,90	0,86-0,89
Viskositas kinematik pada 40°C (mm ² /s)	1,9-6,0	3,5-5,0	3,5-5,0
Angka setana	Min 47	Min 51	Min 51
Titik nyala (°C)	Min 130	Min 120	Min 120
Titik kabut	-	-	-
Residu karbon			
- Dalam contoh asli	Maks 0,050	Maks 0,30	Maks 0,05
- Dalam 10% ampas destilasi	-	-	-
Air dan sedimen (%v)	Maks 0,050	Maks 500	Maks 0,05

Sumber: Knothe, G., et.al, 2004

Tabel 6. Metode uji mutu biodiesel

Parameter	Metode Uji
Massa jenis pada 40°C	ASTM D 1298
Viskositas kinematik pada 40°C	ASTM D 445
Angka setana / indeks setana	ASTM D 613/AOCS
Titik nyala	ASTM D 93
Titik kabut	ASTM 2500
korosi lempeng tembaga	ASTM D 130
Residu karbon (mikro)	
- Dalam contoh asli	ASTM D 4530
- Dalam 10% ampas destilasi	
Air dan sedimen	ASTM D 2709 atau ASTM D 1796
Angka asam	AOCS Cd 3d-63 atau ASTM D 664

Sumber : Panitia Teknis Perumusan Standar Nasional Indonesia

2.3.5 Keuntungan Biodiesel

Biodiesel memiliki tingkat polusi yang lebih rendah daripada 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 CO₂ secara keseluruhan berkurang sebesar 78% dibandingkan dengan mesin diesel yang menggunakan bahan bakar petroleum.

Beberapa manfaat biodiesel diantaranya adalah sebagai berikut :

- a. Mengurangi emisi dari mesin
- b. Mempunyai rasio keseimbangan energy yang baik (Min. 1-2,5)
- c. 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.
- d. Bahan bakar alternative pengganti minyak bumi
- e. Produk yang dihasilkan tidak mencemari lingkungan
- f. Jika 0,4-5% dicampur dengan bahan bakar diesel minyak bumi otomatis akan

meningkatkan daya lumas bahan bakar

- g. Titik nyala tinggi 100-180°C (Meletup tidak spontan atau menyala dalam keadaan normal).

2.4 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.

Menurut FX.Agung Nugroho dkk, selain trigliserida, minyak nabati biasanya mengandung sekitar 5-8% asam lemak bebas (free fatty acid). Asam lemak bebas yang terkandung dalam minyak nabati dapat mengikat ion natrium, sehingga dapat menurunkan keaktifan natrium hidroksida sebagai katalis reaksi transesterifikasi. Oleh karena itu, untuk menghindari terjadinya deaktivasi katalis pada proses pembuatan alkil ester asam lemak, asam lemak bebas yang terkandung dalam minyak nabati harus terlebih dahulu disingkirkan (Susila Arita, 2008).

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. Transterifikasi dengan katalis basa (sebagian besar menggunakan kalium hidroksida) untuk bahan bakurefined oil atau minyak nabati dengan kandungan FFA rendah.
2. Esterifikasi dengan katalis asam (umumnya menggunakan asam sulfat) untuk minyak nabati dengan kandungan FFA tinggi.

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

2.4.1 Ekstraksi

Ekstraksi adalah jenis pemisahan satu atau beberapa bahan dari suatu padatan atau cairan. Proses ekstraksi bermula dari penggumpalan ekstrak dengan pelarut kemudian terjadi kontak antara bahan dan pelarut sehingga pada bidang datar antarmuka bahan ekstraksi dan pelarut terjadi pengendapan massa dengan cara difusi. Bahan ekstraksi yang telah tercampur dengan pelarut yang telah menembus kapiler-kapiler dalam suatu bahan padat dan melarutkan ekstrak larutan dengan konsentrasi lebih tinggi dibagian dalam bahan ekstraksi dan terjadi difusi yang memacu keseimbangan konsentrasi larutan dengan larutan diluar baham.

