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 dieselnya yang menggunakan bahan bakar dari minyak 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 esthers*) adalah *clear burner* diesel *replacement fuel* yang terbuat dari bahan-bahan alami dari sumber terbaharukan seperti minyak makan dan lemak hewan. Seperti halnya solar dan minyak bumi, biodiesel dapat digunakan untuk 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 yang 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, karbon monoksida (CO), sulfat, hidro karbon polisiklis, aromatik, nitrat hidro karbon 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 (CO_2).

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 di perkirakan 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 standard ASTMD 6751-02, dan Eropa berdasarkan EDIN 51606 dan juga Indonesia mempunyai Standar National Indonesia (SNI). Spesifikasi yang sudah ditetapkan berdasarkan standar tersebut dan disajikan pada Tabel 1 (*Surendro, 2010*) untuk menjamin konsistensi kualitas biodiesel untuk memenuhi spesifikasi tergantung pada kondisi proses pengolahan dan pemurnian produk setelah produksi.

2.1.2. Definisi Biodiesel

Biodiesel adalah bahan bakar yang dapat diperbaharui dan dapat terbuat dari lemak hewani maupun minyak nabati dengan melalui proses transesterifikasi. Secara kimiawi, biodiesel adalah bahan bakar yang mengandung monoalkil ester dari asam lemak rantai panjang. Beberapa minyak nabati yang sudah dan dapat digunakan sebagai bahan baku dalam pembuatan biodiesel yaitu minyak kelapa sawit, minyak kelapa, minyak kedelai, minyak rapesad (canola), dan minyak bunga matahari. Biodiesel memiliki beberapa kelebihan dibandingkan dengan bahan bakar konvensional antara lain berupa sifatnya yang dapat diperbaharui dan tidak beracun sehingga merupakan alternatif optensial dalam mengatasi permasalahan keterbatasan sumber energi yang berasal dari fosil. Dengan memproduksi biodiesel, negara pengimpor minyak seperti Indonesia memiliki

peluang untuk mengurangi impor di tengah tingginya harga minyak mentah dewasa ini. Keuntungan lainnya adalah sifatnya yang ramah lingkungan dibanding dengan bahan bakar fosil. Biodiesel dapat mereduksi emisi gas berbahaya seperti karbon monoksida (CO), ozon (O_3), nitrogen oksida (NOx), sulfur oksida (SOx) dan hidro karbon relatif lainnya.

2.1.3. Karakteristik Biodiesel

Bilangan setana yang baik dari mutu minyak diesel lebih dari 50 dengan volatilitas tidak terlalu tinggi supaya pembakaran yang terjadi didalamnya lebih sempurna. Minyak diesel dikehendaki memiliki kekentalan yang relatif 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 biodiesel diantaranya adalah sebagai berikut :

1. Kandungan sulfur kurang dari 15 ppm
2. Bebas aromatik
3. Angka setana yang tinggi (lebih dari 50)
4. Bisa terdegrasasi secara alami
5. Tidak bersifat karsinogenik
6. Mempunyai titik nyala yang tinggi (lebih dari 127^{o}C)
7. Nilai kalor mak. 8% lebih rendah dari solar (*calorific value* solar: 10803 cal/gr)
8. Diperlukan pemanasan pada tangki penyimpanan biodiesel pada musim dingin.

2.1.4. Syarat Baku Mutu Biodiesel

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) yang dapat dianalisa :

Tabel 1. Syarat mutu biodiesel berdasarkan SNI-04-7182-2006 yang ditetapkan oleh BSN (2006)

No.	Parameter	Satuan	Nilai
1.	Massa jenis pada 40^{o}C	Kg/m^{3}	840 -890
2.	Viskositas kinematik pada 40^{o}C	mm^{2}/s	2,3 – 6,0
3.	Angka setana		Min. 51
4.	Titik nyala	(cSt)	Min. 100
5.	Titik kabut	^{o}C	Maks. 18
6.	Korosi lempeng tembaga (3 jam 50^{o}C)	^{o}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%	^{o}C	Maks. 360
10.	Abu tersulftakan	% 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

Biodiesel memiliki tingkat polusi yang lebih rendah daripada solar dan dapat digunakan pada motor diesel tanpa modifikasi sedikitpun. Biodiesel dianggap tidak menyumbnagkan 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 dibanding dengan mesin diesel yang menggunakan bahan bakar petroleum.

Penggunaan biodiesel memiliki 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 yang sangat kecil.

2. Biodiesel memberikan efek pelumasan yang lebih baik daripada minyak diesel konvensional.Bahkan 1% penambahan biodiesel dapat meningkatkan pelumas hampir 30%.
3. Biodiesel dapat dipebarui dan siklus karbonnya yang tertutup tidak menyebabkan pemanasan global (Dunn, 2005).Analisa siklus kehidupan memperlihatkan bahwa emisi CO_2 secara keseluruhan berkurang sebesar 78% dibanding dengan mesin diesel yang menggunakan bahan bakar petroleum.

2.1.5. Manfaat Biodiesel

Beberapa manfaat biodiesel diantaranya sebagai berikut :

a. Mengurangi emisi mesin
b. Mempunyai rasio kesetimbangan energi yang baik (min. 1-2,5)
c. Energi lebih rendah 10-12% dari bahan bakar diesel minyak bumi, 37-38 Mj/kg (menimbulkan eningkatan efisiensi pembakaran biodiesel sebesar 5-7%, juga menghasilkan torsi 5% dan efisiensi bahan bakar)
d. Bahan bakar alternatif penganti 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^{o}-150^{o}C

2.1.6. Proses Pembuatan Biodiesel

Biodiesel merupakan monoalkil ester dari asam-asam lemak rantai panjang yang terkandung dalam minyak nabati atau lemak hewani utnuk 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 alkohol 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 baku refined oil atau minyak nabati dengan kandungan *Free Fatty Acid (*FFA*)* rendah.
2. Esterifikasi dengan katalis asam (umumnya menggunakan asam sulfat) untuk minyak nabati dengan kandungan *Free Fatty Acid* (FFA) tinggi. Pembuatan biodiesel dengan bahan baku minyak berasam lemak bebas tinggi akan menimbulkan banyak rute karena diperlukan satu reaksi atau lebih.

