Pembuatan Biodiesel dari Mikroalga *Nannochloropsis sp*. Menggunakan Metode Transesterifikasi *In-Situ* dengan Katalis SO_4^{2-}/TiO_2

Ade Julrohiniar[1], Sukma Putri Ayuni[2], dan Yustia Wulandari Mirzayanti[3*]
[1,2,3]Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri
Institut Teknologi Adhi Tama Surabaya
[*]*e-mail: yustiawulandari_che@itats.ac.id*

ABSTRACT

Microalgae is one of the biomass feedstocks that have been discovered and developed for biodiesel production because of its high lipid content, CO_2 emission mitigation and fast growth rate. So that in the fourth generation, there is a great opportunity for microalgae as a raw material for producing fuel oil. Microalgae Nannochloropsis sp is a type of microalgae that has a lipid content of up to 68%. The process of making biodiesel from microalgae Nannochloropsis sp uses the in situ transesterification method with the help of a solid SO_4^{2-}/TiO_2 catalyst made by impregnation. This study aims to determine the effect of the microalgae: methanol mole ratio of 1:12 with variations in the concentration of solid SO_4^{2-}/TiO_2 catalyst as much as 2%, 4%, 6%, 8%, 10% (% by weight of microalgae mass) on crude yield. and the FFA content of the resulting oil. Based on the results of the study, the highest yield of crude biodiesel was 5.46% and FFA content was 0.398 mg NaOH/gram at a catalyst concentration of 6%.
Keywords: *Microalgae, Nannochloropsis sp., biodiesel, in-situ transesterification.*

ABSTRAK

Mikroalga adalah salah satu bahan baku biomassa yang telah ditemukan dan dikembangkan untuk produksi biodiesel karena mengandung lipid yang tinggi, mitigasi emisi CO_2 dan laju pertumbuhan yang cepat. Sehingga pada generasi ke empat, terdapat peluang yang besar dari mikroalga sebagai bahan baku dalam memproduksi bahan bakar minyak. Mikroalga *Nannochloropsis sp* adalah jenis mikroalga yang memiliki kandungan lipid hingga 68%. Proses pembuatan biodiesel dari mikroalga *Nannochloropsis sp* ini menggunakan metode transesterifikasi *insitu* dengan bantuan katalis padat SO_4^{2-}/TiO_2 yang dibuat secara impregnasi. Pada penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh rasio mol mikroalga : metanol sebesar 1:12 dengan variasi konsentrasi katalis padat SO_4^{2-}/TiO_2 sebanyak 2%, 4%, 6%, 8%, 10% (%berat dari massa mikroalga) terhadap *yield crude* dan kandungan *FFA* dari minyak yang dihasilkan. Berdasarkan hasil penelitian didapatkan kadar *yield crude* biodiesel tertinggi sebesar 5,46% dan kandungan *FFA* sebesar 0,398 mg NaOH/gram pada konsentrasi katalis 6%.
Kata kunci : Mikroalga, *Nannochloropsis* sp., biodiesel, transesterifikasi *insitu.*

PENDAHULUAN

Kebutuhan energi dunia semakin tinggi terutama karena ekonomi pertumbuhan dan pertambahan penduduk. Pada masalah ini, dunia cenderung lebih bergantung pada energi terbarukan untuk mengamankan pasokan energi. Salah satu sumber energi yang dapat diperbaharui dan menjanjikan dalam substitusi bahan bakar fosil adalah biofuel [1]. Biodiesel adalah bahan bakar secara alternatif dari minyak nabati maupun minyak hewani yang mempunyai kandungan menyerupai minyak diesel atau solar. Keunggulan dari biodiesel dengan bahan bakar yang lain yaitu sifat yang bisa diperbaharui, tidak mengandung racun, dan terurai secara alami [2]. Ditemukan bahwa negara-negara Asia seperti Indonesia, Malaysia, dan Thailand menggunakan minyak sawit sebagai bahan baku utama untuk produksi biodiesel, menunjukkan perlunya sumber daya alternatif lain yang dapat meningkatkan biofuel. Mikroalga sebagai bahan baku biomassa yang telah ditemukan dan dikembangkan untuk produksi biodiesel karena mengandung lipid yang tinggi, mitigasi emisi CO_2 dan laju pertumbuhan yang cepat [3]. *Nannochloropsis sp* adalah salah satu jenis mikroalga yang dapat memproduksi lipid. Kandungan minyak *Nannochloropsis sp* sebesar 31-68 % [4]. Maka perlu pengembangan mikroalga sebagai sumber bahan bakar terbarukan. Beberapa penelitian terdahulu yang telah dilakukan mengenai produksi biodiesel menggunakan mikroalga *Nannochloropsis sp* dengan menggunakan proses transesterifikasi yang lain yaitu: *In-Situ Transesterification of Spirulina Microalgae to Produce Biodiesel Using Microwave Irradiation* [5] dan Mikroalga *Nannochloropsis sp.* Menggunakan Metode Transesterifikasi *In-situ* dengan Bantuan Katalis Asam Sulfat [6].