Ekstraksi minyak nabati mikroalga dilakukan 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. (Balai riset kelautan dan perikanan ,2013).

Ekstraksi dengan pelarut dapat dilakukan dengan cara dingin dan cara panas. Jenis-jenis ekstraksi tersebut sebagai berikut:

1. Cara Dingin
 - a. Maserasi, adalah ekstraksi menggunakan pelarut dengan beberapa kali pengadukan pada suhu kamar. Secara teknologi termasuk ekstraksi dengan prinsip metoda pencapaian konsentrasi pada keseimbangan. Maserasi kinetic berarti dilakukan pengadukan kontinyu. Remaserasi berarti dilakukan pengulangan penambahan pelarut setelah dilakukan ekstraksi maserat pertama dan seterusnya.
 - b. Perkolasi, adalah ekstraksi pelarut yang selalu baru sampai sempurna yang umumnya pada suhu ruang. Prosesnya didahului dengan pengembangan bahan, tahap maserasi antara, tahap perkolasi sebenarnya (penampungan ekstrak) secara terus menerus sampai diperoleh ekstrak yang jumlahnya 1-5 kali bahan.

2. Cara Panas

- a. Reflux adalah ekstraksi pelarut pada temperature didihnya selama waktu tertentu dan jumlah pelarut terbatas yang relatif konstan dengan adanya pendingin balik.
- b. Soklet, adalah ekstraksi menggunakan pelarut yang selalu baru menggunakan alat khusus sehingga terjadi ekstraksi kontinyu dengan jumlah pelarut relative konstan dengan adanya pendingin balik.
- c. Digesi, adalah maserasi kinetik pada temperature lebih tinggi dari temperatur kamar sekitar 40-50°C
- d. Destilasi uap, adalah ekstraksi zat kandungan menguap dari bahan dengan uap air berdasarkan peristiwa tekanan parsial zat kandungan menguap dengan fase uap air dari ketel secara kontinyu sampai sempurna dan diakhiri dengan kondensasi fase uap campuran menjadi destilat air bersama kandungan yang memisah sempurna atau sebagian.
- e. Infuse, adalah ekstraksi pelarut air pada temperature penangas air 96-98°C selama 15-20 menit.

Faktor-faktor yang mempengaruhi proses ekstraksi adalah sebagai berikut :

1. Suhu Operasi

Semakin tinggi suhu, laju pelarutan zat terlarut oleh pelarut semakin tinggi dan laju difusi pelarut kedalam serta ke luar padatan, semakin tinggipula. Suhu operasi proses ekstraksi kebanyakan dibawah temperature 100°C.

2. Waktu Ekstraksi

Lamanya waktu ekstrksi mempengaruhi volume ekstrak yang diperoleh. Semakin lama waktu ekstraksi semakin lama juga waku kontak antara pelarut dengan bahan baku, sebagai padatan sehingga semakin banyak zat terlarut yang terkandung didalam padatan yang terlarut didalam pelarut.

3. Ukuran, bentuk dan kondisi partikel padatan

Semakinkecil ukuran partikel berarti permukaan luas kontak antara parikel dan pelarut semakin besar, sehigga waktu ekstraski akan semakin cepat.

4. Jenis pelarut

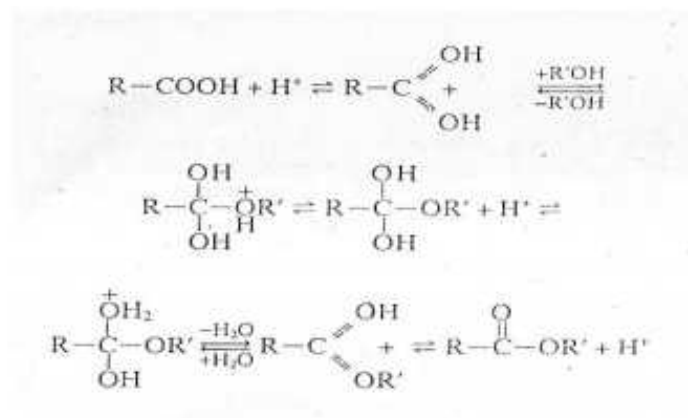
Pada proses ekstraksi, banyak pilihan pelarut yang digunakan. Beberapa hal

yang harus dipertimbangkan dalam pemilihan pelarut adalah sebagai berikut : selektivitas, kelarutan, kerapatan, aktivitas kimia pelarut, aktivitas kimia pelarut, titik didih, viskositas pelarut dan rasio pelarut.