2.1.7. 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 dnegan 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 relatife 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)

Ekstraksi dengan pelarut dapat dilakukan dengan cara dingin dan cara panas. Jenis-jenis ekstraski 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 pengulanagn penambahan pelarut setela 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. *Soxhlet*, adalah ekstraksi menggunakan pelarut yang selalu baru menggunakan alat khusus sehingga terjadi ekstraksi kontinyu dengan jumlah pelarut relative konstan dengan adanya pendingin balik. Ekstraksi metoda soxhletasi, adalah mengekstrak sampel secara berkesinambungan, cairan pengekstrak dipanaskan sehingga menguap, uap cairan pengekstrak terkondensasi menjadi molekul-molekul air oleh pendingin balik dan turun untuk mengekstrak sampel dalam klongsong dan selanjutnya masuk kembali ke dalam labu alas bulat setelah melewati sampel dalam klongsong (*Jenis-jenis ekstraksi, 2009*). Minyak nabati umumnya larut dalam pelarut organik, seperti heksana dan benzena. Pelarut

yang telah membawa senyawa kimia pada labu distilasi, diuapkan dengan rotary evaporator sehingga pelarut tersebut dapat diambil dan digunakan kembali.

Syarat-syarat pelarut yang digunakan dalam proses soxhletasi :

- . Pelarut mudah menguap.

Seperti : heksana, eter, petroleum eter, metil klorida dan alkohol.

- Titik didih pelarut relatif rendah.
- Sifat pelarut sesuai dengan senyawa yang akan diisolasi, polar atau nonpolar. Contoh pelarut–pelarut organic dengan kepolaran yang semakin meningkat,dimulai dengan pelarut heksana, eter, petroleum eter, atau kloroform, digunakan untuk memisahkan senyawa – senyawa terpenoid dan lipid.

Dibanding dengan cara maserasi, maka metoda soxhletasi ini lebih efisien, karena:

1. Pelarut organik dapat menarik senyawa organik dalam bahan alam secara berulang kali.
2. Pelarut lebih sedikit dibandingkan dengan metoda maserasi atau perkolasi.
3. Pelarut tidak mengalami perubahan yang spesifik.

c. Digesi, adalah maserasi kinettik pada temperature lebih tinggi dari temperatur kamar sekitar 40-50oC

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.

2.1.7.1. 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 –CO2 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 terkadung didalam trigliserida menajdi 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 relatife tinggi (Susila Arita, 2008). Mekanisme reaksi esterifikasi dengan katalis asam adalah :

$$RCOOH + CH_3OH \leftrightarrow RCOOH_3 + H_2O$$

Asam Lemak **Metanol** **Metil Ester** **Air**

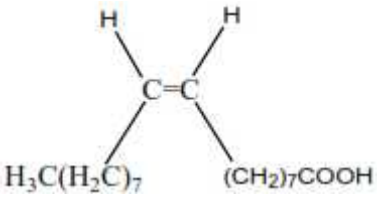
Gambar 1. Mekanisme reaksi esterifikasi

(Sumber : wulandari darsono 2010)

Pada umumnya biodiesel disintesis dari ester asam lemak dengan rantai karbon antara C6 - C22. Minyak sawit merupakan salah satu jenis minyak nabati yang mengandung asam lemak dengan rantai karbon C14 - C20, sehingga mempunyai peluang untuk dikembangkan sebagai bahan baku biodiesel.Metil ester asam lemak memiliki rumus molekul $C_{n-1}H_{2(n-r)-1}CO\text{–}OCH_3$dengan nilai n umum adalah angka genap antara 8 sampai dengan 24 dan nilai r yang umum 0, 1, 2, dan 3. Beberapa metil ester asam lemak yang dikenal adalah :

1. Metil stearat, $C_{17}H_{35}COOCH_3$ [n = 18 ; r = 0]
2. Metil palmitat, $C_{15}H_{31}COOCH_3$ [n = 16 ; r = 0]
3. Metil laurat, $C_{11}H_{23}COOCH_3$ [n = 12 ; r = 0]
4. Metil oleat, $C_{17}H_{33}COOCH_3$ [n = 18 ; r = 1]
5. Metil linoleat, $C_{17}H_{31}COOCH_3$ [n = 18 ; r = 2]
6. Metil linolenat, $C_{17}H_{29}COOCH_3$ [n = 18 ; r = 3]

Adapun dibawah ini merupakan contoh reaksi esterifikasi asam lemak pada mikrolaga yaitu Asam Oleat menjadi Metil Oleat :



$$+ \; CH_3OH \leftrightarrow C_{17}H_{33}COOCH_3 + H_2O$$

Asam Oleat **Metanol** **Metil oleat** **Air**

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

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 degan bertambahya waktu reaksi tidak akan menguntungkan karena tdak 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

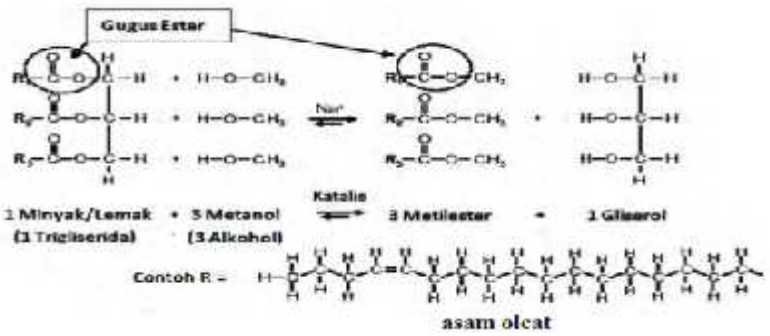
Katalisator berfungsi untuk mengurangi tenaga aktifasi pada suatu reaksi sehingga pada suhu tertentu harga konstanta kecepatan reaksi semakin besar. Pada reaksi esterifikasi yang sudah dilakukan biasanya menggunakan katalis antara 1-4% berat sampai 10% berat campuran pereaksi (Mc.Ketta 1978).