Pada penelitian ini akan dilakukan menggunakan biomassa berupa mikroalga *Nannochloropis sp* dan katalis heterogen asam SO_4^{2-}/TiO_2 berbentuk padat yang disintesis secara impregnasi. Katalis heterogen asam SO_4^{2-}/TiO_2 salah satu contoh katalis super asam padat telah diaplikasikan dalam industri petrokimia dan

proses penyulingan minyak bumi yang menunjukan kinerja lebih baik daripada oksida logam sulfat lainnya. Hal ini disebabkan oleh kekuatan asam dari partikel TiO_2 yang semakin meningkat dengan muatan gugus sulfat (SO_4^{2-}) pada permukaan TiO_2 [7]. Katalis heterogen asam SO_4^{2-}/TiO_2 yang akan digunakan mempunyai kelebihan yaitu mudah didapatkan, murah dan ramah bagi lingkungan. Serta katalis SO_4^{2-}/TiO_2 belum pernah diaplikasikan sebagai katalis dalam proses pembuatan biodiesel dari mikroalga.

TINJAUAN PUSTAKA

Mikroalga *Nannochloropsis sp*

Bahan bakar terbarukan yang sangat ramah lingkungan, tidak menimbulkan racun dan memiliki angka setana yang lebih tinggi daripada minyak diesel yaitu biodiesel [8]. Biodiesel diproduksi melalui suatu proses reaksi kimia yaitu proses transesterifikasi yang memisahkan gliserin dari minyak nabati. Proses transesterifikasi dapat menghasilkan produk utama berupa biodiesel dan produk samping berupa gliserin. Mikroalga menjadi solusi yang tepat untuk bahan baku produksi biodiesel karena tidak akan mengganggu produksi tumbuhan pangan, kebutuhan luas lahan dan juga produktivitas. Mikroalga adalah kelompok tumbuhan yang memiliki klorofil, berukuran kecil, bereproduksi dengan cara non-seksual dan hidup berkelompok (berkoloni) di seluruh perairan laut dan air tawar [9]. Kandungan asam lemak dan lemak yang terdapat dalam mikroalga didapatkan dari sumber energi yang dihasilkan pada proses fotosintesis. Sedangkan kandungan lipid dalam mikroalga diperoleh dengan cara mengektraksi mikroalga. Komposisi asam lemak mikroalga sangat bervariasi secara kuantitatif maupun kualitatif dengan kondisi pertumbuhan. Besarnya kandungan minyak nabati yang terdapat pada mikroalga menunjukan tingginya asam lemak yang tergandung dalam mikroalga [10]. Mikroalga yang digunakan adalah *Nannochloropsis sp*, merupakan alga yang memiliki satu sel dan dapat digunakan proses mengadsorpsi ion-ion logam karena mengandung gugus fungsi karboksilat, amina dan amida. *Nannochloropsis sp* memiliki fungsi penting pada proses pembenihan. Proses pembenihan sangat membutuhkan mikroalga jenis *Nannochloropsis sp* dengan kualitas dan kuantitas yang sangat baik seperti banyaknya kandungan protein dan kepadatan sel [11].

