



UNIVERSITAS INDONESIA

**STUDI AWAL SINTESIS BODIESEL DARI LIPID MIKROALGA
Chlorella vulgaris BERBASIS MEDIUM WALNE MELALUI REAKSI
ESTERIFIKASI DAN TRANSESTERIFIKASI**

SKRIPSI

DESTYA NILAWATI

0806460452

FAKULTAS TEKNIK UNIVERSITAS INDONESIA

PROGRAM STUDI TEKNOLOGI BIOPROSES

DEPOK

JUNI 2012



UNIVERSITAS INDONESIA

**STUDI AWAL SINTESIS BIODIESEL DARI LIPID MIKROALGA
Chlorella vulgaris BERBASIS MEDIUM WALNE MELALUI REAKSI
ESTERIFIKASI DAN TRANSESTERIFIKASI**

SKRIPSI

Diajukan untuk melengkapi sebagian persyaratan menjadi Sarjana Teknik di
Departemen Teknik Kimia FTUI.

DESTYA NILAWATI

0806460452

FAKULTAS TEKNIK UNIVERSITAS INDONESIA

PROGRAM STUDI TEKNOLOGI BIOPROSES

DEPOK

JUNI – 2012

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

Skripsi ini adalah hasil karya saya sendiri,
dan semua sumber baik yang dikutip maupun dirujuk
telah saya nyatakan dengan benar.

Nama : Destya Nilawati

NPM : 0806460452

Tanda Tangan : 

Tanggal : 26 Juni 2012


HALAMAN PENGESAHAN

Skripsi ini diajukan oleh :
Nama : Destya Nilawati
NPM : 0806460452
Program Studi : Teknologi Bioproses
Judul Skripsi : Studi Awal Sintesis Biodiesel dari Lipid
Mikroalga *Chlorella vulgaris* Berbasis Medium
Walne melalui Reaksi Esterifikasi dan
Transesterifikasi

Telah berhasil dipertahankan dihadapan Dewan Penguji dan diterima sebagai bagian persyaratan yang diperlukan untuk memperoleh gelar Sarjana Teknik pada Program Studi Teknologi Bioproses, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia.

DEWAN PENGUJI

Pembimbing : Dianursanti, ST, MT (.....)

Penguji : Dr. Muhammad Sahlan, S.Si, M.Eng (.....)

Penguji : Dr. Ir. Tania Surya Utami, M.T. (.....)

Penguji : Dr.rer.nat.Ir. Yuswan Muharram, M.T. (.....)

Ditetapkan di : Depok

Tanggal : 26 Juni 2012

KATA PENGANTAR

Puji dan syukur penulis panjatkan ke hadirat Allah SWT atas karunianya, sehingga penulis dapat menyelesaikan skripsi ini tepat pada waktunya. Berkat rahmat-Nya, penulis dapat menyelesaikan buku skripsi dengan judul “**Studi Awal Sintesis Biodiesel dari Lipid Mikroalga *Chlorella vulgaris* Berbasis Medium Walne melalui Reaksi Esterifikasi dan Transesterifikasi** ” untuk mencapai gelar Sarjana Teknik pada Departemen Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Indonesia.

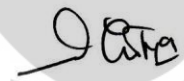
Penulis menyadari bahwa, tanpa bantuan dan bimbingan dari berbagai pihak, dari masa perkuliahan sampai pada penyusunan skripsi ini, sangatlah sulit bagi penulis untuk menyelesaikan skripsi ini. Oleh karena itu, penulis mengucapkan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada:

- (1) Dianursanti, ST, MT selaku dosen pembimbing yang telah menyediakan waktu, tenaga, dan pikiran untuk mengarahkan saya dalam penyusunan skripsi ini;
- (2) Ir. Rita Arbianti, M.Si selaku dosen pembimbing akademik yang telah menyediakan waktu dan membantu permasalahan akademik perkuliahan selama ini;
- (3) Ir. Yuliusman M.Eng selaku kordinator mata kuliah spesial Teknik Kimia FTUI;
- (4) Para dosen Departemen Teknik Kimia FTUI yang telah memberikan ilmu dan wawasannya;
- (5) Mama, Papa, Mba Wulan dan Mba Nita atas doa, dukungan dan semangat yang diberikan;
- (6) Rekan satu bimbingan: Gesti, Kak Ni'mat, Dimas, Prima, Ingrid dan Bang Yoga yang sudah membantu dalam pencarian sumber dan saling bertukar wawasan serta informasi yang ada;

- (7) Syifa, Indri, Nindya, Ester, Kak Prima, Dahlan, Fika, Ditio, Tos, Andre, Eldo, Hendra, Riku, Hika, Ian, Ziga, Mei, Renly, Mondy, Kak Nita, Kak Ius, David yang selalu ada memberikan semangat dan bantuannya;
- (8) Semua teman-teman Teknik Kimia dan Bioproses angkatan 2008 yang selalu memberikan dukungan dan semangat;
- (9) Semua pihak yang telah membantu penyusunan buku skripsi ini secara langsung maupun tidak langsung;

Penulis menyadari bahwa dalam skripsi ini masih terdapat banyak kekurangan. Oleh karena itu, penulis mengharapkan kritik dan saran yang membangun sehingga dapat menyempurnakan skripsi ini dan melaksanakan perbaikan di masa yang akan datang. Semoga tulisan ini dapat bermanfaat bagi para pembaca dan bagi dunia pendidikan dan ilmu pengetahuan.

Depok, Juni 2012



Destya Nilawati

HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI TUGAS AKHIR
UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS

Sebagai sivitas akademik Universitas Indonesia, saya yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama : Destya Nilawati
NPM : 0806460452
Program Studi : Teknologi Bioproses
Departemen : Teknik Kimia
Fakultas : Teknik
Jenis Karya : Skripsi

demikian pengembangan ilmu pengetahuan, menyetujui untuk memberikan kepada Universitas Indonesia **Hak Bebas Royalti Noneksklusif (*Non-exclusive Royalty-Free Right*)** atas karya ilmiah saya yang berjudul:

“Studi Awal Sintesis Biodiesel dari Lipid Mikroalga *Chlorella vulgaris* Berbasis Medium Walne melalui Reaksi Esterifikasi dan Transesterifikasi.”

berserta perangkat yang ada (jika diperlukan). Dengan Hak Bebas Royalti Noneksklusif ini Universitas Indonesia berhak menyimpan, mengalih media/formatkan, mengelola dalam bentuk pangkalan data (*database*), merawat, dan mempublikasikan tugas akhir saya selama tetap mencantumkan nama saya sebagai penulis/pencipta dan sebagai pemilik Hak Cipta.

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya.

Dibuat di : Depok

Pada tanggal : 26 Juni 2012

Yang menyatakan,



(Destya Nilawati)

ABSTRAK

Nama : Destya Nilawati
Program Studi : Teknologi Bioproses
Judul : Studi Awal Sintesis Biodiesel dari Lipid Mikroalga *Chlorella vulgaris* Berbasis Medium Walne melalui Reaksi Esterifikasi dan Transesterifikasi

Biodiesel berbasis mikroalga merupakan sumber energi alternatif yang cukup berpotensi karena sel mikroalga memiliki lipid yang dapat diproses lebih lanjut menjadi bahan bakar biodiesel. *Chlorella vulgaris* memiliki kadar lipid 14%-22%. Lipid mikroalga ini diekstrak menggunakan Soxhlet dengan pelarut heksana. Mikroalga hijau ini memiliki kemampuan untuk memfiksasi CO₂ melalui reaksi fotosintesis dengan bantuan energi cahaya. Pada penelitian ini, lipid mikroalga disintesis dengan dua metode yang pertama dilakukan esterifikasi dengan metanol dan katalis asam (H₂SO₄) pada 55°C selama 1 jam. Kemudian dilanjutkan dengan transesterifikasi dengan metanol dan katalis basa (KOH) pada 55°C selama 1 jam, kondisi ini menghasilkan biodiesel sebesar 76,43%. Metode yang kedua langsung dilakukan transesterifikasi dengan metanol dan katalis asam pada suhu 90°C selama 40 menit, dihasilkan biodiesel sebesar 85,5%. Biodiesel dari kedua metode sintesis tersebut kandungan metil ester palmitat yang paling dominan.

Kata kunci:

Chlorella vulgaris, biodiesel, transesterifikasi, lipid mikroalga, katalis asam, katalis basa

ABTRACT

Name : Destya Nilawati
Study Program : Bioprocess Engineering
Title : Preliminary Study of Biodiesel Synthesis from Microalgae
Lipid of *Chlorella vulgaris* Based Walne Medium through
Esterification and Transesterification Reactions

Microalgae-based biodiesel is an alternative energy source sufficient potential for microalgae cells have a lipid that can be further processed into biodiesel fuel. *Chlorella vulgaris* has a lipid content of 14% -22%. This microalgae lipids extracted using Soxhlet with hexane solvent green Microalgae have the ability to fixate CO₂ through photosynthesis reaction with the aid of light energy. In this study, In this study, lipid microalgae were synthesis with two methods, the first do esterification with methanol and acid catalyst (H₂SO₄) at 55°C for 1 hour. Then followed by transesterification with methanol and alkaline catalyst (KOH) at 55oC for 1 hour, these conditions produce biodiesel at 76.43%. The second method directly performed transesterification with methanol and acid catalyst at a temperature of 90oC for 40 minutes, 85.5% of biodiesel produced. The second method of synthesis of biodiesel from the content of palmitic methyl ester of the most dominant.

Keyword :

Chlorella vulgaris , biodiesel, transesterification, microalgae lipids, acid catalyst, alkaline catalyst

DAFTAR ISI

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS	iii
HALAMAN PENGESAHAN	iv
KATA PENGANTAR.....	v
HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI TUGAS AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS.....	vii
ABSTRAK	viii
ABTRACT	ix
DAFTAR ISI.....	x
DAFTAR GAMBAR.....	xii
DAFTAR TABEL	xiii
BAB I.....	1
PENDAHULUAN.....	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah	4
1.3 Tujuan Penelitian	4
1.4 Batasan Masalah.....	4
1.5 Sistematika Penulisan	4
BAB II	6
TINJAUAN PUSTAKA	6
2.1 Biodiesel.....	6
2.1.1 Sejarah Biodiesel.....	6
2.1.2 Definisi Biodiesel.....	8
2.2 Mikroalga sebagai Sumber Bahan Bakar Generasi Ketiga	11
2.3 Lipid dan Asam Lemak.....	11
2.4 Ekstraksi Lipid dengan Soxhlet	14
2.5 Reaksi Sintetis Biodiesel Konvensional	15
2.5.1 Esterifikasi.....	15
2.5.2 Transesterifikasi	16
2.6 Faktor-Faktor yang Mempengaruhi Reaksi	19

2.7 State of The Art.....	20
BAB III.....	23
METODE PENELITIAN	23
3.1 Diagram Alir Penelitian	23
3.2 Bahan Penelitian.....	24
3.3 Alat Penelitian.....	25
3.4 Variabel Penelitian	25
3.5 Prosedur Penelitian.....	26
3.5.1 Sterilisasi Peralatan	26
3.5.2 Persiapan Alga untuk Diekstrak Lipidnya	27
3.5.3 Ekstraksi Lipid	27
3.5.4 Sintesis Biodiesel	28
3.5.6 Tahap Analisa dan Evaluasi	29
BAB IV	30
HASIL DAN PEMBAHASAN	30
4.1 Ekstraksi Lipid dengan Metode Soxhlet	30
4.2 Proses Pembuatan Biodiesel dari Lipid Alga <i>Chlorella vulgaris</i>	31
4.3 Perbandingan Kedua Metode Sintesis Biodiesel dari Lipid Alga <i>Chlorella vulgaris</i>	33
BAB V.....	38
KESIMPULAN DAN SARAN	38
DAFTAR PUSTAKA	39
LAMPIRAN.....	41

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2. 1. Reaksi esterifikasi dari asam lemak menjadi metil ester.....	15
Gambar 2. 2. Reaksi transesterifikasi dari trigliseria dengan alkohol	16
Gambar 2. 3. Tahapan reaksi transesterifikasi.	17
Gambar 2. 4. State of the art sintesis biodiesel dari lipid mikroalga hijau melalui transesterifikasi	21
Gambar 3. 1. Diagram alir penelitian.....	23
Gambar 3. 2. Diagram Alir Sintesis Biodiesel melalui Esterifikasi dan Transesterifikasi.....	24
Gambar 3. 3. Diagram Alir Sintesis Biodiesel melalui Transesterifikasi.....	24
Gambar 3. 4. Rangkaian alat soxhlet.....	27
Gambar 3. 5. Peralatan untuk proses sintesis biodiesel.....	28
Gambar 3. 6. Rangkaian peralatan proses transesterifikasi lipid alga.....	29
Gambar 4. 1. Hasil transesterifikasi.....	31
Gambar 4. 2. Proses sintesis biodiesel dari lipid alga.....	32
Gambar 4. 3. Esterifikasi Katalis Asam pada Asam Lemak.....	34
Gambar 4. 4. Mekanisme Reaksi Transesterifikasi dengan Katalis Basa.....	35
Gambar 4. 5. Mekanisme Reaksi Transesterifikasi dengan Katalis Asam.....	36
Gambar 4. 6. Struktur Molekul Metil Palmitat.....	37

DAFTAR TABEL

Tabel 2. 1. Spesifikasi Bio Diesel menurut ASTM (USA), EDIN (Eropa) dan SNI (Indonesia).....	8
Tabel 2. 2. Karakteristik biodiesel	9
Tabel 2. 3. Perbandingan karakteristik bio diesel dengan solar.....	10
Tabel 2. 4. Kandungan asam lemak dalam beberapa spesies mikroalga	13
Tabel 2. 5. Persentase dan sifat fisik kimia minyak alga	14
Tabel 4. 1. Komponen Asam Lemak pada Lipid Berdasarkan Analisa GC MS....	30
Tabel 4. 2. Komponen Metil Ester pada Biodiesel Metode Sintesis Pertama Berdasarkan Analisa GC MS.....	32
Tabel 4. 3. Komponen Metil Ester pada Biodiesel Metode Sintesis Kedua Berdasarkan Analisa GC MS.....	33
Tabel 4. 4. Komponen Metil Ester Biodiesel dari Lipid <i>Chlorella vulgaris</i> dengan Kedua Metode.....	36

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Tidak dapat dipungkiri bahwa hingga saat ini, bahan bakar fosil merupakan bahan bakar yang paling luas dan paling sering digunakan oleh seluruh manusia di dunia ini. Menurut Departemen Energi dan Sumberdaya Mineral tahun 2003, konsumsi energi bahan bakar fosil memakan sebanyak 70% dari total konsumsi energi. Penggunaan jenis bahan bakar ini semakin lama semakin tinggi, seiring dengan meningkatnya aktifitas dan jumlah penduduk bumi ini. Semakin berkurangnya cadangan minyak di perut bumi, semakin tingginya harga minyak bumi dan juga semakin tingginya tingkat polusi gas sisa pembakaran, salah satunya karbon dioksida (CO₂) yang menjadi kontributor terbesar pemanasan global saat ini. Isu pemanasan global tersebut mendorong para ilmuwan untuk mencari sumber bahan bakar alternatif yang dapat diperbaharui dan ramah lingkungan. Salah satunya adalah pengembangan *biofuel* yaitu bahan bakar yang berbasis nabati, khususnya biodiesel.