4. Suhu reaksi

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

2.1.7.2. Transesterifikasi

Transesterifikasi (disebut juga alkoholis) adalah antara lemak atau minyak nabati dengan alkohol untuk membentuk ester dan gliserol. Biasanya dalam reaksi ini digunakan katalis untuk meningkatkan laju reaksi dan jumlah yield produk. Karena reaksi ini adalah reaksi reversible, maka digunakan alkohol berlebih untuk menggeser keseimbangan produk ke arah produk. Reaksi transestrifikasi trigliserida menjadi metil ester dapat dilihat pada Gambar 2.

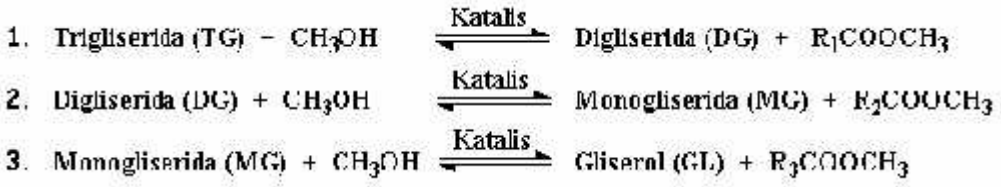


Gambar 2. Reaksi transesterifikasi dari trigliserida dengan alkohol (Surendro,2010)

$R^{'}$, $R^{''}$ dan $R^{'''}$ adalah hidrokarbon panjang yang sering disebut dengan asam lemak. R', R" dan R"' merupakan asam lemak yang tergantung dari tipe minyak nabati. Rantainya merupakan rantai yang sama antar ketiganya atau berlainan. Alkohol yang digunakan dapat juga berbeda, jika metanol yang digunakan maka akan menghasilkan lemak metil ester dan jika etanol yang digunakan menjadi asam lemak etil ester. Yang paling sering digunakan dalam proses produksi biodiesel adalah metanol karena harganya yang lebih ekonomis dan memiliki kelebihan secara fisika (merupakan alkohol rantai terpendek) serta kimia (bersifat polar). Metanol dapat secara cepat bereaksi dengan trigliserida dan mampu melarutkan NaOH.

Transestrerifikasi terdiri dari beberapa reaksi reversible. Trigliserida akan diubah menjadi digliserida, kemudian direaksikan menjadi monogliserida dan gliserol. Menurut Eckey, mekanisme reaksi transesterifikasi dibagi menjadi tiga tahap :

1. Tahap pertama, yaitu penyerangan gugus karbonil dari molekul trigliserida oleh anion alkohol (ion metoksida) untuk membentuk intermediate tetrahedral.
2. Tahap kedua, yaitu reaksi antara alkohol dengan intermediate untuk meregenerasi anion alkohol (ion metoksida).
3. Tahap ketiga, yaitu penyusunan kembali ester asam lemak dan gliserida.



Gambar 3. Tahapan reaksi transesterifikasi

Agar suatu transesterifikasi dapat bereaksi sempurna, secara stokiometri dibutuhkan alkohol dan trigliserida dengan rasio molar 3:1. Pada praktiknya, rasio yang dibutuhkan jauh lebih tinggi untuk mendorong terbentuknya ester secara maksimum.

Ada beberapa pilihan katalis reaksi yang dapat digunakan dalam proses transesterifikasi ini, antara lain berupa alkali, katalis asam, atau enzim. Katalis alkali yang biasa digunakan antara lain NaOH, KOH, karbonat, sodium etoksida, sodium propoksida dan sodium butoksida. Katalis asam yang digunakan antara lain asam sulfat, asam sulfonat, dan asam hidroklorida. Sedangkan sebagai katalis enzim dalam proses transesterifikasi biasa digunakan lipase.

Pengotor yang ada dalam biodiesel diantaranya gliserin, air dan alkohol sisa. Pemisahan pengotor dilakukan untuk mendapatkan biodiesel yang memenuhi kriteria untuk dijadikan bahan bakar. Gliserin dan ester membentuk dua fasa yang tidak saling larut. Gliserin yang berada dilapisan bawah karena densitasnya lebih besar dari ester. Pemisahan gliserin dari ester dapat dilakukan secara dekantasi.

Gliserin merupakan produk samping proses pembuatan biodiesel yang bernilai ekonomis tinggi yang dapat dijual dalam keadaan mentah (crude glycerin) atau gliserin yang telah dimurnikan. Permurnian gliserin akan lebih sulit jika terbentuk sabun hasil reaksi asam lemak bebas dengan basa. Salah satu produk samping reaksi esterifikasi adalah air. Air harus dihilangkan sebelum reaksi transesterifikasi. Pemisahan air ini dapat dilakukan dengan penguapan atau menggunakan absorber. Pemisahan air dengan penguapan lebih banyak dilakukan dalam industri biodiesel karena lebih murah.

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 moluntuk setiap 1 mol trigliserida untuk memperoleh 3 mol alkil ester dan 1 molgliserol. Perbandingan alkohol dengan minyak nabati 4,8:1 dapat menghasilkankonversi 98% (*Bradshaw and Meuly, 1944*). Secara umum ditunjukkan bahwa semakin banyak jumlah alkohol yang digunakan, maka konversi yangdiperoleh 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 konversiyang maksimum.

3. Pengaruh jenis alkohol

Pada rasio 6:1,metanol akan memberikan perolehan ester yang tertinggi dibandingkan dengaan 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 ($NaOCH_3$),dan kalium metoksida($KOCH_3$). Katalis sejati bagi reaksi sebenarnya adalah ion metilat (metoksida). Reaksitransesterifikasi 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.

2.1.8 Katalis

Katalis merupakan zat yang dapat mempercepat reaksi tanoa ikut terkonsumsi oleh keseluruhan reaksi.Pada dasarnya, katalis justru harus ikut berekasi dengan reaktan untuk membentuk suatu zat antara yang aktif. Zat antara ini kemudian beraksi 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 energy aktivasi reaksi).