Metode Transesterterfikasi *In-Situ*

Transesterifikasi *insitu*, merupakan salah satu metode yang baru dikembangkan dalam pembuatan biodiesel dengan tujuan untuk mempercepat dan mempersingkat proses dalam produksi biodiesel. Pada proses transesterifikasi *insitu* terdapat proses ekstraksi minyak dan proses transesterifikasi yang terjadi secara bersamaan di satu tempat atau sekali proses [12]. Transesterifikasi menggunakan bantuan katalis asam dapat menimbulkan terjadi reaksi esterifikasi dan transesterifikasi secara bersamaan. Proses esterifikasi akan mengkonversi senyawa *FFA* menjadi biodiesel dan transesterifikasinya akan mengkonversi senyawa gliserida yang dihasilkan menjadi biodiesel. Penggunaan katalis dalam metode transesterifikasi bermacam-macam, diantaranya menggunakan katalis asam, katalis basa, maupun katalis heterogen [13]. Katalis heterogen padat adalah alternatif katalis dalam transesterifikasi minyak nabati untuk menghasilkan biodiesel karena katalis padat tidak akan larut dalam sampel sehingga proses pemisahan katalis dalam larutan tidak sulit dilakukan. Katalis heterogen asam dapat berupa zirkonium dioksida (ZrO_2), tin dioksida (SnO_2), titanium oksida (TiO_2), resin penukar ion sulfonat (SO_4^{2-}) dan zeolit. Katalis ini umumnya di impregnasi dengan asam sulfat [14]. Aktivasi katalis SO_4^{2-}/TiO_2 dilakukan karena dapat meningkatkan kinerja katalitik pada senyawa TiO_2. Penggunaan katalis SO_4^{2-}/TiO_2 telah dilakukan dalam penelitian tentang proses metanolisis minyak jelantah sehingga dapat membuktikan bahwa SO_4^{2-}/TiO_2 dapat digunakan sebagai katalis. Titanium oksida memiliki fungsi sebagai katalis aktif dan bersifat asam. Proses sintesis katalis SO_4^{2-}/TiO_2 dilakukan secara impregnasi. Metode impregnasi banyak digunakan dalam mensintesis katalis [15].

METODE

Pada penelitian ini menggunakan metode transesterifikasi *insitu* dengan katalis SO_4^{2-}/TiO_2 terdiri dari 3 tahap, yaitu sintesis katalis, transesterifikasi *insitu* mikroalga dan pemurnian hasil biodiesel. Sintesis katalis heterogen asam padat berupa SO_4^{2-}/TiO_2 dari oksida logam TiO_2 yang tersulfinasi melalui metode impregnasi. Pada proses transesterifikasi *insitu* mikroalga menggunakan rasio mol mikroalga : metanol sebesar 1:12 dan variasi jumlah katalis SO_4^{2-}/TiO_2 terhadap massa mikroalga (2%, 4%, 6%, 8%, 10%)

Sintesis Katalis

Pada tahap sintesis katalis, serbuk TiO_2 ditimbang sebanyak 150 gram dan direndam (impregnasi) dalam 300 ml larutan H_2SO_4 2M sambil diaduk dengan kecepatan 300 rpm selama 6 jam. Perbandingan *volume* larutan H_2SO_4 dan massa serbuk TiO_2 ditetapkan 2:1. Kemudian larutan disaring dan residu dikeringkan di dalam oven pada suhu 105^oC selama 24 jam untuk mengurangi kadar air. Tahap selanjutnya padatan dikalsinasi menggunakan *furnace* bersuhu 400^oC selama 4 jam.

Transesterifikasi In-Situ

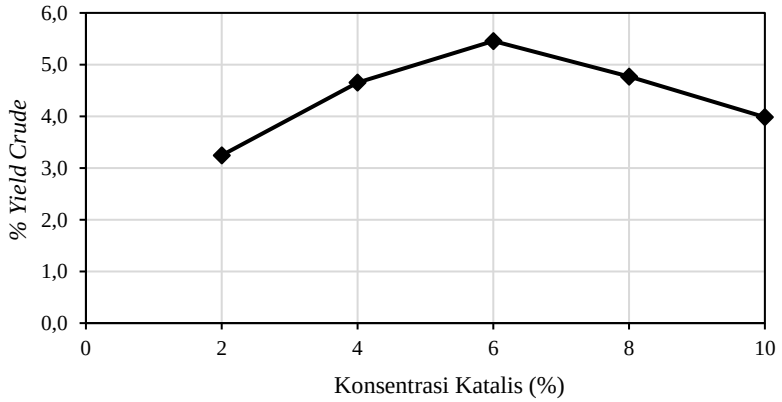
Pada tahap ini, mikroalga *Nannochloropsis sp* berbentuk cair ditimbang sebanyak 100 gram dan ditempatkan ke dalam labu leher dua. Kemudian larutan metanol ditambahkan dengan rasio mol mikroalga:metanol 1:12 dan katalis SO_4^{2-}/TiO_2 sesuai variabel yang ditetapkan. Proses transesterifikasi insitu dilakukan pada suhu 65^oC dan kecepatan pengadukan sebesar 600 rpm selama 8 jam. Setelah proses transesterifikasi insitu selesai, larutan didinginkan selama 15 menit supaya larutan metanol tidak menguap pada proses pemisahan. Larutan hasil transesterifikasi insitu disaring menggunakan *vacuum fillter* supaya residu (endapan katalis) terpisah dari larutan filtrat. Kemudian dilakukan pencucian terhadap residu menggunakan 50 ml larutan n-heksana untuk mengikat minyak yang tertinggal pada residu. Larutan filtrat dipindahkan ke dalam corong pemisah dan tunggu hingga membentuk lapisan atas berupa minyak, heksana dan lapisan bawah berupa gliserol. Kemudian *aquadest* 50^oC ditambahkan untuk mencuci larutan atas dengan mengikat sisa-sisa gliserol dan katalis serta menghentikan reaksi transesterifikasi.