Biodiesel merupakan bahan bakar dari minyak nabati maupun lemak hewan yang memiliki sifat menyerupai minyak diesel. Biodiesel terdiri dari mono-alkil ester yang dapat terbakar bersih. Biodiesel bersifat terbarukan, dapat menurunkan emisi kendaraan, bersifat melumasi dan dapat meningkatkan kinerja mesin. Biodiesel dibuat secara transesterifikasi ataupun esterifikasi minyak nabati dengan katalis basa ataupun asam sehingga menghasilkan metil ester (Sulistyo, 2010).

Di Indonesia yang luas lautnya lebih kurang 5,6 juta km² dengan garis pantai sepanjang 81.000 km, memiliki peluang untuk produksi biodiesel dari mikroalga (Departemen Kelautan dan Perikanan Indonesia, 2011). Pemilihan mikroalga sebagai kandidat yang baik untuk produksi bahan bakar karena memiliki efisiensi fotosintesis yang lebih tinggi, produksi biomassa yang lebih tinggi dan laju pertumbuhan yang lebih cepat dibandingkan dengan tanaman lainnya (Miao & Wu, 2006). Kondisi iklim dan geografis di Indonesia, seperti

intensitas sinar matahari, temperatur udara yang relatif tinggi dan ketersediaan lahan juga mendukung.

Produktivitas alga dalam menghasilkan biodiesel bisa tinggi karena beberapa faktor. Alga sangat efektif dalam mengubah nutrisi dan karbon dioksida (CO₂) dari air, dengan bantuan sinar matahari hingga menjadi energi. Proses penyerapan nutrisi CO₂, dan sinar matahari pada alga berlangsung sederhana, berbeda dengan proses serupa pada tanaman tingkat tinggi. Kelebihan alga dibanding bahan nabati lain adalah pengambilan minyaknya tanpa perlu penggilingan. Minyak alga bisa langsung diekstrak dengan bantuan zat pelarut, enzim, pemerasan, ekstraksi CO₂, ekstraksi ultrasonik dan *osmotic shock*.

Semua jenis alga memiliki komposisi kimia sel yang terdiri dari protein, karbohidrat, lemak (*fatty acids*) dan asam nukleat. Persentase keempat komponen tersebut bervariasi tergantung jenis alga. Ada jenis alga yang memiliki komponen *fatty acids* lebih dari 40%. Dari komponen *fatty acids* inilah yang akan diekstraksi dan diubah menjadi biodiesel.

Pada penelitian ini mikroalga yang digunakan adalah *Chlorella vulgaris*. Pemilihan mikroalga ini untuk memanfaatkan sumber daya domestik selain itu mikroalga ini juga tahan terhadap kontaminan. *C. vulgaris* termasuk jenis *chlorophyta* (alga hijau) yang memiliki kandungan klorofil yang relatif besar jika dibandingkan dengan jenis alga hijau lainnya, yaitu sebesar 3%. Sel tunggal *Chlorella* dapat membelah menjadi empat sel setiap 16 sampai 20 jam, memanfaatkan sinar matahari untuk fotosintesis (Hasegawa et al., 2005). Kandungan lipid dalam biomassa *Chlorella vulgaris* mampu mencapai 56% dari berat kering (Gouveia & Oliveira, 2009). Dilihat dari kandungan lipid yang cukup besar menunjukkan bahwa *C. vulgaris* berpotensi sebagai bahan baku biodiesel.

Penggunaan *biodiesel* memiliki beberapa keuntungan antara lain pengurangan karbon dioksida dan sebagai pengganti minyak bumi (Christi, 2008). Dari komponen lipid inilah yang akan diekstraksi dan diubah menjadi *biodiesel*. *Biodiesel* dari mikroalga hampir mirip dengan *biodiesel* yang diproduksi dari tumbuhan penghasil minyak (jarak pagar, sawit, dll), sebab semua *biodiesel* diproduksi menggunakan *triglycerides* (biasa disebut lemak) dari minyak nabati/alga (Sri Amini & Sugiyono, 2008).

Beberapa penelitian telah melakukan transesterifikasi pada lipid mikroalga. Salah satu yang telah dilaporkan adalah lipid mikroalga heterotrofik *Chlorella protothecoides* ditransesterifikasi dengan metanol dan variasi jumlah katalis asam sulfat (H_2SO_4) berdasarkan berat lipid alga pada suhu yang divariasikan selama 4 jam. Hasil terbaik dihasilkan saat kondisi katalis 100% (berdasarkan berat lipid alga) dengan perbandingan molar metanol dan lipid alga 56:1 pada suhu $30^\circ C$, dari lipid alga sebesar 9,12 gram dihasilkan biodiesel 8,637 gram (Miao & Wu, 2006). Selain menggunakan katalis asam ada yang menggunakan katalis basa, penelitian yang telah dilakukan terhadap mikroalga *Nannochloropsis* sp. dengan metanol dan kalium hidroksida (KOH) pada suhu $60^\circ C$ selama beberapa variasi waktu reaksi, hasil dari penelitian ini menyatakan bahwa yield biodiesel maksimal sebesar 89,7% (gram biodiesel/gram lipid alga) dihasilkan dengan transesterifikasi basa dengan 1% w/w KOH dari lipid alga dengan perbandingan molar metanol dan lipid alga 6:1 pada suhu $60^\circ C$ (Veillette et.al, 2011). Pada penelitian lainnya, lipid alga direaksikan dengan larutan metanol dan katalis NaOH. NaOH sebanyak 1% dari berat lipid alga dilarutkan ke dalam methanol 20% dari berat lipid alga (perbandingan molar methanol : lipid alga = 6:1). Larutan sodium metoksida tersebut ditambahkan ke dalam lipid alga yang telah dipanaskan terlebih dahulu sampai mencapai suhu $65^\circ C$. hasilnya biodiesel dengan cetane index 1,876 dan konversi 45% (Chumaidi, 2008).

Pada penelitian ini, lipid alga diperoleh dengan metode soxhlet menggunakan pelarut heksana. Setelah itu, diikuti dengan sintesis biodiesel. Prosedur pembuatan biodiesel diawali dengan penghitungan nilai asam lemak bebas (FFA) dalam lipid mikroalga. Jika kandungan FFA $< 2\%$ maka proses pembuatan biodiesel hanya melalui tahap transesterifikasi sedangkan jika FFA $> 2\%$ maka pembuatan biodiesel lebih baik dilakukan dalam 2 tahap yaitu reaksi esterifikasi dan transesterifikasi. Pada tahap uji kandungan FFA ini membutuhkan lipid alga sebanyak 2 sampai 5 gram (Kawaroe et al., 2010) . Jumlah lipid yang ada tidak mencapai nilai tersebut sehingga belum bisa ditentukan apakah sintesis melalui esterifikasi dahulu atau langsung transesterifikasi saja. Oleh karena itu, sintesis biodiesel yang dilakukan pada penelitian ini menjadi dua metode yang pertama melalui reaksi esterifikasi dan dilanjutkan dengan reaksi transesterifikasi,

yang kedua hanya melalui reaksi transesterifikasi. Dari kedua metode tersebut akan dibandingkan apakah lipid alga dapat diubah menjadi metil ester.

1.2 Rumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang masalah yang telah dipaparkan, maka rumusan permasalahan dari penelitian ini adalah bagaimana memperoleh biodiesel / FAME (*fatty acid methyl esters*) dari alga hasil kultivasi melalui proses transesterifikasi menggunakan metanol dan katalis pada suhu tertentu.

1.3 Tujuan Penelitian

Tujuan yang ingin dicapai pada penelitian ini adalah:

1. Mendapatkan jumlah FAME yang terbentuk dari kedua metode sintesis.
2. Mendapatkan komponen metil ester yang terbentuk dari kedua metode sintesis.

1.4 Batasan Masalah

Batasan yang digunakan dalam penelitian ini adalah:

1. Mikroalga dibudidayakan pada fotobioreaktor kolom gelembung di rumah kaca gedung S lantai 7 FTUI
2. Medium yang digunakan Medium Walne yang dilarutkan di air PAM tanpa dimasak.
3. Sumber karbon mikroalga berasal dari tablet CO₂.
4. Pencahayaan yang diberlakukan bersifat alami yaitu menggunakan cahaya matahari.
5. Ekstraksi lipid alga menggunakan metode soxhlet.
6. Pada metode sintesis pertama kondisi reaksi pada suhu 55°C selama 1 jam sedangkan metode sintesis kedua pada suhu 90°C selama 40 menit.

1.5 Sistematika Penulisan

Sistematika penulisan yang digunakan dalam penulisan skripsi ini adalah:

BAB I : PENDAHULUAN

Bab ini berisi penjelasan mengenai latar belakang diadakannya penelitian, rumusan masalah yang akan dibahas, tujuan penelitian yang ingin dicapai, batasan masalah dari penelitian yang akan dilakukan serta penjelasan mengenai sistematika penulisan makalah skripsi.

BAB II : TINJAUAN PUSTAKA

Bab ini berisi tinjauan umum mengenai biodiesel, mikroalga sebagai sumber bahan bakar alternatif, lipid dan asam lemak mikroalga, ekstraksi lipid serta reaksi sintesis biodiesel: esterifikasi dan transesterifikasi .

BAB III : METODE PENELITIAN

Bab ini berisi penjelasan tentang diagram alir penelitian, variabel penelitian, prosedur penelitian serta alat dan bahan yang nantinya akan digunakan.

BAB IV : HASIL DAN PEMBAHASAN

Bab ini berisi data-data hasil pengamatan dan pengolahannya beserta pembahasannya.

BAB V : KESIMPULAN

Bab ini berisi kesimpulan dari penelitian yang telah dilakukan berdasarkan hasil yang telah didapat pada bab sebelumnya.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Biodiesel

2.1.1 Sejarah Biodiesel

Transesterifikasi minyak nabati pertama kali dilakukan pada tahun 1853 oleh 2 orang ilmuwan, yaitu E. Duffy dan J. Patrick. Hal ini terjadi sebelum mesin diesel pertama ditemukan. Baru pada tanggal 10 Agustus 1893 di Augsburg, Jerman, Rudolf Diesel mempertunjukkan model mesin diesel penemuannya pada world fair tahun 1898 di Paris, Prancis. Rudolph Diesel memamerkan mesin dieselnnya yang menggunakan bahan bakar 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 terbarukan 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% bio diesel 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 (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 di perkirakan akan semakin banyak adalah jenis minyak kedelai, minyak kacang dan minyak kelapa 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 lain 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 D 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 2.1 (Surendro, 2010) untuk menjamin konsistensi kualitas biodiesel untuk memenuhi spesifikasi tergantung pada kondisi proses pengolahan dan pemurnian produk setelah produksi.

Tabel 2. 1. Spesifikasi Bio Diesel menurut ASTM (USA), EDIN (Eropa) dan SNI (Indonesia) (Surendro, 2010)

Karakteristik	ASTM D-6571	EDIN 51606	SNI
Density @ 15° C	0,875 – 0,9 g/ml	0,875 – 0,9 g/ml	0,85 – 0,89 g/ml
Viscosity @ 40° C	1,9 – 6,0 mm ² /sec	3,5 – 5,0 mm ² /sec	2,3 – 6,0 mm ² /sec
Flashpoint	130° C	110° C	100° C
Water & Sediment	0,050 max % vol	0,030 max % vol	0,050 max % vol
Acid number	0,8	0,8	0,8
Free Glycerin	0,02	0,02	0,02 max
Total Glycerin	0,24	0,25	0,24 max
Cetane	47 min	49 min	51 min
Carbon Residue	0,05 % max	0,05 % max	0,05 % max

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 potensial 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 (O₃), nitrogen oksida (NO_x), sulfur oksida (SO_x) dan hidro karbon relatif lainnya.