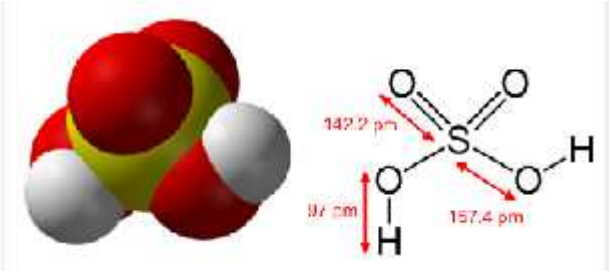
Adanya katalis, kedua syarat diatas dapat terakomodasi dengan baik.Katalis dapat mengantarkan reaktan melalui jalan baru yang lebih mudah untuk berubah menjadi produk. Jalan baru yang dimaksud yaitu alan dengan energi aktivasi yang lebih rendah. Keberadaan katalis juga dapat meningkatkan jumlah tumbukan dengan orientasi yang tepat. Hal ini disebabkan molekul-molekul reaktan akan teradsorpi 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*).

2.1.8.1 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 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*).



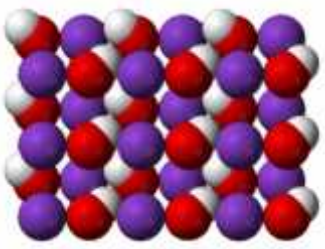
Gambar 4. Struktur Asam Sulfat

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

2.1.8.2 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*(wikepedia,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*(wikepedia,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

2.1.9. 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* dengan*non 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 wakti perbaikkan atau kerusakan alat.Biasanya sifat racun pada solvent rendah bila kelarutan air tinggi.

2.1.9.1. N- Heksana

Prinsip ekstraksi adalah melarutkan minyak atsiri dalam bahan dengan pelarut organik yang mudah menguap. N-Heksan merupakan pelarut yang paling ringan dalam mengangkat minyak yang terkandung dalam biji–bijian maupun tumbuhan dan mudah menguap sehingga memudahkan untuk refluk. Pelarut ini memiliki titik didih antara 65–70 $^{\circ}$C.

Proses ekstraksi biasanya dilakukan dalam wadah (ketel) yang disebut ”extractor”. Ekstraksi denganpelarut 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 dalamekstraksi yaitu: petroleum eter, benzena, n-heksandan 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 °C, 178 K, -139 °F
Titik didih	: 69 °C, 342 K, 156 °Fs
Kelarutan dalam air	: 13 mg/L pada 20°C
Kekentalan	: 0.294 cP
Dapat terbakar	
Titik picu nyala	: −23.3 °C
Titik nyala otomatis	: 233.9 °C

2.1.9.2. Metanol

Metanol juga dikenal sebagai metil alkohol, wood alcohol atau spiritus, adalah senyawa kimia dengan rumus kimia CH3OH.Metanol merupakan bentuk alkohol palingsederhana.Pada keadaan atmosfer, metanol berbentuk cairan yang ringan, mudah menguap,tidak berwarna, mudah terbakar, dan beracun dengan bau yang khas (berbau lebih ringandaripada etanol).Metanol digunakan sebagai bahan pendingin anti beku, pelarut, bahan bakardan sebagai bahan additif bagi etanol industry Metanol diproduksi secara alami oleh metabolisme anaerobik oleh bakteri. Hasilproses tersebut adalah uap metanol (dalam jumlah kecil) di udara. Setelah beberapa hari, uapmetanol 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 airadalah sebagai berikut*(Maharani Nurul Hikmah,2010)*:

$2\ CH_3OH + 3\ O_2 \rightarrow 2\ CO_2 + 4\ H_2O$

Api dari metanol biasanya tidak berwarna. Oleh karena itu, kita harus berhati-hati bila beradadekat metanol yang terbakar untuk mencegah cedera akibat api yang tak terlihat. Karena sifatnya yang beracun, metanol sering digunakan sebagai bahan additif bagi pembuatanalkohol untuk penggunaan industri. Penambahan racun ini akan menghindarkan industri daripajak yang dapat dikenakan karena etanol merupakan bahan utama untuk minuman keras(minuman beralkohol). Metanol kadang juga disebut sebagai wood alcohol karena ia dahulumerupakan produk samping dari distilasi kayu. Saat ini metanol dihasilkan melului prosesmulti tahap. Secara singkat, gas alam dan uap air dibakar dalam tungku untuk membentuk gashidrogen dan karbon monoksida, kemudian, gas hidrogen dan karbon monoksida ini bereaksidalam tekanan tinggi dengan bantuan katalis untuk menghasilkan metanol. Tahappembentukannya 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

2.2 Mikroalga

2.2.1 Pengertian Mikroalga

Alga merupakan oraganisme yang dianggap sebagai nenek moyang tumbuhan saat ini. Alga memiliki beberapa karakteristik yang juga dimiliki oleh tumbuhan saat iniseperti 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 tumbuhnya sekalipun dalam bentuk makro tidak mudah dilihta dengan mata telanjang. Mikroalga merupakan tumbuhan thalus yang berklorofil dan mempunyai pigmen tumbuhan yang dapat menyerap cahaya matahari melalui proses fotosintesis. Hidup di air tawar, payau, laut dan hidup secara terestrial, epifit dan epizoic.

Mikroalga merupakan mikroba tumbuhan air yang berperan penting dalam lingkungan sebagai produsen primer, disamping bakteri dan fungi yang ada disekitar kita. Sebagian mikroalga bersifat fotosintetik, mempunyai korofil untuk menangkap energi matahari dan karbon dioksida menjadi karbon organik yang berguna sebagai sumber energi bagi kehidupan konsumer seperti kopepoda, larva moluska, udang dan lain – lain. Selain perannya sebagai produsen primer, hasil samping fotosintesa mikroalga yaitu oksigen juga berperan bagi respirasi biota disekitarnya.

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 yang masih kecil maupun dewasa. Selain itu juga dapat digunakan sebagai indikator kesuburan bagi suatu perairan. Namun fitoplankton tertentu mempunyai peran menurunkan kualitas perairan laut

apabila jumlahnya berlebihan. Contoh kelas *Diniflagellata* tubuhnya memiliki kromatopora yang menghasilkan toksin (racun), dalam keadaan *blooming* dapat mematikan ikan. Dewasa ini fitoplankton telah banyak dimanfaatkan untuk keperluan berbagai manusia antara lain bidang : perikanan, industri farmasi, makanan suplemen, pengelolahan limbah logam berat dan sumber alternatif biodiesel.