2.4.2 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 $-\text{CO}_2\text{R}$ dengan R dapat berupa alki maupun aril. Esterifikasi dikatalisis asam dan bersifat dapat balik (Susila Arita, 2008).

Reaksi esterifikasi mengkonversi asam lemak bebas yang terkandung didalam trigliserida menjadi metil ester. Namun, membentuk campuran metil ester dan trigliserida. Reaksi esterifikasi berkatalis asam berjalan lebih lambat, namun metode ini lebih sesuai untuk minyak atau lemak yang memiliki kandungan asam lemak bebas relatif tinggi (Susila Arita, 2008). Mekanisme reaksi esterifikasi dengan katalis asam adalah :



Gambar 3. Mekanisme reaksi esterifikasi dengan katalis asam

Sumber : wulandari darsono2010

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 dan reaksi terjadi sempurna.

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.

2.4.3 Transesterifikasi

Transesterifikasi adalah reaksi ester untuk menghasilkan ester baru yang mengalami penukaran posisi asam lemak (Swern, 1982). Transesterifikasi dapat menghasilkan biodiesel yang lebih baik dari proses mikroemulifikasi, pencampuran dengan petrodiesel atau pirolisis (Ariza BTS, 2007).

Reaksi transesterifikasi untuk memproduksi biodiesel tidak lain adalah reaksi alkoholisis, reaksi ini hampir sama dengan reaksi hidrolisis tetapi menggunakan alkohol. Reaksi ini bersifat reversible dan menghasilkan alkil ester dan gliserol. Alkoholisis berlebih digunakan untuk memicu reaksi pembentukan produk (Khan, 2002 dalam Ariza BTS, 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):

1. Menambahkan metanol berlebih ke dalam reaksi
2. Memisahkan gliserol
3. Menurunkan temperatur reaksi (transesterifikasi merupakan reaksi eksoterm).

Menurut Swern (1982), jumlah alcohol yang dianjurkan sekitar 1,6 kali jumlah yang dibutuhkan secara teoritis. Jumlah alcohol 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: 1 adalah optimal (Ariza BTS, 2007). 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):

1. Pengaruh air dan asam lemak bebas

Minyak nabati yang akan ditransesterifikasi harus memiliki angka asam yang lebih kecil dari 1. Banyak peneliti yang menyarankan agar kandungan asam lemak bebas lebih kecil dari 0.5% (<0.5%). Selain itu, semua bahan yang akan digunakan harus bebas dari air. Karena air akan bereaksi dengan katalis, sehingga jumlah katalis menjadi berkurang. Katalis harus terhindar dari kontak dengan udara agar tidak mengalami reaksi dengan uap air dan karbon dioksida.

2. Pengaruh perbandingan molar alkohol dengan bahan mentah

Secara stoikiometri, jumlah alkohol yang dibutuhkan untuk reaksi adalah 3 mol untuk setiap 1 mol trigliserida untuk memperoleh 3 mol alkil ester dan 1 mol gliserol. Perbandingan alkohol dengan minyak nabati 4,8:1 dapat menghasilkan konversi 98% (Bradshaw and Meuly, 1944). Secara umum ditunjukkan bahwa semakin banyak jumlah alkohol yang digunakan, maka konversi yang diperoleh juga akan semakin bertambah. Pada rasio molar 6:1,

setelah 1 jam konversi yang dihasilkan adalah 98-99%, sedangkan pada 3:1 adalah 74-89%. Nilai perbandingan yang terbaik adalah 6:1 karena dapat memberikan konversi yang maksimum.