Tabel 2. 2. Karakteristik biodiesel (Surendro, 2010)

Gravitasi spesifik (gr/mL)	0,87 – 0,89
Viskositas kinematik (mm ² /s) @ 40° C	3,7 – 5,8
Angka setana	46 – 70
Nilai pemanasan tertinggi (Btu/lb)	16.928 – 17.996
Sulfur (% wt)	0,0 – 0,0024
Titik asap (<i>Cloud point</i> , °C)	-11 – 16
Titik tuang (<i>Pour point</i> , °C)	-15 – 13
Angka iodine	60 – 135
Nilai pemanasan terendah (Btu/lb)	15.700 – 16.735

Biodiesel mempunyai sifat kimia dan fisika yang serupa dengan petroleum diesel. Walaupun kandungan kalorinya hampir sama tetapi karena biodiesel mengandung oksigen, *flash point* lebih tinggi sehingga tidak mudah terbakar. Disamping itu, biodiesel tidak mengandung sulfur dan senyawa benzene yang karsinogenik, sehingga biodiesel merupakan bahan bakar yang lebih bersih dan lebih mudah ditangani dibandingkan petroleum diesel. Perbandingan emisi hasil pembakaran minyak solar dengan biodiesel (yang diperoleh melalui pencampuran metil ester minyak nabati dengan solar) dapat dilihat pada tabel 2.3.

Tabel 2. 3. Perbandingan karakteristik bio diesel dengan solar (Surendro, 2010)

No.	Parameter	Satuan	BBM Solar	Bio diesel
1	Densitas	Kg/m ³	820 – 870 (15 °C)	820 – 870 (45 °C)
2	Viskositas kinematika (40° C)	Mm ² /s (cSt)	1,6 – 5,8	2,3 – 6,0
3	Angka setana	°C	Min. 45	Min. 51
4	Titik nyala	°C	Min. 60	Min. 100
5	Titik embun	°C		Maks. 18
6	Titik tuang	Rating	Maks. 18	
7	Korosi garis tembaga	3 jam pada 50 °C	Maks. No. 1	Maks. No. 3
	Pada sampel tidak terdistilasi	% vol	Maks. 0,1	Maks. 0.30
8	Residu karbon	% (m/m)		
	Pada sampel tidak terdistilasi	% (m/m)		Maks. 0,05
9	Sedimen dan air	°C	Maks. 0,05	Maks. 0,05
10	90% (v/v) kembali pada suhu distilasi	°C		Maks. 360
11	95% (v/v) kembali pada suhu distilasi	°C	Maks. 370	
12	Kandungan debu (debu sulfat)	% (m/m)	Maks. 0,01	Maks. 0,02
13	Kandungan sulphur	Ppm-m (mg/kg)	Maks. 5000	Maks. 100
14	Kandungan fosfor	Ppm (mg/kg)		Maks. 10
15	Tingkat keasaman	Mg-KOH/g	Maks. 0,6	Maks. 0,8
16	Gliserol bebas	% (m/m)		Maks. 0,02
17	Griserol total	% (m/m)		Maks. 0,24
18	Kandungan ester	% (m/m)		Maks. 96,5
19	Angka yodium	% (m/m)		Maks. 115
20	Tes halphen	% (m/m)		Negative

2.2 Mikroalga sebagai Sumber Bahan Bakar Generasi Ketiga

Mikroalga dikenal sebagai tanaman yang memiliki reproduksi secara non seksual yang memiliki kemampuan menyerap karbon dioksida dan sejumlah nutrisi di dalam air kemudian mengubahnya menjadi lipid, protein dan karbohidrat dalam selnya serta melepaskan oksigen sebagai gas sisa proses metabolisme.

Ide penggunaan mikroalga sebagai bahan bakar bukanlah ide yang baru, sejak tahun 1970an Amerika melalui lembaga NREL (National Renewable Energy Laboratory) telah melakukan riset-riset *screening*, *genetic engineering* hingga system produksi masalahnya. Bahkan jauh sebelum itu Golueke pada tahun 1957 telah melakukan riset mengolah mikroalga menjadi bahan bakar yakni gas metan melalui proses anaerobik. Saat ini beberapa negara telah mengembangkan mikroalga sebagai bahan bakar biodiesel secara intensif. Meksiko telah mengembangkan budidaya mikroalga dengan *open ponds* secara besar-besaran sebagai sumber energi bahan bakar demikian juga dengan Singapura yang telah menginvestasikan miliaran dollar untuk membangun pembangkit listrik dari alga bahkan Roma Italia telah menyiapkan pembangkit listrik dan biodiesel dari ganggang, PLTG (Pembangkit Listrik Tenaga Ganggang) untuk mencukupi kebutuhan listrik dan bahan bakar di pelabuhan Venesia.

Meskipun bukan hal baru, menurut Chisti dan Gavirelsu biodiesel mikroalga menjadi hal yang sangat penting karena eskalasi harga minyak bumi dunia dan yang lebih signifikan adalah isu pemanasan global karena penggunaan bahan bakar fosil.

2.3 Lipid dan Asam Lemak

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), *lesitin*, *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 linoleat hanyalah elemen pelengkap atau minor. Kelas *Bacillariophyceae* mengandung asam lemak palmitat, heksedekenoat dan C20-asam pelienoat. Mikroalga merah *Porphyridium cruentum* dan *P.aeruginum* memiliki tingkat asam lemak arahidoneat lebih tinggi seperti asam palmitat, oleat, linoleat. *Chrysophyta* 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 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 tidak jenuh, seperti linoleat, *eicosapentaenoic acid* (EPA) dan *docosahexaenoic acid* (DHA) (Skjak-Braek, 1992). Mikroalga mengandung lemak dalam jumlah yang besar terutama asam arachidonat (AA, 20:4 ω 6) (yang mencapai 36% dari total asam lemak) dan sejumlah asam eikosapentaenoat (EPA, 20:5 ω 3) (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). Biomassa mikroalga adalah sumber yang kaya akan beberapa nutrien, seperti asam lemak ω 3 dan ω 6, asam amino esensial (leusin, isoleusin, valin, dan lain-lain) serta karoten (Becker, 1994). Beberapa mikroalga menyajikan spektrum asam lemak yang lebih besar, ketika dibandingkan dengan tanaman yang mengandung minyak, selain itu juga mengandung struktur molekul dengan lebih dari 18 atom karbon (Belarbi et al., 2000).

Komposisi asam lemak mikroalga juga bervariasi secara kuantitatif dan kualitatif dengan kondisi pertumbuhan. Disamping asam lemak yang telah disebutkan, mikroalga juga mensintesis beberapa kelas asam lemak yang baru seperti klorosulfolipid, yang dilaporkan telah ditemukan dalam *Chrysophyceae*, *Chlorophyceae* dan *Cyanophyceae*.

Dari hasil penelitian yang telah dilakukan oleh Kawaroe et al.,(2009), pada tabel 2.4 dijabarkan kandungan senyawa asam lemak dari beberapa spesies mikroalga.

Tabel 2. 4. Kandungan asam lemak dalam beberapa spesies mikroalga (Kawaroe et al., 2010)

Nama senyawa	<i>Scendesmus</i> sp.	<i>Chlorella</i> sp.	<i>Nannochloropsis</i> sp.	<i>Spirulina</i> sp.
Asam kapriat	0,07	-	0,30	0,07
Asam laurat	0,22	0,02	0,99	3,08
Asam myristat	0,34	-	7,06	2
Asam stearat	13,85	29,50	-	3,5
Asam palmitat	20,29	8,09	23,07	17,28
Asam oleat	-	2,41	12,25	22,58
Asam valerat	-	10,06	-	-
Asam margarit	-	-	-	-
Asam palmitoleat	9,78	2,15	42,32	0,24
Asam palmitolineat	-	-	-	-
Asam linoleat	25,16	45,07	2,47	9,93
Asam linolenat	16,16	11,49	-	-
Gliserol trilaurat	3,73	-	-	-
Vinil laurat	35,52	-	-	-

Sebagai bahan baku biodiesel lipid alga harus memiliki spesifikasi yang sudah ditetapkan oleh suatu negara untuk dapat dipakai sebagai bahan bakar. Berikut karakteristik dari beberapa sampel lipid alga.

Tabel 2. 5. Persentase dan sifat fisik kimia minyak alga (Kumar et al., 2011)

Sampel	Persentase minyak (w/w)	pH	Berat jenis (g/cm³)	Viskositas pada 40°C (mm²/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	0,868	3,9
<i>Rhizoclonium</i>	11,64	7	0,889	4,3
<i>Cladophora</i>	11,76	6	0,892	3,8

Tabel 2.5 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 berat jenis dari biofuel yang diberikan oleh EN 14214 dan ISO 15607 (0,86-0,90g/cm), hanya sampel lipid *Tolypothrix* yang menunjukkan nilai yang lebih rendah 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.

2.4 Ekstraksi Lipid dengan Soxhlet

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

Prinsip soxhlet ialah ekstraksi menggunakan pelarut yang selalu baru yang umumnya sehingga terjadi ekstraksi kontinu dengan jumlah pelarut konstan dengan adanya pendingin balik. Metode soxhlet ini dipilih karena pelarut yang digunakan lebih sedikit (efisiensi bahan) dan larutan sari yang dialirkan melalui sifon tetap tinggal dalam labu, sehingga pelarut yang digunakan untuk mengekstrak sampel selalu baru dan meningkatkan laju ekstraksi. Waktu yang

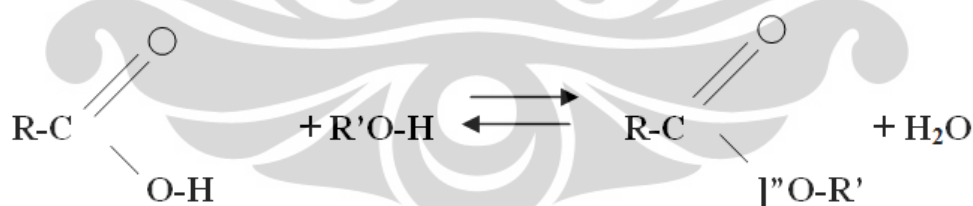
digunakan lebih cepat. Kerugian metode ini ialah pelarut yang digunakan harus mudah menguap dan hanya digunakan untuk ekstraksi senyawa yang tahan panas.

2.5 Reaksi Sintetis Biodiesel Konvensional

2.5.1 Esterifikasi

Reaksi esterifikasi merupakan reaksi antara asam lemak bebas dengan alkohol membentuk ester dan air. Reaksi yang terjadi merupakan reaksi *endoterm*, sehingga memerlukan pasokan kalor dari luar. Temperatur untuk pemanasan tidak terlalu tinggi yaitu 55-60° C (Kac, 2011)

Esterifikasi adalah konversi dari asam lemak bebas menjadi ester. Esterifikasi mereaksikan minyak lemak dengan alkohol. Katalis-katalis yang cocok adalah zat berkarakter asam kuat dan karena ini asam sulfat, asam sulfonat *organic* atau resin penukar kation asam kuat merupakan katalis-katalis yang biasa terpilih dalam praktek industrial. Untuk mendorong agar reaksi dapat berlangsung ke konvensional yang sempurna pada temperatur yang rendah (misalnya paling tinggi 120 °C), reaktan metanol harus ditambahkan dalam jumlah yang sangat berlebih dan air produk ikutan reaksi harus disingkirkan dari fasa reaksi, yaitu fasa minyak. Melalui kombinasi-kombinasi yang tepat dari kondisi-kondisi reaksi dan metode penyingkiran air, konversi sempurna asam-asam lemak ke ester mestinya dapat dituntaskan dalam waktu 1 jam. Reaksi esterifikasi dapat dilihat pada gambar 2.1.

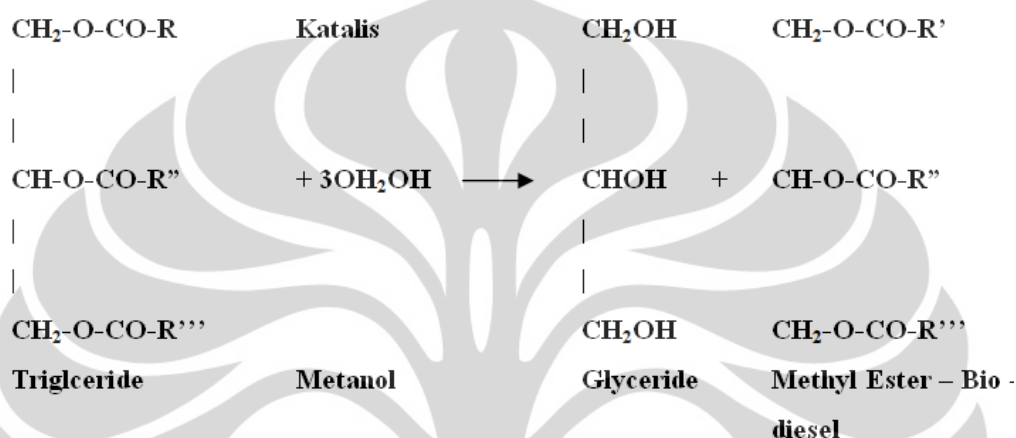


Gambar 2. 1. Reaksi esterifikasi dari asam lemak menjadi metil ester. (Surendro, 2010)

Esterifikasi biasa dilakukan untuk membuat biodiesel dari minyak berkadar asam lemak bebas tinggi (berangka asam ≥ 5 mg-KOH/g). Pada tahap ini, asam lemak bebas akan dikonversikan menjadi metil ester. Tahap esterifikasi diumpamakan ke tahap transesterifikasi, air dan bagian terbesar katalis asam yang dikandungnya harus dihilangkan terlebih dahulu.

2.5.2 Transesterifikasi

Transesterifikasi (disebut juga alkoholisis) 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 transesterifikasi trigliserida menjadi metil ester dapat dilihat pada Gambar 2.2.