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). Beberapa jenis mikroalga berpotensi sebagai sumber minyak. Kandungan minyak mikroalga bervariasi tergantung jenis mikroalganya. Dibawah ini merupakan Kandungan Lemak dari berbagai Mikroalga :

Tabel 2. Kandungan Lemak dari Beberapa Jenis Mikroalga

Komposisi Kimia	**Protein (%)**	**Karbohidrat (%)**	**Lemak (%)**	**Asam Nukleat (%)**
Scenedesmus obliquus	50-56	10-17	12-14	3-6
Scenedesmus quadricauda	47	-	1.9	-
Scenedesmus dimorphus	8-18	21-52	16-40	-
Chlamydomonas rheinhardii	48	17	21	-
Chlorella vulgaris	51-58	12-17	14-22	4-5
Chlorella pyrenoidosa	57	26	2	-
Spirogyra sp.	6-20	33-64	11-21	-
Dunaliella bioculata	49	4	8	-
Dunaliella salina	57	32	6	-
Euglena gracilis	39-61	14-18	14-20	-
Prymnesium parvum	28-45	25-33	22-38	1-2
Tetraselmis maculata	52	15	3	-

Sumber (Thomas, 2007)

2.2.2. Lipid dan Asam Lemak

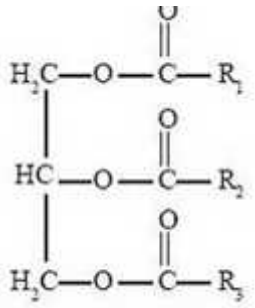
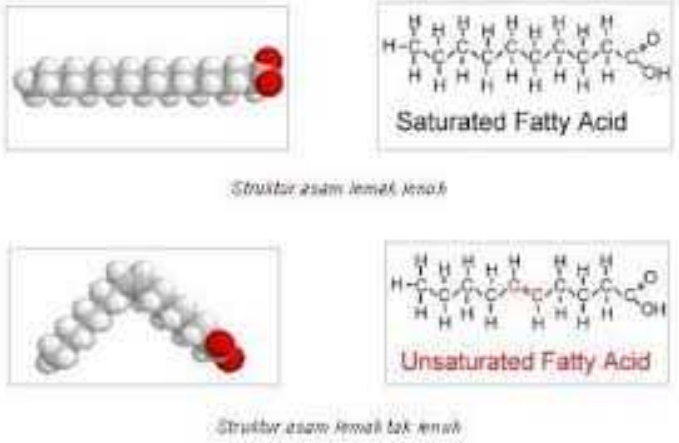
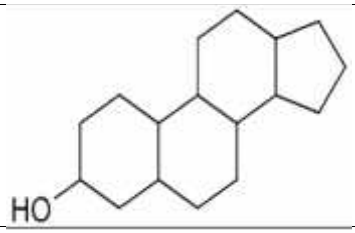
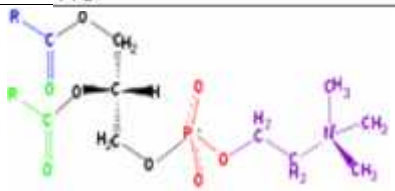
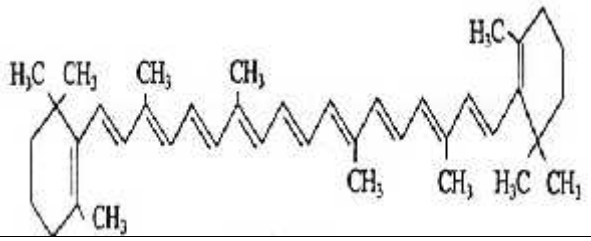
Mikroalga memiliki jumlah minyak dan lemak (lipids) dengan komposisi yang sama dengan minyak tumbuhan. Kandungan minyak dan lemak pada mikroalga cenderung memiliki proporsi yang berbanding terbalik pada laju pertumbuhan dan kondisi lingkungan yang bervariasi, sehingga mempengaruhi proporsi kedua komponen tersebut secara relatif (Borowitzka, 1988). Jumlah kandungan lipid pada mikroalga berkisar kira-kira 1-70 % dari berat kering (Borowitzka, 1988).

Lipid dalam mikroalga merupakan komponen yang tersusun dari neutral lipid dan polar lipid.Neutral lipid terdiri dari trigliserida, waxe ester, hidrokarbon, free fatty acids, dan sterol, sedangkan polar lipid tersusun atas komponen seperti phospholipids, glikolipid, dan karotenoids (Wiyarno, 2009).

Gambar struktur molekul dari komponen-komponen lipid dapat dilihat pada Tabel 3.Bentuk lemak terbesar yang terkandung dalam sel mikroalga adalah triglycerides (TAGs) yang dapat mencapai 80% dari total keseluruhan lemak. Lemak ini merupakan yang terpenting dari mikroalga karena merupakan jenis minyak yang baik untuk memproduksi biodiesel.Lemak mikroalga biasanya merupakan ester yang terdiri dari gliserol dan asam lemak dengan panjang rantai C14 sampai C22. Komposisi asam lemak pada mikroalga yaitu berupa monounsaturated fatty acids (MUFAs) dan polyunsaturated fatty acids (PUFAs), antara lain asam palmitat (C16:0), asam palmitoelate (C16:1), asam stearat (C18:0), asam oleat (C18:1), asam linoleat (C18:2), serta beberapa jenis asam yang lain (Tabel 3) (Borowitzka, 1988).