3. Pengaruh jenis alkohol

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

4. 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 (NaOCH₃), dan kalium metoksida (KOCH₃).

Katalis sejati bagi reaksi sebenarnya adalah ion metilat (metoksida). Reaksi transesterifikasi akan menghasilkan konversi yang maksimum dengan jumlah katalis 0,5-2% -b minyak nabati.

2.5 Katalis

Katalis merupakan zat yang dapat mempercepat reaksi tanoa ikut terkonsumsi oleh keseluruhan reaksi. Pada dasarnya, katalis justru harus ikut bereaksi dengan reaktan untuk membentuk suatu zat antara yang aktif. Zat antara ini kemudian bereaksi dengan molekul reaktan yang lain menghasilkan produk. Pada akhirnya, produk kemudian terlepas dari permukaan.

Syarat berlangsungnya suatu reaksi ialah (Susila Arita, 2008) :

- terjadi kontak (tumbukan) dengan orientasi yang tepat, dan
- disertai dengan energi yang cukup (melebihi energi aktivasi reaksi).

Adanya katalis, kedua syarat diatas dapat terakomodasi dengan baik. Katalis dapat mengantarkan reaktan melalui jalan baru yang lebih mudah untuk berubah menjadi produk. Jalan baru yang dimaksud yaitu jalan dengan energi aktivasi yang lebih rendah. Keberadaan katalis juga dapat meningkatkan jumlah tumbukan dengan orientasi yang tepat. Hal ini disebabkan molekul-molekul reaktan akan teradsorpsi pada permukaan aktif katalis sehingga kemungkinan terjadinya tumbukan antara molekul-molekul reaktan akan semakin besar. Selain

itu, ketepatan orientasi tumbukan pun akan semakin meningkat. Katalis memiliki sifat tertentu, yang pertama ialah katalis tidak mengubah kesetimbangan dan katalis hanya berpengaruh pada sifat kinetik seperti mekanisme reaksi. Oleh karena itu, sebaik apapun katalis yang digunakan, konversi yang dihasilkan tidak akan melebihi konversi kesetimbangan (Susila Arita, 2008).

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 :

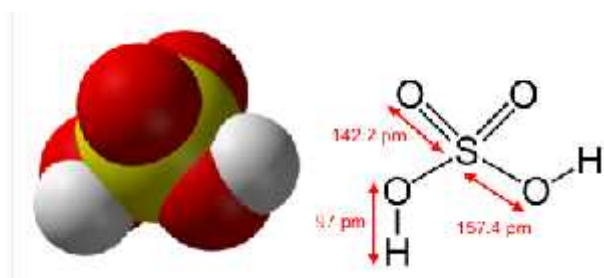
1. Katalis tidak berubah selama reaksi. Ada kemungkinan katalis ikut dalam reaksi tetapi setelah reaksi berakhir katalis tersebut diperoleh kembali (kembali seperti semula).
2. Katalis tidak mempengaruhi kesetimbangan reaksi. Katalis hanya mempercepat reaksi dalam mencapai kesetimbangan sebab semua reaksi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

2.5.1 Asam Sulfat (H_2SO_4)

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, H_2SO_4 , 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).



Gambar 4. Struktur Asam Sulfat

(Sumber :<http://logku.blogspot.com/2011/02/fungsi-asam-sulfat-danpembuatannya.html>)

Berikut merupakan sifat fisika dan sifat kimia dari Asam Sulfat (H_2SO_4), (Tama Jordan, 2011) :

1. Sifat Fisika

a. Bentuk-bentuk asam sulfat

Walaupun asam sulfat yang mendekati 100% dapat dibuat, ia akan melepaskan SO_3 pada titik didihnya dan menghasilkan asam 98,3%. Asam sulfat 98% lebih stabil untuk disimpan, dan merupakan bentuk asam sulfat yang paling umum. Asam sulfat 98% umumnya disebut sebagai asam sulfat pekat. Terdapat berbagai jenis konsentrasi asam sulfat yang digunakan untuk berbagai keperluan:

- Untuk keperluan laboratorium digunakan 10% H_2SO_4 encer
- Untuk baterai digunakan digunakan 33,53% H_2SO_4
- Untuk asam bilik atau asam pupuk, digunakan 62,18% H_2SO_4
- Untuk asam menara atau asam glover, digunakan 73,61% H_2SO_4
- 97%, asam pekat.

b. Polaritas dan konduktivitas

Asam Sulfat anhidrat adalah cairan yang sangat polar, memiliki tetapan dielektrik sekitar 100. Konduktivitas listriknya juga tinggi. Hal ini diakibatkan oleh disosiasi yang disebabkan oleh swa-protonasi, disebut sebagai autopirolisis



Konstanta kesetimbangan autopirolisisnya adalah :

$$K_{ap}(25\text{ }^\circ\text{C}) = [\text{H}_3\text{SO}_4^+][\text{HSO}_4^-] = 2,7 \times 10^{-4}.$$

Dibandingkan dengan konstanta keseimbangan air, $K_w = 10^{-14}$, nilai konstanta kesetimbangan autopirolisis asam sulfat 1010 (10 triliun) kali lebih kecil. Walaupun asam ini memiliki viskositas yang cukup tinggi, konduktivitas efektif ion H_3SO_4^+ dan HSO_4^- tinggi dikarenakan mekanisme ulang alik proton intra molekul, menjadikan asam sulfat sebagai konduktor yang baik. Ia juga merupakan pelarut yang baik untuk banyak reaksi.

2. Sifat Kimia

a. Reaksi dengan air

Reaksi hidrasi asam sulfat sangatlah eksotermik, oleh karena itu asam harus dimasukkan terlebih dahulu ke air dari pada sebaliknya. Air memiliki massa jenis yang lebih rendah daripada asam sulfat dan cenderung mengapung di atasnya, sehingga apabila air ditambahkan ke dalam asam sulfat pekat, campuran dapat mendidih dan bereaksi dengan keras.

Karena hidrasi asam sulfat secara termodinamika difavoritkan, asam sulfat adalah zat pendehidrasi yang sangat baik dan digunakan untuk mengeringkan buah-buahan. Afinitas asam sulfat terhadap air cukuplah kuat sedemikiannya asam sulfat akan memisahkan atom hidrogen dan oksigen dari suatu senyawa.

b. Bereaksi dengan Basa

Sebagai asam, asam sulfat bereaksi dengan kebanyakan basa, menghasilkan garam sulfat. Sebagai contoh, garam tembaga tembaga(II) sulfat dibuat dari reaksi antara tembaga (II) oksida dengan asam sulfat:



Asam sulfat juga dapat digunakan untuk mengasamkan garam dan menghasilkan asam yang lebih lemah. Reaksi antara natrium asetat dengan asam

sulfat akan menghasilkan asam asetat, CH_3COOH , dan natrium bisulfat:



Hal yang sama juga berlaku apabila mereaksikan asam sulfat dengan kalium nitrat. Reaksi ini akan menghasilkan asam nitrat dan endapan kalium bisulfat. Ketika dikombinasikan dengan asam nitrat, asam sulfat berperilaku sebagai asam sekaligus zat pendehidrasi, membentuk ion nitronium NO_2^+ , yang penting dalam reaksi nitrasi yang melibatkan substitusi aromatik elektrofilik. Reaksi jenis ini sangatlah penting dalam kimia organik.