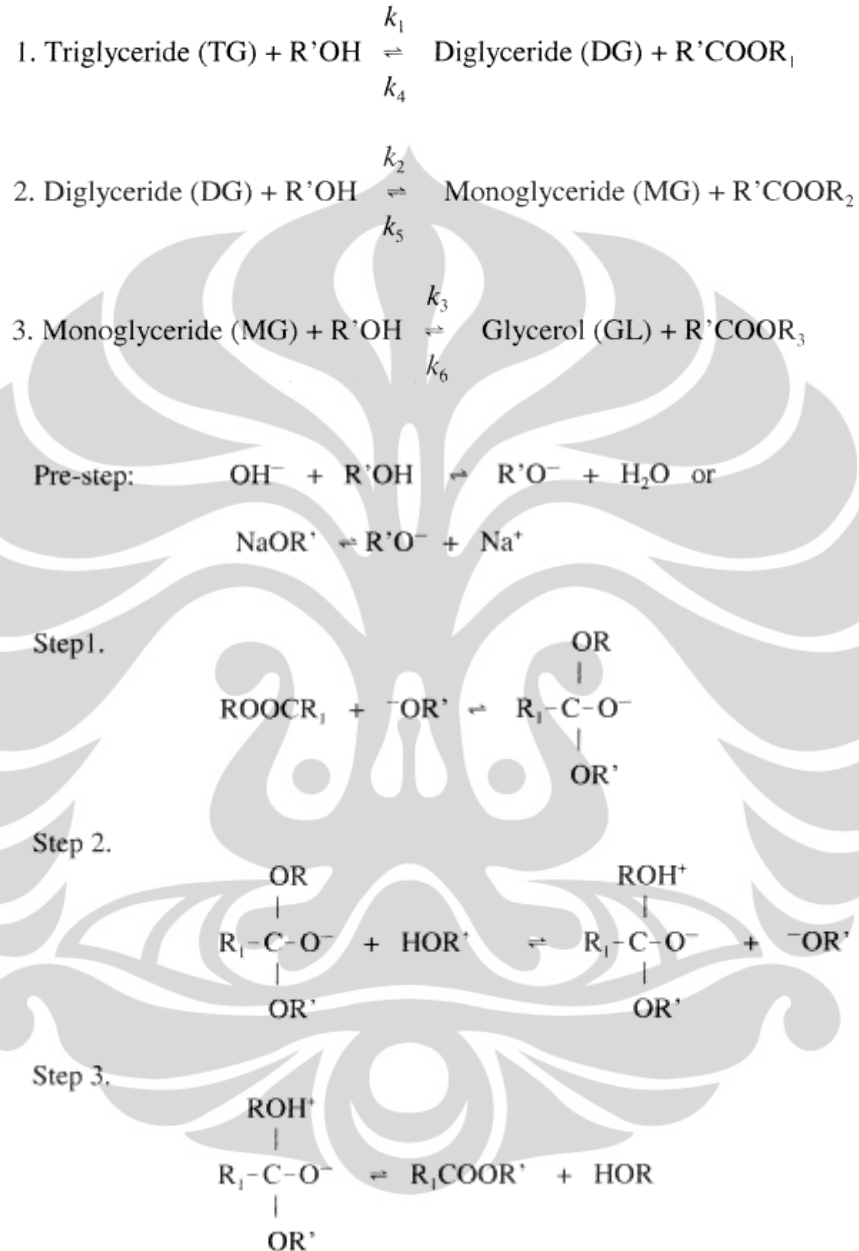
Gambar 2. 2. Reaksi transesterifikasi dari trigliserida dengan alkohol (Surendro, 2010)

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.

Transesterifikasi 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.

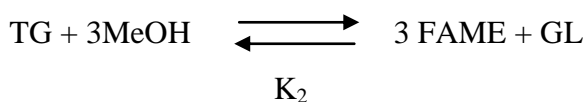


Where R-OH diglyceride, R₁ long chain alkyl group, and R' short alkyl group

Gambar 2. 3. Tahapan reaksi transesterifikasi (Ma, F.& Hanna, M.A., 1999).

Ada pun persamaan kinetika reaksi proses transesterifikasi adalah sebagai berikut:

Persamaan reaksi transesterifikasi :





Persamaan umum ketika reaksi :

$$(-r_A) = - \frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A^\alpha C_\varepsilon C_\gamma^\gamma D - k_2 C_A^\alpha C_\varepsilon C_\gamma^\gamma D \quad (2)$$

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.

2.6 Faktor-Faktor yang Mempengaruhi Reaksi

Sebelum proses reaksi utama pembuatan biodiesel (reaksi esterifikasi dan transesterifikasi) dijalankan, ada beberapa hal yang perlu diperhatikan, antara lain

a. Jenis alkohol dan perbandingan molar dengan bahan baku

Jenis alkohol yang digunakan adalah alkohol dengan jumlah atom C yang lebih sedikit. Jumlah atom C yang lebih sedikit memberikan kecepatan reaktivitas yang lebih tinggi dibanding dengan alkohol dengan jumlah atom C lebih banyak. Alkohol jenis metanol memberikan hasil yang lebih baik sebagai reaktan dibandingkan etanol maupun butanol.

Secara karakteristik methanol merupakan cairan yang tidak berwarna, polar dan mudah terbakar. Zat yang biasanya dibuat dari gas alam ini, larut dalam air, alkohol, ester dan sebagian besar pelarut organik tapi sedikit larut dalam lemak dan minyak.

Disamping jenis alkohol, perbandingan molaritas pereaktan juga mempengaruhi proses reaksi biodiesel. Perbandingan molaritas antara alkohol dengan trigliserida menentukan berjalannya proses reaksi pembentukan biodiesel, perbandingan molaritas yang semakin besar akan meningkatkan laju reaksi sampai batas tertentu. Penggunaan metanol yang berlebihan akan memperlambat proses hidrolisis (penyabunan) terhadap ester karena metanol dalam bentuk ion metoksida bereaksi cepat dengan trigliserida membentuk metil ester. Dari studi literatur yang ada, perbandingan terbaik diberikan pada perbandingan molar alkohol banding trigliserida sebesar 6:1. Perbandingan ini memberikan konversi reaksi 98-99%.

b. Pengaruh katalis

Katalis merupakan bahan yang digunakan untuk membantu mempercepat proses reaksi. Katalis yang digunakan dalam proses pembuatan biodiesel dapat menggunakan katalis asam maupun katalis basa. Dari hasil riset, katalis basa yang dapat digunakan antara lain, NaOH, KOH, NaOCH₃, dan KOCH₃. Konsentrasi katalis yang semakin tinggi akan semakin meningkatkan laju reaksi pembentukan biodiesel. Konsentrasi katalis basa yang digunakan biasanya antara 0,5-1,5% dari jumlah minyak nabatinya.

NaOH lazim dipilih sebagai katalis dalam proses pembuatan biodiesel. Bahan ini bersifat basa yang sangat korosif dan berbahaya sehingga dalam penanganannya harus sangat hati-hati, gunakan selalu safety glasses, hindari kontak langsung dengan kulit dan mata, disamping itu sifat higroskopisnya menjadikan NaOH harus disimpan ditempat yang rapat dan aman.

Selain proses transesterifikasi dengan katalis basa di atas, karena proses biodiesel mikroalga ini melalui tahap esterifikasi juga, maka katalis asam akan digunakan dalam proses esterifikasinya. Dalam proses esterifikasi, katalis dengan karakter asam kuat cocok digunakan.

Asam sulfat dipilih dalam proses esterifikasi ini. Asam sulfat merupakan cairan kental yang amat korosif ini dapat menyebabkan iritasi kulit, mata dan saluran pernafasan. Maka untuk keamanannya gunakan sarung tangan dari bahan PE atau CPE, gunakan pelindung muka dan respirator udara.

c. Pengaruh suhu

Kenaikan suhu akan diikuti dengan kenaikan kecepatan reaksi pembentukan biodiesel semakin tinggi suhu sehingga semakin besar konversi yang dihasilkan. Namun suhu reaksi biodiesel sebaiknya berada dibawah titik didih peraktan alkoholnya yakni metanol yang memiliki titik didih 65°C . Keberadaan suhu di atas titik didih metanol dikhawatirkan akan menyebabkan penguapan metanol yang akan menghambat laju reaksi.

2.7 State of The Art

Di bawah ini adalah *mapping* penelitian sintesis biodiesel dari lipid mikroalga hijau yang sudah pernah dilakukan. Pemetaan diklasifikasi berdasarkan katalis yang digunakan saat reaksi transesterifikasi pada beberapa mikroalga hijau.

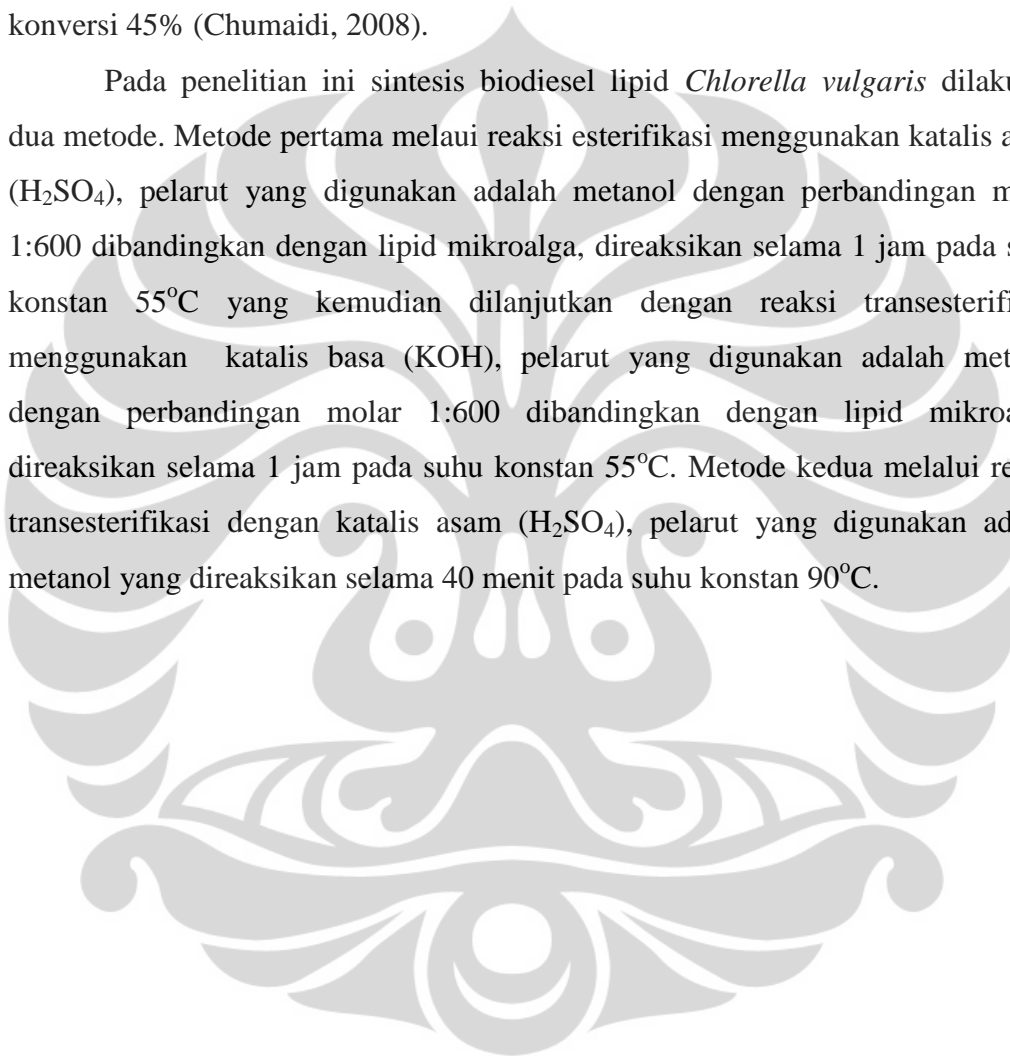
		Mikroalga Hijau		
		<i>Chlorella protothecoides</i>	<i>Nannochloropsis</i> sp.	<i>Chlorella vulgaris</i>
Transesterifikasi	Katalis Basa		Veillette et.al, 2011	Penelitian ini
	Katalis Asam	Miao & Wu, 2006 D'Oca, Marcelo G. Montes et al, 2011		
In Situ Transesterifikasi	Katalis Basa			Velasquez-Orta, S.B et al, 2012
	Katalis Asam	Li, Penglin et al , 2011 D'Oca, Marcelo G. Montes et al, 2011		

Gambar 2. 4. State of the art sintesis biodiesel dari lipid mikroalga hijau melalui transesterifikasi. Beberapa penelitian telah melakukan transesterifikasi pada lipid mikroalga. Salah satu yang telah dilaporkan adalah lipid mikroalga heterotrofik *Chlorella protothecoides* ditransesterifikasi dengan metanol dan variasi jumlah katalis asam sulfat (H_2SO_4) berdasarkan berat lipid alga pada suhu yang divariasikan selama 4 jam. Hasil terbaik dihasilkan saat kondisi katalis 100% (berdasarkan berat lipid alga) dengan perbandingan molar metanol dan lipid alga 56:1 pada suhu $30^\circ C$, dari lipid alga sebesar 9,12 gram dihasilkan biodiesel 8,637 gram (Miao & Wu, 2006).

Selain menggunakan katalis asam ada yang menggunakan katalis basa, penelitian yang telah dilakukan terhadap mikroalga *Nannochloropsis* sp. dengan metanol dan kalium hidroksida (KOH) pada suhu $60^\circ C$ selama beberapa variasi waktu reaksi, hasil dari penelitian ini menyatakan bahwa yield biodiesel maksimal sebesar 89,7% (gram biodiesel/gram lipid alga) dihasilkan dengan transesterifikasi basa dengan 1% w/w KOH dari lipid alga dengan perbandingan molar metanol

dan lipid alga 6:1 pada suhu 60°C (Veillette et.al, 2011). Pada penelitian lainnya, lipid alga direaksikan dengan larutan metanol dan katalis NaOH. NaOH sebanyak 1% dari berat lipid alga dilarutkan ke dalam methanol 20% dari berat lipid alga (perbandingan molar methanol : lipid alga = 6:1). Larutan sodium metoksida tersebut ditambahkan ke dalam lipid alga yang telah dipanaskan terlebih dahulu sampai mencapai suhu 65°C. hasilnya biodiesel dengan cetane index 1,876 dan konversi 45% (Chumaidi, 2008).