Asam lemak yang terdapat pada *triglycerides* dalam sel mikroalga dapat berbentuk rantai hidrokarbon yang pendek dan panjang. Rantai asam lemak yang berukuran lebih pendek cocok untuk memproduksi biodiesel dan yang lebih panjang dapat digunakan untuk menghasilkan produksi asam lemak lainnya yang bernilai seperti asam lemak omega 3 yaitu asam docosahexanoic (DHA) (Borowitzka, 1988). Dibawah ini merupakan struktur molekul komponen-komponen lipid dalam mikroalga :

Tabel 3. Struktur Molekul Komponen-Komponen Lipid

Kategori	Struktur Molekul
Trigliserida	
Asam Lemak (Fatty Acid)	
Sterol	
Fosfolipid	
Karotenoid	

(Sumber : Jakubowski,2012)

Tabel 4. Kandungan Asam Lemak dalam Mikrolaga *Chorella Vulgaris*

Jenis asam	% Lipid	Berat molekul (Mr)
As. Miristat ($C_{14}H_{28}O_2$)	0,6	228
As. Miristoleat ($C_{14}H_{26}O_2$)	0,9	226
14:2	0,9	224
As. Palmitat ($C_{16}H_{32}O_2$)	15,6	256
As. Palmitoleat ($C_{16}H_{30}O_2$)	9,1	254
16:2	5,5	252
16:3	17,1	250
As. Stearat ($C_{18}H_{36}O_2$)	2,0	284
As. Oleat ($C_{18}H_{34}O_2$)	10,0	282
As. Linoleat ($C_{18}H_{32}O_2$)	15,5	280
As. Linolenat ($C_{18}H_{30}O_2$)	22,8	278
Total	100	

Sumber : (Thomas,2007)

2.2.3. Klasifikasi Mikroalga

a. *Cynobacteria* (Alga Biru Hijau)

Cynobacteria 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 kloroplas. Mereka hanya memiliki klorofil a, namun mereka juga memiliki variasi *phycobilin* seperti halnya *carotenoid*. Pigmen – pigmen ini memiliki beragam warna bisa bermacam – macam mulai dari 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 filame – filemen *cynobacteria* adalh kelompok yang paling umum dibudayakan, baik sebagai makanan maupun sebagai organisme penggangu.

b. 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 sebagian besar alga. Mereka

memiliki kloroplast, DNA-nya berada dalam sebuah nukleus, dan beberapa jenisnya memiliki flagella. Dinding sel alga hijau sebagian besar berupa selulosam, meskipun ada beberapa yang tidak berdinding sel. Mereka mempunyai klorofil 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 hijua menyimpan zat tepung sebagai cadangan makanan meskipun ada diantaranya menyimpan minyak atau lemak. Pada umumnya unisel merupakan sumber makanan dalam budidaya dan filamen – filamen merupakan organisme penggangu. Berikut ini adalah beberapa jenis dari alga hijau :

1. *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 bergoyang 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.

2. *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.

c. *Chrysophyta* (Alga coklat-emas)

Alga coklat-emas dikaitkan dengan diatome, 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 di dalam nukleusnya. Alga ini hanya memiliki kloroplas a dan c serta beberapa karotenoid seperti *fucoxanthin* yang menberika mereka warna kecokelatan. sumber pakan.

d. *Chorella Sp. (Alga Hijau)*

Chorella Sp. merupakan jenis mikroalga yang memiliki bentuk sel bulat, hidup soliter, berukuran 2-8 µm. Dalam sel *Chorella* mengandung 50% protein, lemak serta vitamin A, B, D, E dan K serta terdapat klorofil yang berfungsi sebagai katalisator dalam fotosintesis. *Chorella* termasuk ke dalam jenis eukariotik dan bersifat autotrof, merupakan jenis ganggang bersel satu yang tidak bergerak dengan ciri – ciri bentuk sel mirip bola, protoplasmanya berbentuk mangkok kecil, reproduksi aseksual dengan cara membelah diri.

Alga *Chorella Sp*. memiliki habitat hidup di tempat basah atau berair. *Chorella* dapat tumbuh pada salinitas 225 ppm dan tumbuh lambat pada salinitas 150 ppm serta hampir tidak tumbuh pada salinitas 0 ppm dan 60 ppm. Tumbuh pada 20^{o}C, tumbuh lambat pada suhu 32^{o}C. Tumbuh sangat baik pada suhu 20^{0}C – 23^{o}C. Pertumbuhan *Chorella* dapat diukur dengan cara mengamati dan menghitung perkembangan jumlah sel.*Chorella* juga memiliki kandungan gizi yang cukup tinggi yaitu protein 42,2% lemak kasar 15,3%, nitrogen dalam bentuk ekstrak, kadar air 5,7% dan serat 0,4%. *Chorella* juga menghsilkan antibiotik yang disebut dengan Chorellin yang dapat melawan penyakit – penyakit yang disebabkan oleh bakteri.

2.2.4 *Chlorella vulgaris*

Chlorella termasuk alga mikro karena ukuran tubuhnya sangat renik dari 0,2 µm hinga 0,02 cm (10^{-6} – 10^{-4} m). Untuk melihat wujudnya dengan jelas kita memerlukan mikroskop. Tidak semua jenis alga mikro hidup sebagai fitoplankton, tetapi semua jenis fitoplankton bisa digolongkan ke dalam alga mikro. Tumbuhan mikroskopis bersel tunggal dan berkoloni itu terdiri atas 30.000 spesies. Habitatnya di atas permukaan air, di kolom perairan, atau menempel di dasar dan permukaan lain dalam perairan (Faizatul, 2008). Bentuk sel dan serbuk *Chlorella Vulgaris* dapat dilihat pada Gambar 4.