3. Bereaksi dengan logam

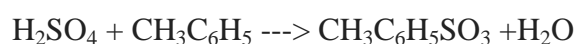
Asam sulfat bereaksi dengan kebanyakan logam via reaksi penggantian tunggal, menghasilkan gas hidrogen dan logam sulfat. H_2SO_4 encer menyerang besi, aluminium, seng, mangan, magnesium dan nikel. Namun reaksi dengan timah dan tembaga memerlukan asam sulfat yang panas dan pekat. Timbal dan tungsten tidak bereaksi dengan asam sulfat. Reaksi antara asam sulfat dengan logam biasanya akan menghasilkan hidrogen seperti yang ditunjukkan pada persamaan di bawah ini. Namun reaksi dengan timah akan menghasilkan sulfur dioksida daripada hidrogen.



Hal ini dikarenakan asam pekat panas umumnya berperan sebagai oksidator, manakala asam encer berperan sebagai asam biasa. Sehingga ketika asam pekat panas bereaksi dengan seng, timah, dan tembaga, ia akan menghasilkan garam, air dan sulfur dioksida, manakala asam encer yang beraksi dengan logam seperti seng akan menghasilkan garam dan hidrogen.

4. Asam sulfat sebagai agen sulfonasi

Asam sulfat pekat dipergunakan dalam kimia organik untuk menggantikan suatu atom hidrogen oleh gugus asam sulfonat.



5. Asam sulfat sebagai dehidrator

Asam sulfat yang pekat akan menarik unsur-unsur pembentuk air dari sejumlah senyawaan.

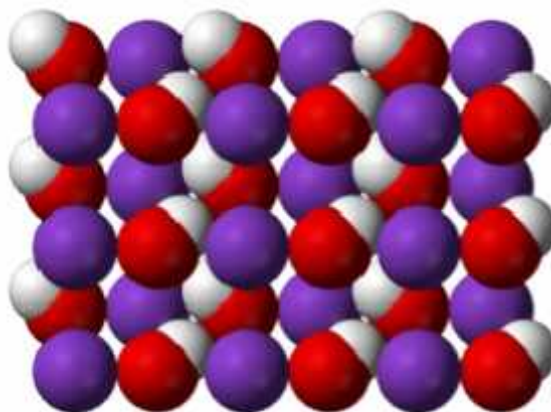
6. Asam sulfat sebagai oksidator

Memang asam sulfat bukanlah oksidator sekuat asam nitrat. Sifat oksidatornya baru muncul jika dalam suasana pekat dan panas. Jadi, jika ada soal mengenai reaksi dengan asam sulfat, maka berhati-hatilah. Anda harus melihat kondisinya, kalau encer, maka reaksinya akan seperti reaksi-reaksi asam biasa. Jika pekat, maka reaksinya sudah meningkat menjadi reaksi REDOKS.

2.5.2 Kalium Hidroksida (KOH)

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. Seiring dengan sodium hidroksida (NaOH), ini padat berwarna adalah basa kuat prototipikal. Ini memiliki aplikasi industri dan niche banyak. Kebanyakan aplikasi mengeksploitasi kereaktifannya terhadap asam dan sifat korosif tersebut (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 (wikipedia.org.2015).



Gambar 5. Struktur Kalium Hidroksida(KOH)

Sumber : <http://bisakimia.com/2013/02/14/cara-membuat-kalium-hidroksida-koh/>

Struktur Kalium Hidroksida (KOH) dapat dilihat pada Gambar 5, sedangkan spesifikasi dari KOH yaitu sebagai berikut :

Bentuk	: Solid
Penampilan	: putih atau kuning
Bau	: tidak berbau
pH	: 13,5 (0,1 M larutan)
Tekanan uap	: Tidak tersedia.
Kepadatan uap	: Tidak tersedia.
Tingkat Penguapan	: Tidak tersedia.
Viskositas	: Tidak tersedia.
Titik Didih	: 2408 derajat F
Pembekuan / Melting Point	: 680 derajat F
Autoignition Suhu	: Tidak dipakai.
Titik Nyala	: Tidak dipakai.
Suhu Dekomposisi	: Tidak tersedia.
NFPA Rating: (perkiraan) Kesehatan: 3; mudah terbakar: 0; Reaktivitas: 1	
Batas ledakan, Lower	: Tidak tersedia.
Atas	: Tidak tersedia.
Kelarutan	: Larut dalam air
Spesifik Gravity / Kepadatan	: 2,04
Molekul Rumus	: KOH
Molekul Berat	: 56,1047