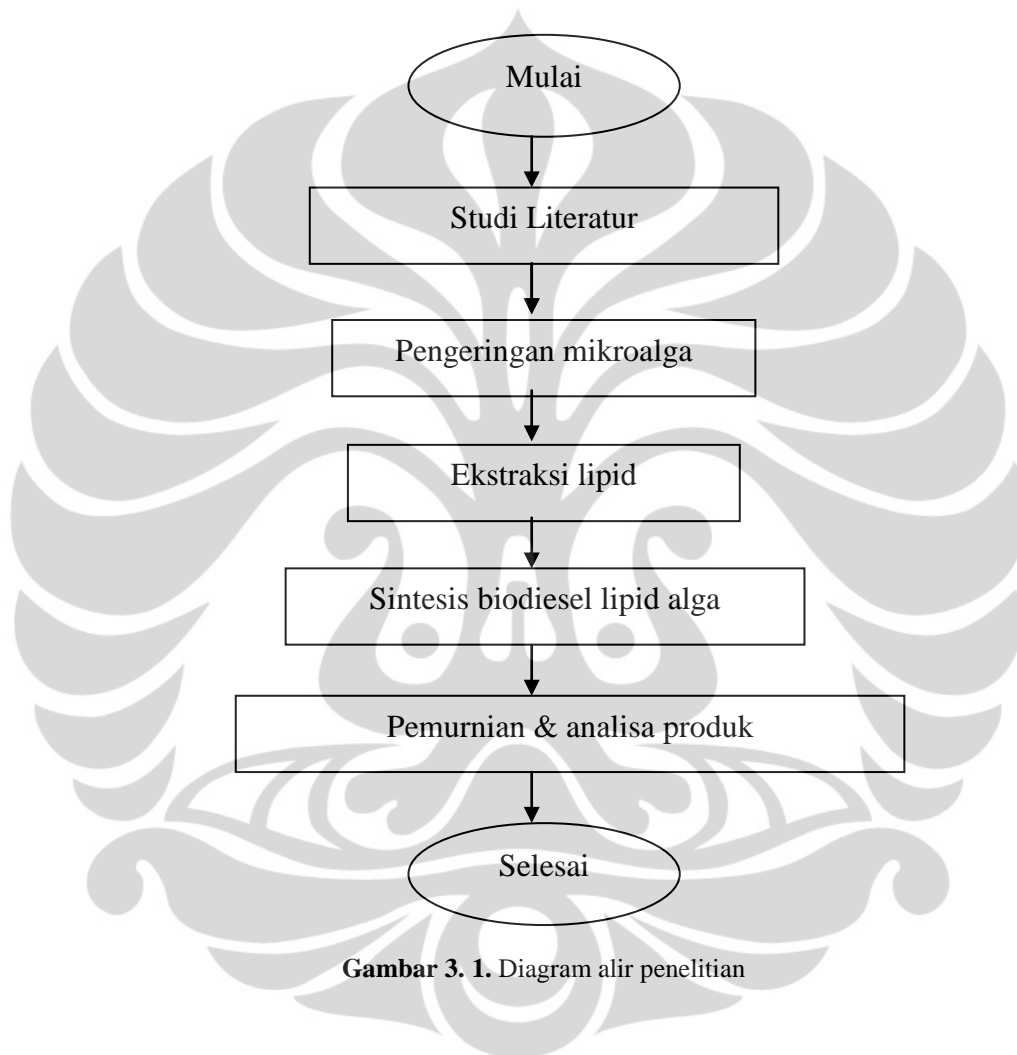
Pada penelitian ini sintesis biodiesel lipid *Chlorella vulgaris* dilakukan dua metode. Metode pertama melalui reaksi esterifikasi menggunakan katalis asam (H₂SO₄), pelarut yang digunakan adalah metanol dengan perbandingan molar 1:600 dibandingkan dengan lipid mikroalga, direaksikan selama 1 jam pada suhu konstan 55°C yang kemudian dilanjutkan dengan reaksi transesterifikasi menggunakan katalis basa (KOH), pelarut yang digunakan adalah metanol dengan perbandingan molar 1:600 dibandingkan dengan lipid mikroalga, direaksikan selama 1 jam pada suhu konstan 55°C. Metode kedua melalui reaksi transesterifikasi dengan katalis asam (H₂SO₄), pelarut yang digunakan adalah metanol yang direaksikan selama 40 menit pada suhu konstan 90°C.



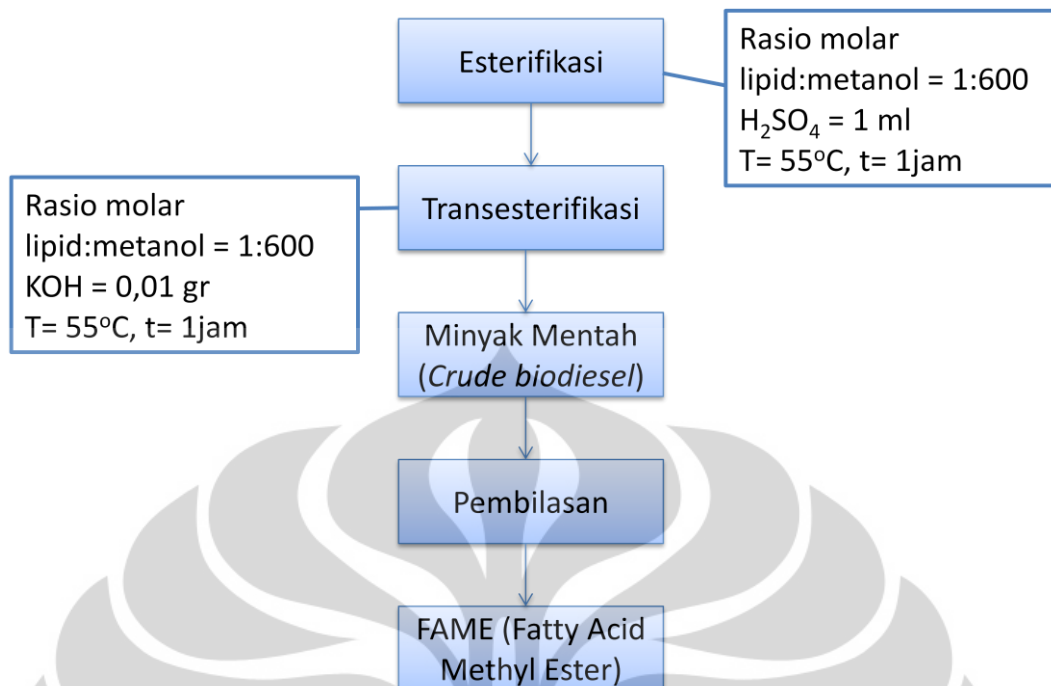
BAB III

METODE PENELITIAN

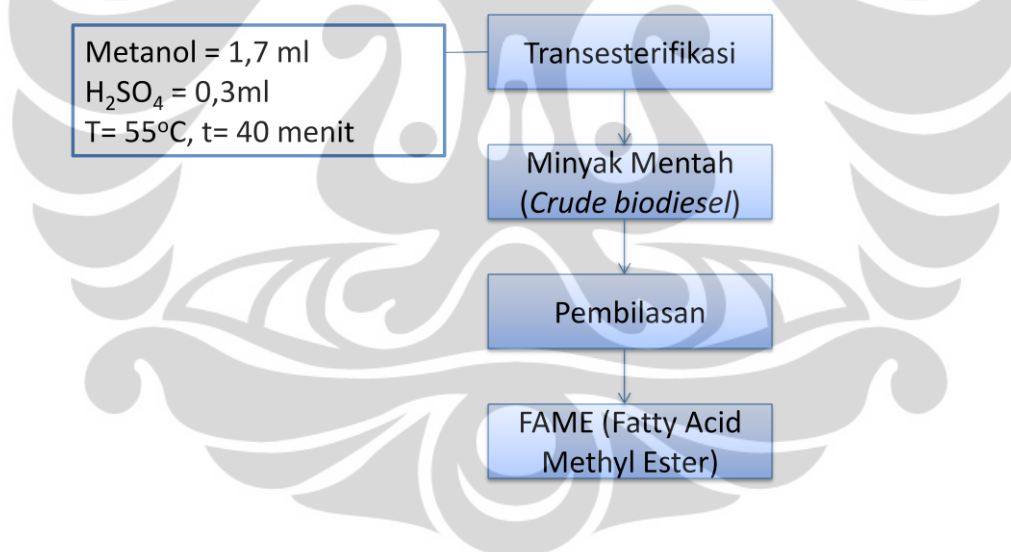
3.1 Diagram Alir Penelitian



Gambar 3. 1. Diagram alir penelitian



Gambar 3. 2. Diagram Alir Sintesis Biodiesel melalui Esterifikasi dan Transesterifikasi



Gambar 3. 3. Diagram Alir Sintesis Biodiesel melalui Transesterifikasi

3.2 Bahan Penelitian

Bahan penelitian yang digunakan untuk melakukan prosedur penelitian adalah:

1. Mikroalga hijau *Ch. vulgaris* yang telah dihitung berat kering sel awalnya (X).
2. Alkohol 70% untuk sterilisasi alat.
3. Heksana sebagai pelarut ekstraksi lipid.
4. Aquadest untuk membilas sampel.

5. H₂SO₄ sebagai katalis.
6. KOH sebagai katalis.

3.3 Alat Penelitian

Peralatan yang digunakan pada penelitian ini terdiri dari:

1. Peralatan *glassware* yang terdiri dari erlenmeyer 250 ml dan 50 ml, pipet ukur 5 ml, pipet pasteur, gelas ukur 10 ml, botol gelas sel sampel, cawan petri serta beaker glass 100 ml dan 1000 ml.
2. Hotplate stirrer.
3. Peralatan soxhlet.
4. Selang silikon dan selang plastik.
5. Bunsen spiritus dan *spayer* alkohol 70%.
6. Oven (untuk sterilisasi alat dan mengeringkan sel *Ch. vulgaris*).
7. *Spectro UV-VIS RS Spectrometre*, LaboMed. Inc.
8. *Centrifuge*.
9. Labu pisah.
10. Statif.
11. Sonikator.
12. Pompa.

3.4 Variabel Penelitian

Variabel yang dapat ditentukan dalam penelitian ini adalah:

1. Variabel bebas
Variabel ini adalah variabel yang diatur pada harga tertentu. Variabel bebas yang ditentukan dalam penelitian ini adalah volume pelarut metanol.
2. Variabel terikat
Variabel terikat ini besarnya didapatkan lewat pengukuran (data yang diinginkan). Variabel terikat pada penelitian ini adalah jumlah FAME yang dihasilkan.
3. Variabel tetap
Variabel tetap dalam penelitian ini adalah massa lipid alga.

3.5 Prosedur Penelitian

Berikut ini akan dijelaskan tahapan penelitian mulai dari persiapan hingga sintesis lipid alga.

3.5.1 Sterilisasi Peralatan

Sebelum digunakan, seluruh peralatan untuk riset yang akan bersentuhan langsung dengan *Chlorella* disterilisasi terlebih dahulu agar tidak terkontaminasi bakteri pengganggu yang dapat menghambat/mengganggu pertumbuhan *Chlorella*.

Langkah-langkah sterilisasi alat :

1. Pencucian Alat

Peralatan yang digunakan dicuci terlebih dahulu dengan air dan sabun cuci sampai bersih lalu dibilas dengan air sampai tidak terdapat lagi sisa sabun pada peralatan yang akan digunakan.

2. Pengeringan

Peralatan yang telah dicuci kemudian dibilas sampai bersih, selanjutnya dikeringkan menggunakan tisu kering atau dengan kompresor udara. Kemudian semua peralatan kaca yang memiliki rongga ditutup dengan *aluminium foil* untuk mencegah masuknya kontaminan setelah disterilisasi.

3. Sterilisasi

Peralatan dari kaca/logam disterilisasi menggunakan *oven* dengan suhu 120°C selama ± 1 jam, sedangkan peralatan dari plastik atau berdimensi besar cukup direndam dalam alkohol 70% selama ± 5 menit dan direndam lagi sebelum dipakai.

4. Penyimpanan

Peralatan kaca/logam dan peralatan dari plastik yang telah disterilisasi selanjutnya disimpan dalam lemari penyimpanan kedap udara yang dilengkapi dengan lampu UV. Hal-hal yang perlu diperhatikan yaitu lingkungan pada lemari kerja dan *transfer box* juga harus bersih dan steril, caranya dengan dilap terlebih dahulu, lalu disemprot dengan alkohol 70% dan diratakan dengan lap/tisu kering dan bersih. Lemari penyimpanan alat dan transfer box harus menggunakan lampu UV untuk mencegah pertumbuhan kuman dan dimatikan saat akan digunakan untuk kerja. Dan

yang tidak kalah penting yaitu tangan praktikan juga harus selalu bersih, dicuci terlebih dahulu dan dilumuri spray alkohol 70% sebelum mulai bekerja atau mengambil data.

3.5.2 Persiapan Alga untuk Diekstrak Lipidnya

Alga yang telah dikultivasi dipisahkan dengan mediumnya dengan cara disentrifugasi. Setelah itu, medium dibuang dan cake alga diambil. Cake alga itu dikeringkan dengan oven pada suhu 60°C .