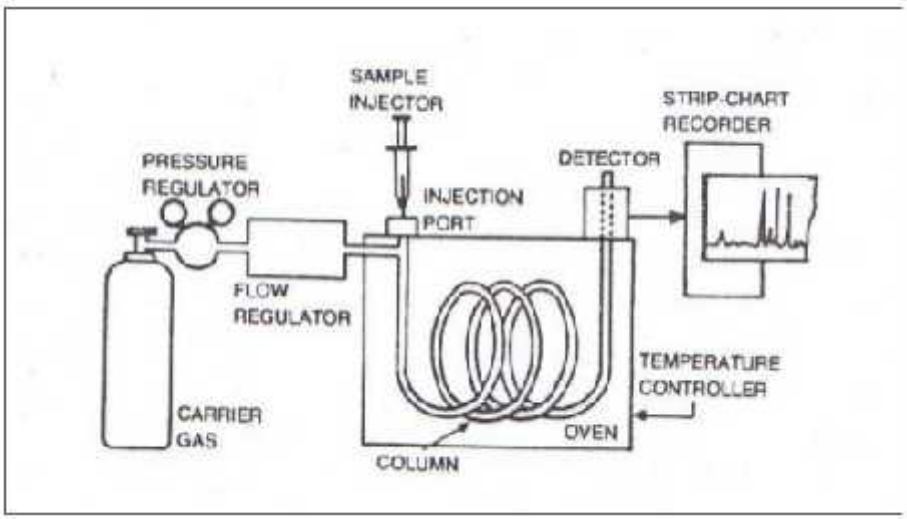
Gambar 6. Bentuk *Sel chlorella vulgaris* dan serbuknya
Sumber : Jurnal alam terbarukan , Catur Rini Widyastuti dan Ayu Candra Dewi, 2014

Chlorella Vulgaris memiliki berbagai jenis asam lemak bebas termasuk rantai-sedang asam lemak (C10-C14), rantai panjang asam lemak (C16-C18), dan rantai asam lemak yang lebih panjang (>C20). Akan tetapi pada kondisi tertentu, misalnya stres, beberapa jenis mikroalga akan mengubah jalur biosintetik lipidnya menjadi lemak-lemak netral (20- 50%) dan TGs. Umumnya komposisi asam lemak dari mikroalga merupakan campuran dari asam lemak tak jenuh (*unsaturated fatty acids*) seperti: Asam Palmitoleat (C16:1), Asam Oleat (C18:1), Asam Linoleat (C18:2) and Asam Linolenat (C18:3). Asam lemak-asam lemak jenuh seperti Asam Palmitat (C16:0) dan Asam Stearat (C18:0) juga ditemukan dalam jumlah kecil. Akan tetapi proses *freeze drying* yang umum dilakukan pada proses ekstraksi minyak dari mikroalga dapat merusak 5,8,11,14-*Eicosatetraenoic* (*Arachidonic Acid* C20:4) (Orchidea, 2010). Menurut penelitian Lee (2010), 28 persentase *fatty acid* terbesar yang dimiliki oleh *Chlorella Vulgaris* yaitu C18:2 sebesar 79.4% dan C18:1 sebesar 16.3%. Oleh karena kandungan esensial diatas, maka *Chlorella vulgaris* merupakan potensi sumber bahan baku untuk proses sintesis biodiesel. Biodiesel dihasilkan dari reaksi esterifikasi dan transesterifikasi. Reaksi ini juga disebut reaksi alkoholisis yaitu antara lemak atau minyak nabati dengan alkohol untuk membentuk ester dan gliserol.

2.2.5. Kromatografi Gas-Mass Spektrometri (GC-MS)

Kromatografi merupakan suatu istilah yang menggambarkan teknik pemisahan komponen – komponen dari suatu campuran / sampel berdasarkan perbedaan kecepatan migrasi komponen – komponen penyusunnya (Mahan et al.,2008). Dalam kromatografi, gas (yang biasa disebut *carrier gas*) digunakan untuk membawa sampel melewati lapisan (*bed*) material. Karena gas yang bergerak, maka disebut mobile phase (fasa bergerak), sebaliknya lapisan material yang diam disebut *stationary phase* (fasa diam). Ketika *mobile phase* membawa sampel melewat i *stationary phase*, sebagian komponen sampel akan lebih cenderung menempel pada stationary phase dan bergerak lebih lama dari komponen lainnya, sehingga masing – masing komponen akan keluar dari stationary phase pada saat yang berbeda. Dengan cara ini komponen – komponen sampel dipisahkan (Mahan et al., 2008)

Data yang dihasilkan oleh GC – MS akan ditampilkan dengan kromatogram (GC) dan spektrum massa (MS) dimana sumbu x menunjukkan waktu penyimpanan (retention time) dan sumbu y menunjukkan intensitas. Masing-masing puncak (peak) pada kromatogram menunjukkan satu senyawa. Spektrum massa memiliki base peak (m/z) dan dapat memberikan informasi tentang berat molekul dan struktur kimia (Shimadzu, 2002).



Gambar 7. Bagian dasar GC-MS

2.2.5.1. Instrumentasi Gas Kromatografi

a. *Carrier Gas Supply*

Gas pembawa *(carrier gas)* pada kromatografi gas sangatlah penting. Gas yang dapat digunakan pada dasarnya haruslah inert, kering, dan bebas oksigen. Kondisi seperti ini dibutuhkan karena gas pembawa ini dapat saja bereaksi dan dapat mempengaruhi gas yang akan dipelajari atau diidentifikasi.

b. Injeksi Sampel

Sejumlah kecil sampel yang akan dianalisis diinjeksikan pada mesin menggunakan semprit kecil. Jarum semprit menembus lempengan karet tebal (Lempengan karet ini disebut septum) yang mana akan mengubah bentuknya kembali secara otomatis ketika semprit ditarik keluar dari lempengan karet tersebut.

c. Kolom

Ada dua tipe utama kolom dalam kromatografi gas-cair. Tipe pertama, tube panjang dan tipis berisi material padatan; Tipe kedua, lebih tipis dan memiliki fase diam yang berikatan dengan pada bagian terdalam permukaannya. Ada tiga hal yang dapat berlangsung pada molekul tertentu dalam campuran yang diinjeksikan pada kolom:

- Molekul dapat berkondensasi pada fase diam.
- Molekul dapat larut dalam cairan pada permukaan fase diam
- Molekul dapat tetap pada fase gas

2.2.5.2.Instrumentasi Spekstroskopi massa

a. Sumber Ion

Setelah melewati rangkaian gas kromatografi, sampel gas yang akan diuji dilanjutkan melalui rangkaian spekstroskopi massa. Molekul-molekul yang melewati sumber ion ini diserang oleh elektron, dan dipecah menjadi ionion positifnya. Tahap ini sangatlah penting karena untuk melewati filter, partikel-partikel sampel haruslah bermuatan.

b. Filter

Selama ion melui rangkaian spekstroskopi massa, ion-ion ini melalui rangkaian elektromagnetik yang menyaring ion berdasarkan perbedaan masa. Para ilmuwan memisahkan komponen-komponen massa untuk kemudian dipilih yang mana yang boleh melanjutkan yang mana yang tidak (prinsip penyaringan). Filter ini terus menyaring ion-ion yang berasal dari sumber ion untuk kemudian diteruskan ke detektor.

c. Detektor

Ada beberapa tipe detektor yang biasa digunakan. Detektor ionisasi nyala dijelaskan pada bagian bawah penjelasan ini, merupakan detektor yang umum dan lebih mudah untuk dijelaskan daripada detektor alternatif lainnya.