2.6 Pelarut

Salah satu hal yang penting dalam proses adalah harus memilih pelarut yang tepat (Osni, 2006 dalam Firmansya, 2011). Untuk itu perlu diperhatikan beberapa syarat didalam proses pemilihan pelarut antara lain :

1. *Selectivity* (faktor pemisah)

Semakin besar selektivitasnya suatu pelarut untuk melarutkan suatu komponen maka semakin baik pelarut tersebut.

2. Koefisien Distribusi

Semakin besar koefisien distribusinya maka penyebaran pelarut didalam zat tersebut semakin baik.

3. *Insobility Of Solvent*

Larutan harus mampu melarutkan secara maksimum suatu komponen dan mampu melarutkan seca minimum komponen lainnya.

4. *Recoverability* (Sifat mampu dimurnikan)

Setelah operasi ekstraksi, *solvent* harus diambil lagi dari fasa ekstrak maupun rafinat. Karena pemurnian sering ini dilakukan denga destilasi, maka keastririan relative antara *solvent* dengannon *solvent* harus lebih besar atau lebih kecil dari satu. Untuk yang mudah menguap, dipilih yang kalor penguapannya rendah.

5. *Density*

Makin besar perbedaan kerapatannya makin baik operasi pemisahannya, karean fase-fase cair itu lebih mudah terpisah satu sama lainnya.

6. *Interfacial Tension* (Tegangan antar muka)

Tegangan antar muka yang besar akan menyebabkan pendispersian yang cepat dan biasanya dibutuhkan pengadukan mekanis untuk memperoleh butiran pecah pada intensitas pengadukan yang rendah, tetapi pendispersian berjalan lambat.

7. Rekatifitas Kimia

Pelarut yang dipilih harus mempunyai sifat-sifat kimia yang stabil dan tidak boleh bereaksi dengan komponen dengan komponen yang akan diambil.

8. Viskositas, Tekanan uap dan Titik beku

9. Bila pelarut mempunyai nilai yang rendah akan memudahkan untuk penangannya , pemompaan dan penyimpanan.

10. Sifat Racun

Sebaiknya digunakan solven yang tidak beracun (uapnya dan juga cairannya yang berkontak dengan kulit) untuk menghindari gangguan pada waktu perbaikan atau kerusakan alat. Biasanya sifat racun pada solvent rendah bila kelarutan air tinggi.

2.6.1 n- Heksana

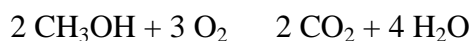
Prinsip ekstraksi adalah melarutkan minyak atsiri dalam bahan dengan pelarut organik yang mudah menguap. Proses ekstraksibiasanya dilakukan dalam wadah (ketel) yang disebut "extractor". Ekstraksi dengan pelarut organik umumnya digunakan untuk mengekstraksi minyak atsiri yang mudah rusak oleh pemanasan 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 (Guenther, 1987 dalam Sofatul Monawaroh, 2010).

n-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). Spesifikasi n-Heksana adalah sebagai berikut :

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, $156\text{ }^{\circ}\text{Fs}$
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	: $233.9\text{ }^{\circ}\text{C}$
Zat berbahaya	

2.6.2 Metanol

Metanol juga dikenal sebagai metil alkohol, wood alcohol atau spiritus, adalah senyawa kimia dengan rumus kimia CH₃OH. 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 karbon dioksida dan air. Reaksi kimia metanol yang terbakar di udara dan membentuk karbon dioksida dan air adalah sebagai berikut (Maharani Nurul Hikmah, 2010):



Apa pun 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). 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

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):



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 formaldehyde, 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 penanganannya yang mudah dan aman membuat methanol dapat digunakan dalam perlengkapan elektronik (Maharani Nurul Hikmah, 2010).