3.5.3 Ekstraksi Lipid



Gambar 3. 4. Rangkaian alat soxhlet

Ekstraksi lipid alga dengan metode soxhlet :

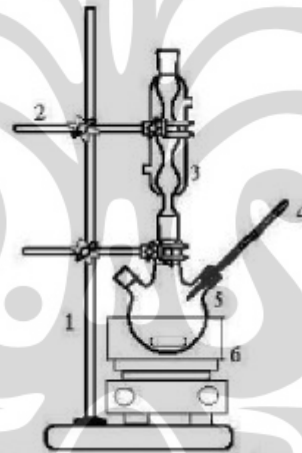
1. Menimbang berat kosong labu alas bulat.
2. Menimbang berat kering sel alga kemudian dimasukkan ke dalam thimble (selongsong) yang ditutup dengan kapas dan dimasukkan ke dalam soxhlet.
3. Menambahkan pelarut hexane ke dalam labu alas bulat kemudian mengatur suhunya sampai 80°C ..

4. Merangkai peralatan soxhlet beserta kondenser.
5. Dijalankan selama 6-8 jam.
6. Thimble dikeluarkan dari soxhlet.
7. Setelah pelarut heksana yang naik ke soxhlet, pelarut heksana dapat ditampung di wadah lain.
8. Lipid dan sisa heksana yang ada di labu alas bulat dikeringkan dengan oven pada suhu 100°C.

3.5.4 Sintesis Biodiesel

Pada penelitian ini proses sintesis biodiesel dilakukan dengan dua cara:

1. Menyiapkan peralatan berupa hot plate, labu leher tiga, kondensor, statif, dan termometer kemudian merangkainya.



Gambar 3. 5. Peralatan untuk proses sintesis biodiesel

Setelah itu, memanaskan lipid alga di dalam labu leher tiga hingga temperatur menunjukkan 55°C. Sementara menunggu suhu naik, melarutkan asam sulfat ke dalam metanol. Ketika suhu telah mencapai 55°C, larutan tersebut dicampur dengan lipid alga. Reaksi esterifikasi ini berlangsung selama 1 jam. Setelah 1 jam, larutan dipindahkan ke labu ekstraksi dan didiamkan selama 1 jam. Terbentuk dua lapisan, lapisan bagian bawah yang merupakan campuran trigliserida dan FAME (*fatty acid methyl ester*). diambil dan dipanaskan di dalam labu leher tiga hingga 55 °C. Sementara suhu belum naik, membuat larutan metoksida dengan melarutkan KOH ke dalam metanol. Sama seperti tahap reaksi esterifikasi, ketika suhu telah mencapai 55 °C, larutan metoksida

dimasukkan ke dalam labu leher tiga. Reaksi transesterifikasi berlangsung selama 1 jam. Setelah 1 jam, larutan dipindahkan ke labu ekstraksi dan didiamkan selama 1 jam. Terbentuk dua lapisan, lapisan bagian atas merupakan biodiesel (Kawaroe et al., 2010).

2. Setelah ekstraksi lipid alga selesai dilanjutkan pada proses sintesis. Merangkai peralatan seperti Gambar 3.6.



Gambar 3. 6. Rangkaian peralatan proses transesterifikasi lipid alga

Campuran dari 1.7 mL metanol, 0,3 mL asam sulfat dan 2 mL kloroform ditambahkan pada lipid alga dan dipanaskan pada suhu 90°C selama 40 menit dengan dilakukan pengadukan selama pemanasan, kemudian sampel didinginkan sampai suhu ruang dan dicampur dengan 1 mL aquadest. Sesudah itu, fasa organik (bagian bawah) terdiri dari FAME dikumpulkan dan pelarut dievaporasi (Chiu et al., 2011).

3.5.6 Tahap Analisa dan Evaluasi

Pada penelitian ini, ada beberapa hal yang akan dianalisa yaitu: Metode sintesis biodiesel yang efektif untuk mendapatkan FAME.

Parameter yang diukur adalah total FAME (yield) yang dihasilkan. Kandungan FAME yang telah disintesis melalui reaksi esterifikasi kemudian dilanjutkan dengan reaksi transesterifikasi dan langsung reaksi transesterifikasi kemudian dibandingkan. Setelah dilakukan analisis tersebut, maka kita dapat mengevaluasi dan menentukan metode sintesis yang efektif untuk mendapatkan FAME dan komposisi metil ester yang dihasilkan dari mikroalga *Chlorella vulgaris* yang dianalisa menggunakan kromatografi gas.

BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada bab ini akan dijelaskan mengenai pelaksanaan penelitian, pengamatan yang dilakukan selama penelitian, data yang diambil dalam penelitian ini dan analisa dari data yang didapatkan.

4.1 Ekstraksi Lipid dengan Metode Soxhlet

Mikroalga yang diekstrak telah dikultivasi selama 200 jam dengan OD (*optical density*) sebesar 0,64. Dari grafik OD vs X sel (Lampiran 2) berat kering selnya sebesar 0,49 gr/liter. Hasil ekstraksi lipid dengan metode soxhlet sebesar 5,14% dari berat kering selnya. Berdasarkan hasil pengukuran menggunakan GCMS, didapatkan data komposisi senyawa yang terdapat dalam lipid alga *Chlorella vulgaris* hasil ekstraksi dengan metode soxhlet pada Lampiran 3. Dari Lampiran 3, diperoleh puncak yang relatif tinggi dan lebar dibandingkan dengan puncak yang lainnya yaitu pada waktu retensi 17,412 menit yang menunjukkan asam linoleat. Komponen senyawa yang terdapat dalam lipid alga dapat dilihat pada Tabel 4.1.

Tabel 4. 1. Komponen Asam Lemak pada Lipid Berdasarkan Analisa GC MS

Senyawa	Jumlah (%)
Asam palmitat	24,58
Asam stearat	14,60
Asam linoleat	60,81

Dari Tabel 4.1 terlihat bahwa lipid *Chlorella vulgaris* mengandung beberapa asam lemak yang berpotensi menjadi metil ester yang merupakan bahan baku dari biodiesel. Asam lemak linoleat menjadi komponen yang paling dominan, hal ini sesuai dengan kandungan senyawa asam lemak dari *Chlorella* sp. (Tabel 2.4) hasil penelitian yang telah dilakukan oleh Kawaroe et.al tahun 2009.

Dari komponen asam lemak ini maka didapatkan berat molekul dari lipid alga sebesar 275,1 gr/mol. Nilai ini digunakan untuk menentukan volume pelarut metanol dari perbandingan molar antara lipid alga dan methanol pada proses sintesis biodiesel.

4.2 Proses Pembuatan Biodiesel dari Lipid Alga *Chlorella vulgaris*

Metode standar yang umum digunakan dalam pembuatan biodiesel adalah melalui reaksi transesterifikasi berkatalisis basa. Pada metode pertama ini, sebelumnya dilakukan reaksi esterifikasi kemudian dilanjutkan reaksi transesterifikasi dari lipid alga menggunakan katalis KOH. Produk yang dihasilkan dari reaksi berupa cairan berwarna kekuningan jernih (Gambar 4.1) dengan perolehan FAME sebesar 76,43% dari berat lipidnya.



Gambar 4. 1. Hasil transesterifikasi

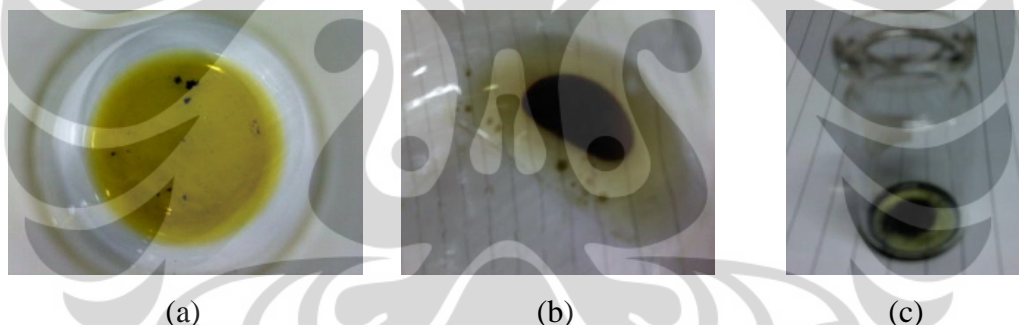
Berdasarkan hasil pengukuran menggunakan GCMS, didapatkan data komposisi senyawa yang terdapat dalam produk hasil dari reaksi transesterifikasi lipid alga menggunakan katalis KOH dalam bentuk kromatogram pada Lampiran 4. Dari Lampiran 4, diperoleh dua puncak yang relatif tinggi dan lebar dibandingkan dengan puncak yang lainnya yaitu pada waktu retensi 13,472 dan 17,406 menit. Kedua puncak tersebut masing-masing menunjukkan metil ester asam palmitat dan metil ester asam oleat. Komponen senyawa yang terdapat dalam produk yang dihasilkan melalui reaksi esterifikasi dan reaksi transesterifikasi dapat dilihat pada Tabel 4.2.

Tabel 4. 2. Komponen Metil Ester pada Biodiesel Metode Sintesis Pertama Berdasarkan Analisa GC MS

Senyawa	Jumlah (%)
Metil myristat	1,55
Metil palmitat	57,75
Metil stearat	4,22
Metil oleat	33,26
Metil linoleat	3,22

Dari Tabel 4.2 terlihat bahwa semua produk yang teranalisis adalah metil ester asam lemak yang merupakan komponen dari biodiesel dengan metil ester asam palmitat dan metil ester asam oleat sebagai komponen yang paling dominan.

Pada metode kedua, dilakukan reaksi transesterifikasi dari lipid alga menggunakan katalis H_2SO_4 . Produk yang dihasilkan dari reaksi berupa cairan berwarna coklat (Gambar 4.2 c) dengan perolehan FAME sebesar 85,5% dari berat lipidnya.



Gambar 4. 2. Proses sintesis biodiesel dari lipid alga (a). Lipid alga dalam pelarut metanol, (b).hasil sintesis dicampur dengan aquadest, (c). FAME

Berdasarkan hasil pengukuran menggunakan GCMS, didapatkan data komposisi senyawa yang terdapat dalam produk hasil dari reaksi transesterifikasi lipid alga menggunakan katalis KOH dalam bentuk kromatogram pada Lampiran 5. Dari Lampiran 5, diperoleh tiga puncak yang relatif tinggi dan lebar dibandingkan dengan puncak yang lainnya yaitu pada waktu retensi 12,258, 13,481 dan 16,677 menit. Ketiga puncak tersebut masing-masing menunjukkan metil ester asam palmitat dan metil ester asam linoleat. Komponen senyawa yang terdapat dalam produk yang dihasilkan melalui reaksi transesterifikasi dengan katalis H_2SO_4 dapat dilihat pada Tabel 4.3.

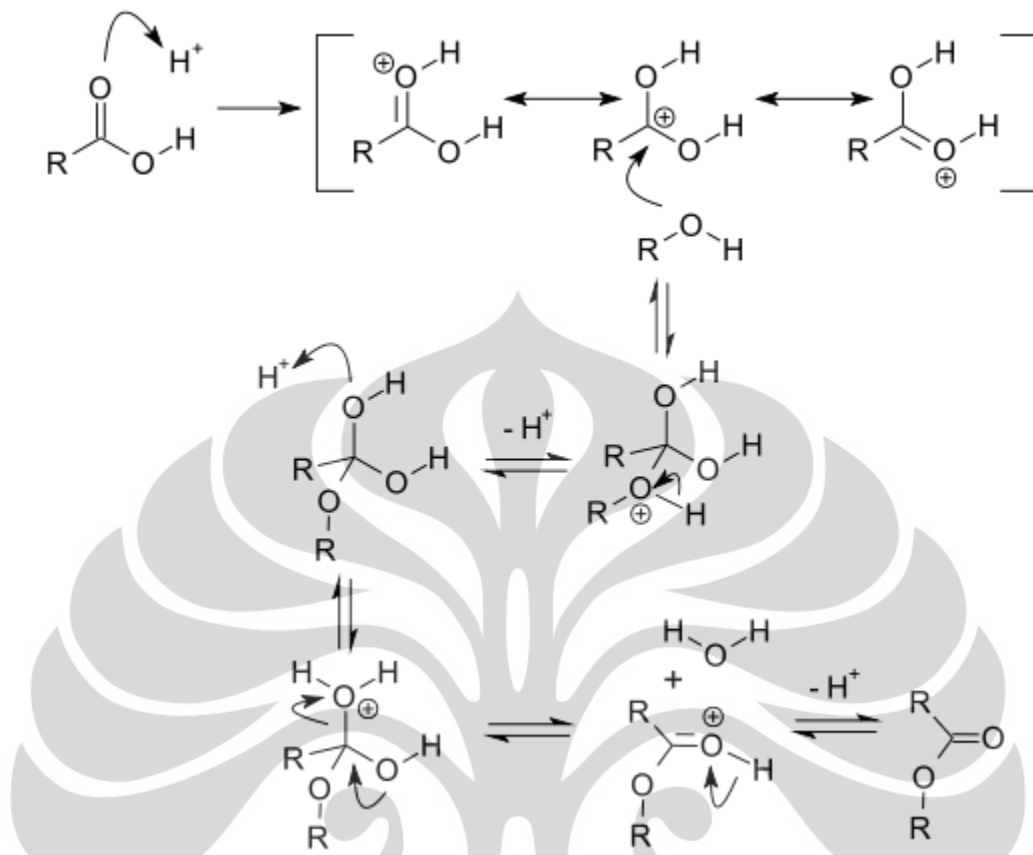
Tabel 4. 3. Komponen Metil Ester pada Biodiesel Metode Sintesis Kedua Berdasarkan Analisa GC MS

Senyawa	Jumlah (%)
Metil 12-metiltetradekanoat	0,76
Metil palmitat	56,34
Metil palmitoleat	1,55
Metil 9,12-heksadekadienoat	2,95
Metil 4,7,10-heksadekatrienoat	1,22
Metil margarit	0,7
Metil (E)-hexadec-7-enoate	1,90
Metil stearat	3,21
Metil linoleat	25,79
Metil linolenat	1,88
Metil 11-Oktadekanoat	3,72

Dari Tabel 4. 3 terlihat bahwa semua produk yang teranalisis adalah metil ester asam lemak yang merupakan komponen dari biodiesel dengan metil ester asam palmitat dan metil ester asam linoleat sebagai komponen yang paling dominan.