Dalam mekanisme reaksi, pembakaran senyawa organik merupakan hal yang sangat kompleks. Selama proses, sejumlah ion-ion dan elektron-elektron dihasilkan dalam nyala. Kehadiran ion dan elektron dapat dideteksi. Seluruh detektor ditutup dalam oven yang lebih panas dibanding dengan temperatur kolom. Hal itu menghentikan kondensasi dalam detektor.

Hasil detektor akan direkam sebagai urutan puncak-puncak; setiap puncak mewakili satu senyawa dalam campuran yang melalui detektor. Sepanjang anda mengontrol secara hati-hati kondisi dalam kolom, anda dapat menggunakan waktu retensi untuk membantu mengidentifikasi senyawa yang tampak-tentu saja anda atau seseorang lain telah menganalisa senyawa murni dari berbagai senyawa pada kondisi yang sama.

2.2.5.3.Metode Analisis *Cromatografy Mass Spectrometry* (GC-MS)

Pada metode analisis GC-MS (Gas Cromatografy Mass Spektroscopy) adalah dengan membaca spektra yang terdapat pada kedua metode yang digabung tersebut. Pada spektra GC jika terdapat bahwa dari sampel mengandung banyak senyawa, yaitu terlihat dari banyaknya puncak (*peak*) dalam spektra GC tersebut. Berdasarkan data waktu retensi yang sudah diketahui dari literatur, bisa diketahui senyawa apa saja yang ada dalam sampel.

Selanjutnya adalah dengan memasukkan senyawa yang diduga tersebut ke dalam instrumen spektroskopi massa. Hal ini dapat dilakukan karena salah satu

kegunaan dari kromatografi gas adalah untuk memisahkan senyawa-senyawa dari suatu sampel. Setelah itu, didapat hasil dari spektra spektroskopi massa pada grafik yang berbeda.

Informasi yang diperoleh dari kedua teknik ini yang digabung dalam instrumen GC/MS adalah tak lain hasil dari masing-masing spektra. Untuk spektra GC, informasi terpenting yang didapat adalah waktu retensi untuk tiap-tiap senyawa dalam sampel. Sedangkan untuk spektra MS, bisa diperoleh informasi mengenai massa molekul relatif dari senyawa sampel tersbut.

Cara kerja GC-MS (Whetstine et al., 2003)

1. GC-MS dinyalakan dan diatur seluruh komponen yang terkait hingga sampel sebanyak 1 µl siap diinjeksikan dan siap running.
2. Tampilan analisis diatur.
3. Data sampel diisikan atau ditekan sample login pada monitor sambil menunggu GC dan MS pada monitor pada kondisi Ready.
4. Tombol start pada monitor ditekan, sehingga automatic injector membersihkan syringe sesuai setting, kemudian sampel sebanyak 1 µl diinjeksikan ke dalam autoinjector.
5. Selama setting waktu awal atau bila grafik sudah menunjukkan agak datar analisis GC dapat dihentikan dengan menekan tombol stop pada monitor.
6. Puncak grafik diidentifikasi pada tiap waktu retensi dari puncak awal sampai puncak akhir dan dicocokkan dengan references pada program GC-MS tekan similary search. Hasil identifikasi akan menunjukkan komponen yang paling mirip dari beberapa komponen dari bobot molekul serta tinggi intens peaknya dan yang teratas adalah yang paling mendekati
7. GC-MS dimatikan.

2.2.6. Studi Banding Penelitian Terdahulu

Tabel 5. Beberapa Penelitian Terdahulu Mengenai Pembuatan Biodiesel

Peneliti	Judul Penelitian	Kondisi Proses	Hasil Penelitian
Sulastri, Program Studi Kimia, Fakultas FMIPA, Universitas Indonesia (2011)	Pembuatan Biodiesel dari Minyak Biji Mahoni (*Switenia Mahoni L. Jacq*)	Kondisi operasi dengan T=60°C selama 1 jam pada esterifikasi dan Rasio biomassa dan methanol 1:9 dengan katalis KOH 1,5 % pada Transesterifikasi	% Yield = 93,90 % Bilangan Asam =0,76 mg KOH/g dan Titik Nyala =180 °C
Susila Arita, Berlian Dara, Jaya Irawan, Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Sriwijaya (2008)	Pembuatan Metil Ester (Biodiesel) dari Asam lemak CPO dengan metode Esterifikasi-Transesterifikasi	Kondisi Operasi dengan T=60°C selama 1 jam pada esterifikasi dan Rasio biomassa dan methanol 1:2, 1:4, 1:6 dengan Katalsi 0,8-1,2 % pada Transesterifikasi	% Yield mencapai 81,94 % atau sebesar 163,88 gram
Tri Putri Prima Dani,Thamrin Usman, Harlia Progam Studi Kimia Fakultas MIPA, Universitas Tanjungpura (2015)	Transesterifikasi Langsung Mikroalga *Chorella Sp* dengan katalis abu tandan kosong kelapa sawit	Kondisi Operasi T=63°C dan perbandingan reaktan 1:8 selama 2 jam pada esterifikasi. Perbandingan Biomassa dan Metanol 1:12 dan katalis 4 % pada Transesterifikasi	% Yield yang didapat = 40,85 % dan perolehan Metil ester tertinggi adalah Metil Oleat sebesar = 14,63 %