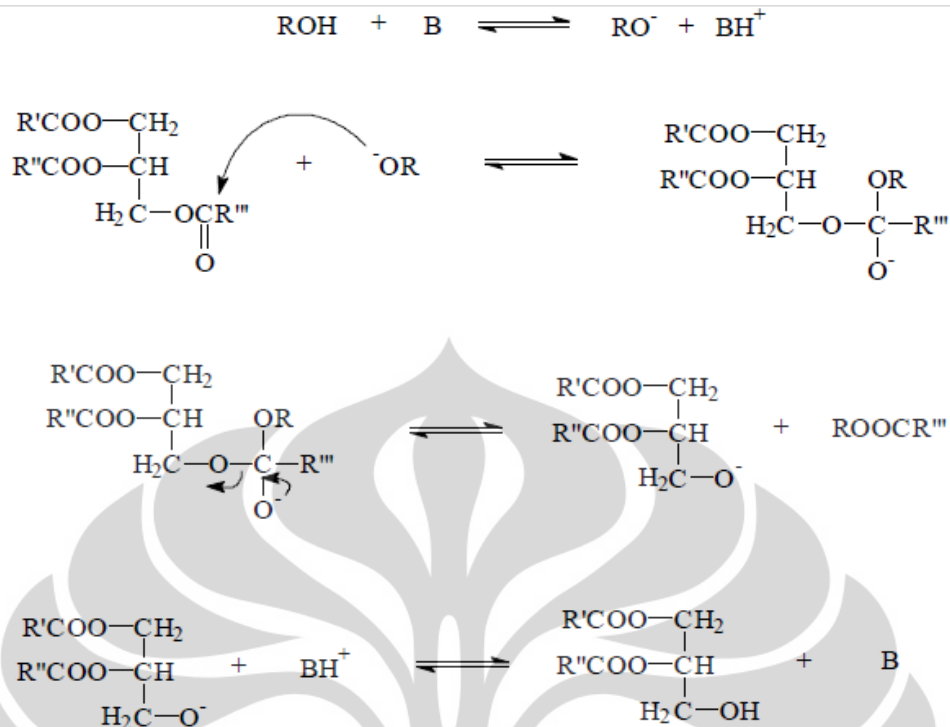
4.3 Perbandingan Kedua Metode Sintesis Biodiesel dari Lipid Alga *Chlorella vulgaris*

Pada metode sintesis pertama dilakukan esterifikasi dengan katalis H_2SO_4 terlebih dahulu. Mekanisme reaksi yang terjadi yaitu diawali dengan transfer proton dari katalis asam ke atom oksigen karbonil, sehingga meningkatkan elektrofilitas dari atom karbon karbonil. Atom karbon karbonil kemudian diserang oleh atom oksigen dari alkohol yang bersifat nukleofilik sehingga terbentuk ion oksonium. Terjadi pelepasan proton dari gugus hidroksil milik alkohol menghasilkan kompleks teraktivasi. Protonasi terhadap salah satu gugus hidroksil yang diikuti oleh pelepasan molekul air menghasilkan ester (Gambar 4.3).



Gambar 4. 3. Esterifikasi Katalis Asam pada Asam Lemak

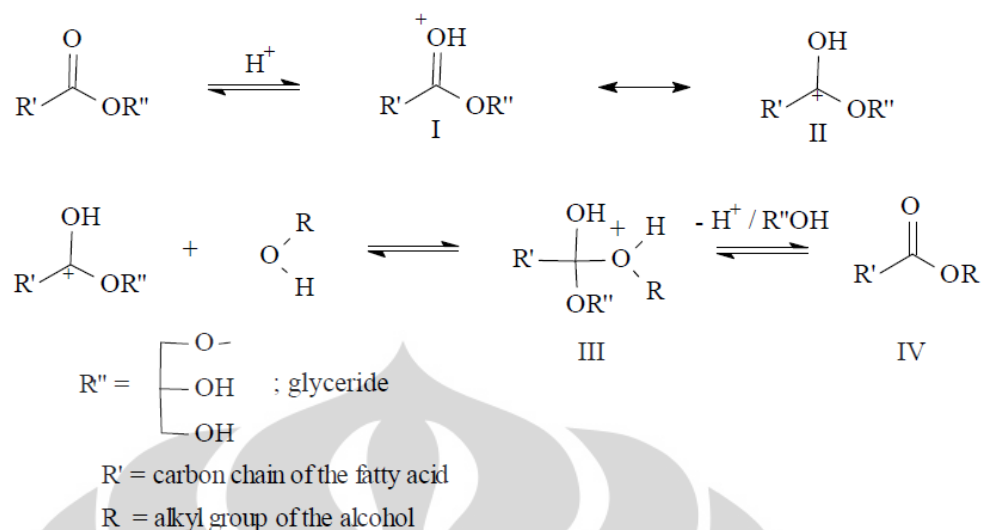
Kemudian dilanjutkan reaksi transesterifikasi dengan katalis basa, KOH. Mekanisme reaksi dari transesterifikasi katalis basa berlangsung melalui tahap protonasi dan deprotonasi. Nukleofilik alkohol (ion metoksida) menyerang karbon yang bermuatan positif pada gugus karbonil dari trigliserida. Serangan ini kemudian menimbulkan suatu transisi pasangan elektron dari ikatan rangkap $C=O$ menuju oksigen, yang menghasilkan intermediet tetrahedral. Elektron-elektron ini kemudian kembali lagi ke karbon dan mendorong keluar glikol membentuk asam lemak. Asam lemak kemudian diserang oleh alkohol dan elektron pada ikatan rangkap bertransisi kembali menuju oksigen. Ketika pasangan elektron dari O kembali lagi ke karbon untuk membentuk ikatan rangkap, ikatan $C-O$ pada garam akan terputus sehingga basa dikeluarkan kembali. Ketika O yang berasal dari alkohol berikatan dengan karbonil dari asam lemak, maka muatannya menjadi positif karena kekurangan elektron. Oleh karena itu elektron yang berasal dari H diberikan pada O sehingga dihasilkan ester dan melepaskan suatu digliserida.



Gambar 4. 4. Mekanisme Reaksi Transesterifikasi dengan Katalis Basa (Schuchardt et al., 1998)

Kemudian dua gugus R'OH yang lain mengalami reaksi yang sama melalui mekanisme tadi pada dua gugus C=O yang lain pada digliserida dan seterusnya sehingga akan dihasilkan tiga molekul ester dan satu molekul gliserol.

Pada metode sintesis kedua dilakukan melalui reaksi transesterifikasi dengan katalis asam, H₂SO₄. Mekanisme reaksi yang terjadi dimulai dengan protonasi gugus karbonil dari ester trigliserida menghasilkan karbokation. Serangan nukleofilik dari alkohol pada karbokation menghasilkan intermediet tetrahedral. Intermediet mengeliminasi gliserol untuk membentuk ester yang baru dan mengeluarkan katalis.



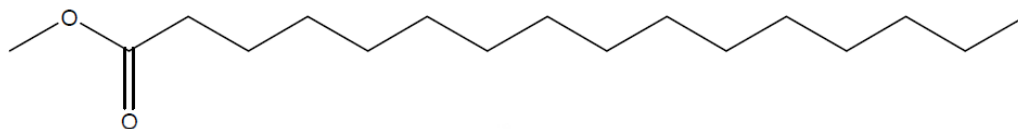
Gambar 4. 5. Mekanisme Reaksi Transesterifikasi dengan Katalis Asam (Schuchardt et al., 1998) Komposisi produk biodiesel yang dihasilkan dari bahan lipid alga dengan kedua metode sintesis dapat dirangkum dalam Tabel 4.4.

Tabel 4. 4. Komponen Metil Ester Biodiesel dari Lipid *Chlorella vulgaris* dengan Kedua Metode

Senyawa	Jumlah (%)	
	Metode Pertama	Metode Kedua
Metil myristat	1,55	-
Metil 12-metiltetradekanoat	-	0,76
Metil palmitat	57,75	56,34
Metil palmitoleat	-	1,55
Metil 9,12-heksadekadienoat	-	2,95
Metil 4,7,10-heksadekatrienoat	-	1,22
Metil margarit	-	0,7
Metil (E)-hexadec-7-enoate	-	1,90
Metil stearat	4,22	3,21
Metil oleat	33,26	-
Metil linoleat	3,22	25,79
Metil linolenat	-	1,88
Metil 11-Oktadekanoat	-	3,72

Metil ester yang banyak terkandung pada biodiesel adalah palmitat, stearat, oleat, linoleat dan linolenat (Chiu et al., 2011). Pada penelitian ini, biodiesel yang dihasilkan dari lipid alga *Chlorella vulgaris* memiliki komposisi

yang beragam untuk setiap metode dengan komponen tetapnya yaitu metil palmitat, metil stearat dan metil linoleat. Komponen yang paling dominan untuk setiap metode adalah metil palmitat (Gambar 4.6).



Gambar 4. 6. Struktur Molekul Metil Palmitat

Metil palmitat (C16:0) adalah asam lemak jenuh utama yang terdapat pada 12 strain mikroalga, yang mewakili 8 kelas, termasuk *Chlorophyceae* (Chiu et al., 2011). Asam lemak pada *Chlorella vulgaris* yang utama yaitu asam lemak jenuh. Jika dibandingkan dengan biodiesel hasil metode pertama, kandungan asam lemak jenuh metode kedua ini lebih kecil yaitu 60,25% sedangkan untuk metode sintesis pertama sebesar 63,52%. Tingginya kadar asam lemak jenuh meningkatkan stabilitas biodiesel karena asam lemak tidak jenuh menghasilkan stabilitas oksidatif yang rendah (Chiu et al., 2011).

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

Kesimpulan

- Lipid mikroalga memiliki potensi untuk menjadi sumber bahan baku biodiesel karena mengandung asam palmitat, asam stearat dan asam linoleat.
- Dari 1 liter mikroalga yang dipanen setelah dikultivasi selama 200 jam dengan OD (*optical density*) sebesar 0,64, didapatkan berat kering alga sebesar 0,49 gram, lipid 0,0252 gram dan biodiesel 0,0214 gram.
- Pada sintesis biodiesel metode pertama menghasilkan produk 76,43% dari lipidnya sedangkan metode kedua 85,5% dari lipidnya. Dari kedua metode ini komponen utamanya sama-sama metil palmitat.

Saran

Masih diperlukan analisa lebih lanjut untuk mengetahui apakah biodiesel yang dihasilkan sudah sesuai dengan standar mutu biodiesel, diantaranya dengan uji nilai kalor, angka setana, kandungan gliserol bebas dan gliserol total, dan bilangan saponifikasi. Selain itu juga analisa lebih lanjut mengenai penyebab konversi asam palmitat menjadi metil palmitat yang lebih besar dibandingkan dengan asam lemak lainnya.

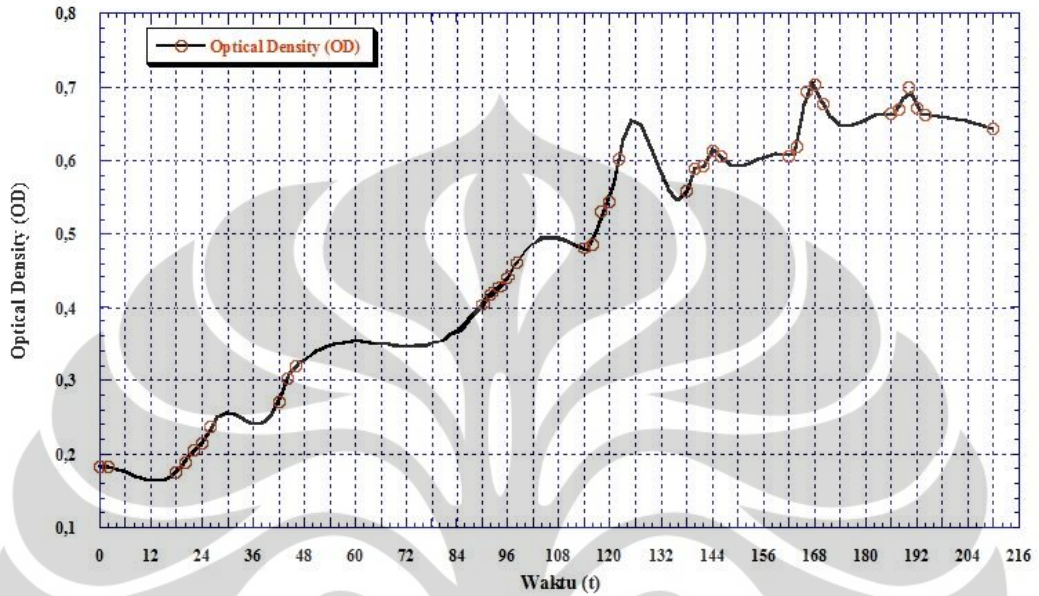
DAFTAR PUSTAKA

- Becker, E. W., 1994. *Microalgae Biotechnology and Microbiology*. Cambridge University Press. New York.
- Chisti, Y., 2007. Biodiesel from microalgae. *Biomass*, 25, pp.294-306.
- Departemen Kelautan dan Perikanan Indonesia. 2011. Profil dan Potensi Laut Indonesia. <http://pusatkelautandanperikanan.wordpress.com/> [Diakses 30 Maret 2011]
- D'Oca, Marcelo G. Montes et al, 2011. Production of FAMES from several microalgal lipidic extracts and direct transesterification of the *Chlorella pyrenoidosa*. *Biomass and Bioenergy*, 35, pp.1533-1538.
- Gouveia, L. & Oliveira, A.C., 2009. Microalgae as a raw material for biofuels production. *Journal of industrial microbiology & biotechnology*, 36(2), pp.269-74.
- Hasegawa et al., 2005. Host defensive and pharmacological study of *Chlorella vulgaris* strain CK. In A.-ur-R. B. T.-S in N. P. Chemistry, ed Bioactive Natural Products (Part K). Elsevier, pp. 761-795.
- Kanno, Toshihiro et.al., 2005. *Chlorella vulgaris* and *Chlorella vulgaris* extract (CVE), Million Sold: USA
- Kawaroe et.al, 2010. *Mikroalga Potensi dan Pemanfaatannya untuk Produksi Bio Bahan Bakar*. IPB Press: Bogor
- Kumar, P., Suseela, M.R. & Toppo, K., 2011. Physico-Chemical Characterization of Algal oil : a Potential Biofuel. *Applied Sciences*, 2(3), pp.493-497.
- Li, Penglin et al , 2011. In Situ Biodiesel Production from Fast-Growing and High Oil Content *Chlorella pyrenoidosa* in Rice Straw Hydrolysate. *Journal of Biomedicine and Biotechnology*, pp 1-8.
- Ma, F. & Hanna, M.A., 1999. Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*. 70. pp.1-15.
- Miao, X. & Wu, Q., 2006. Biodiesel production from heterotrophic microalgal oil. *Bioresource Technology*, 97, pp.841-846.
- Schuchardt, U. Et al., 1998. Transesterification of Vegetable Oils: a Review. *J. Braz. Chem. Soc.*, 9(1), pp.199-210.

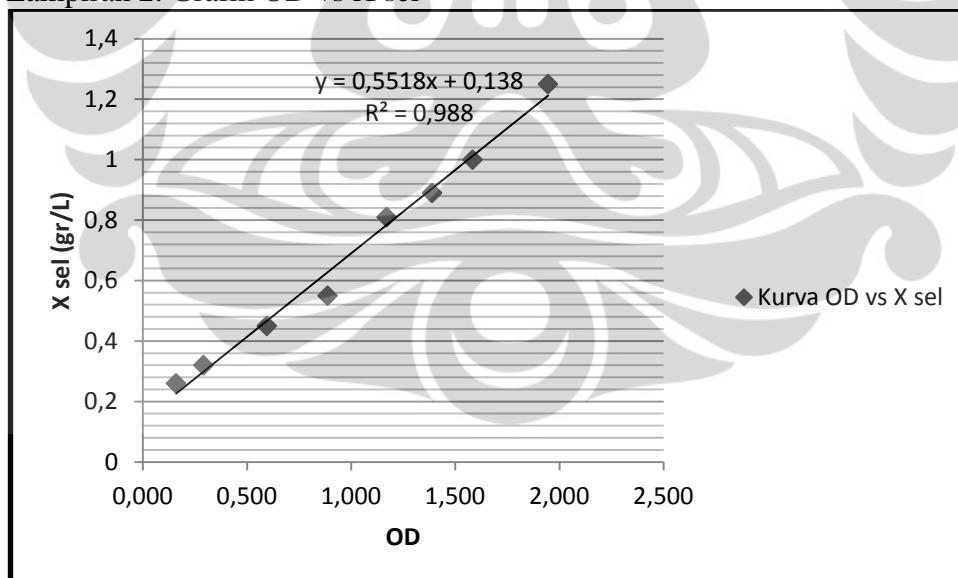
- Singh, A., Nigam, P.S. & Murphy, J.D., 2011. Mechanism and challenges in commercialisation of algal biofuels. *Bioresource technology*, 102(1), pp.26-34.
- Spolaore, P. et al., 2006. Commercial applications of microalgae. *Journal of bioscience and bioengineering*, 101(2), pp.87-96.
- Suriawiria, Unus. 2005. *Chlorella Untuk Kesehatan dan Kebugaran*. Papas Sinar Sinanti:Jakarta.
- Veillette, M. et al., 2011. Microalgae-based Oil for Biodiesel Production. *Energy*, pp.787-790.
- Velasquez-Orta, S.B et al, 2012. Alkaline in situ transesterification of *Chlorella vulgaris*. *Fuel*, 9, pp. 544-550.
- Wirosaputro, Sukiman. 2002. *Chlorella Untuk Kesehatan Global*. Gadjah Mada University Press.
- Wiyarno, Budi. 2009. *Biodiesel Microalgae*. UMP Universiti Malaysia Pahang: Malaysia.

LAMPIRAN

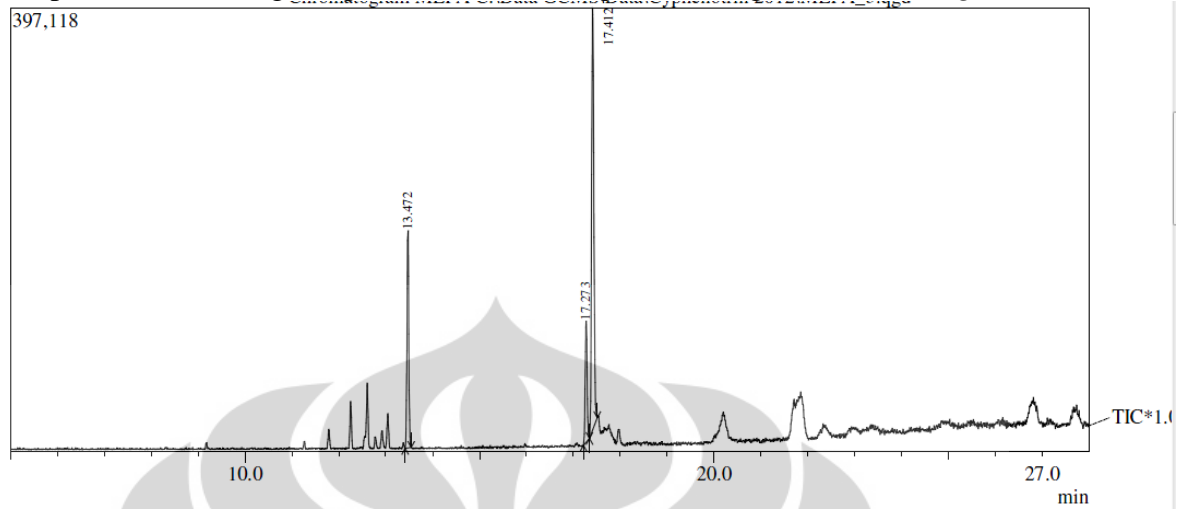
Lampiran 1. Grafik waktu vs OD



Lampiran 2. Grafik OD vs X sel



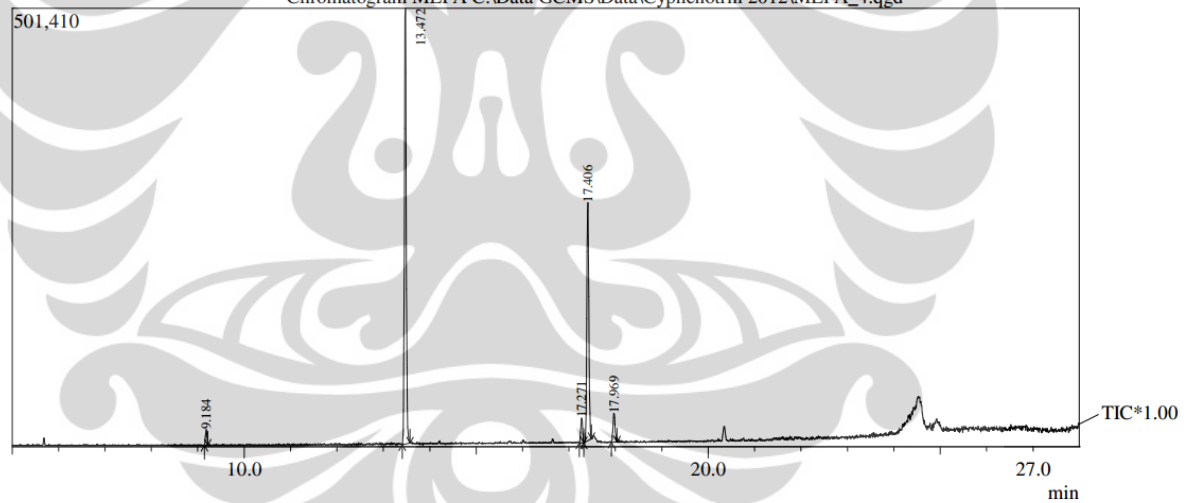
Lampiran 3. Kromatogram profil asam lemak lipid mikroalga *Chlorella vulgaris*



Peak Report TIC										
Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Area	Area%	Height	Height%	A/H	Mark	Name
1	13.472	13.417	13.542	511796	24.58	194760	28.59	2.62		Palmitic acid
2	17.273	17.217	17.342	304035	14.60	108581	15.94	2.80		Octadecadienoic acid
3	17.412	17.342	17.508	1266114	60.81	377829	55.47	3.35		Linoleic acid
				2081945	100.00	681170	100.00			

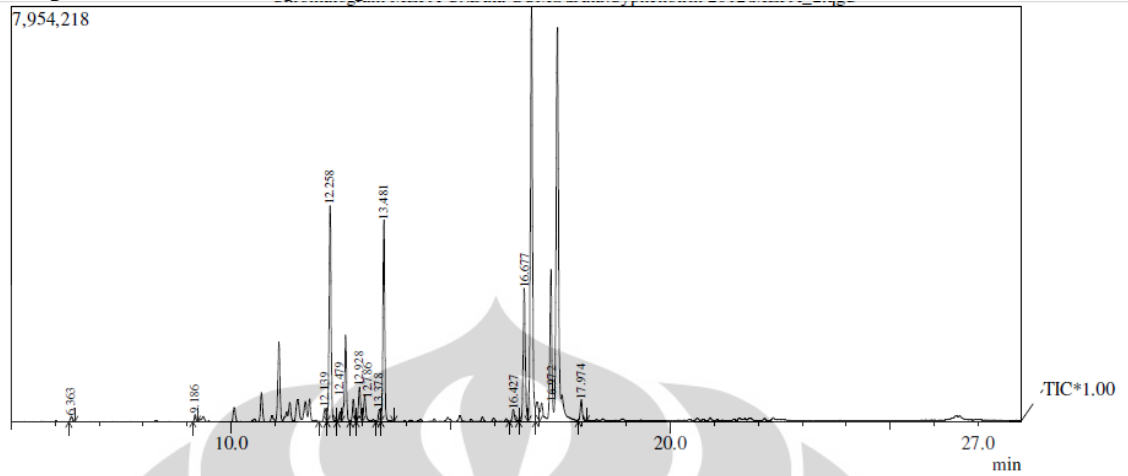
Lampiran 4. Kromatogram profil metil ester metode pertama

Chromatogram MEFA C:\Data GCMS\Data\Cyphenotrin 2012\MEFA_4.qgd



Peak Report TIC										
Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Area	Area%	Height	Height%	A/H	Mark	Name
1	9.184	9.142	9.217	37888	1.55	17881	2.11	2.11		Myristic acid methyl ester
2	13.472	13.408	13.575	1409013	57.75	498163	58.65	2.82		Palmitic acid methyl ester
3	17.271	17.225	17.317	78458	3.22	28121	3.31	2.79		Linoleic acid methyl ester
4	17.406	17.317	17.483	811413	33.26	272238	32.05	2.98		Oleic acid methyl ester
5	17.969	17.917	18.033	102933	4.22	33023	3.89	3.11		Stearic acid methyl ester
				2439705	100.00	849426	100.00			

Lampiran 5. Kromatogram profil metil ester metode kedua



Peak#	R.Time	L.Time	F.Time	Area	Area%	Height	Height%	A/H	Mark	Name
1	6.363	6.308	6.442	296965	0.70	95237	0.70	3.11		Heptadecanoic acid, methyl ester
2	9.186	9.133	9.233	322265	0.76	135007	1.00	2.38		Methyl 12-methyltridecanoate
3	12.139	12.000	12.183	804102	1.90	256748	1.90	3.13	V	7-Hexadecenoic acid, methyl ester,
4	12.258	12.183	12.417	12716557	29.98	4139208	30.57	3.07	V	Palmitic acid, methyl ester
5	12.479	12.417	12.517	519153	1.22	178417	1.32	2.90	V	4,7,10-Hexadecatrienoic acid, methyl es
6	12.786	12.708	12.850	1250100	2.95	425534	3.14	2.93	V	9,12-Hexadecadienoic acid, methyl es
7	12.928	12.850	12.992	2216369	5.22	657854	4.86	3.36	V	Linoleic acid methyl ester
8	13.378	13.300	13.417	655777	1.55	232678	1.72	2.81	V	Palmitoleic acid, methyl ester
9	13.481	13.417	13.708	11180696	26.36	3865254	28.55	2.89	V	Palmitic acid, methyl ester
10	16.427	16.333	16.550	795479	1.88	225059	1.66	3.53	V	9,12,15-Octadecatrienoic acid, methyl
11	16.677	16.550	16.758	8726059	20.57	2547696	18.82	3.42	V	Linoleic acid methyl ester
12	16.972	16.933	17.025	1576996	3.72	368352	2.72	4.28	V	11-Octadecenoic acid, methyl ester
13	17.974	17.908	18.083	1362852	3.21	411482	3.04	3.31	V	Stearic acid methyl ester
				42473370	100.00	13538576	100.00			