Destilasi

Pemurnian hasil biodiesel dilakukan dengan cara destilasi untuk memisahkan dari pelarut n-heksana. Larutan atas dimasukkan ke dalam labu didih dan didestilasi pada suhu 70^oC hingga pelarut n-heksana teruapkan semua. Proses destilasi dihentikan hingga tidak ada larutan yang menetes pada erlenmeyer yang terdapat di ujung pendingin liebig. Hasil dari destilasi kemudian di oven pada suhu 80^oC selama 2 jam untuk menguapkan sisa pelarut n-heksana dan menstabilkan minyak. Kemudian minyak didinginkan dan dilakukan pengukuran *yield crude* dan kandungan *FFA*.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pengaruh Variasi Konsentrasi Katalis dengan Rasio Mol Mikroalga : Metanol 1:12 Terhadap *Yield Crude* Biodiesel



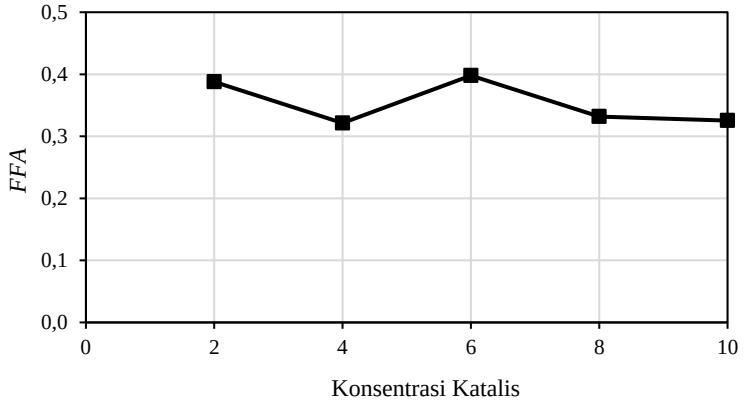
Gambar 1. Pengaruh Variasi Konsentrasi Katalis dengan Rasio Mol Mikroalga : Metanol 1:12 Terhadap *Yield Crude* Biodiesel

Berdasarkan **Gambar 1**, menunjukan bahwa puncak grafik terdapat pada konsentrasi katalis 6% dengan menghasilkan *yield crude* biodiesel tertinggi sebesar 5,46%. Pada konsentrasi katalis 2% hingga 6% mengalami kenaikan *yield crude* biodiesel tetapi saat konsentrasi katalis 8% dan 10% mengalami penurunan menjadi 4,77% dan 3,98%. Hal ini disebabkan karena penggunaan katalis yang semakin besar menyebabkan pemurnian biodiesel menjadi tidak maksimal karena pemisahan biodiesel dengan katalis menjadi lebih sulit sehingga dikhawatirkan terdapat biodiesel yang ikut terbawa oleh katalis [16]. Penambahan katalis juga dapat menaikkan *yield crude* biodiesel hingga suatu titik dan jika katalis masih ditambahkan justru dapat mengurangi *yield crude* biodiesel. Hal tersebut dikarenakan pada konsentrasi

katalis yang melebihi kadar optimum dapat meningkatkan pembentukan gliserol sehingga *yield crude* berkurang [17].

Pengaruh Variasi Konsentrasi Katalis dengan Rasio Mol Mikroalga : Metanol 1:12 Terhadap *FFA* Biodiesel

Berdasarkan **Gambar 2,** dapat dilihat bahwa puncak grafik terdapat pada konsentrasi katalis 6% dengan menghasilkan *FFA* tertinggi sebesar 0,398 mg NaOH/gram. Pada konsentrasi katalis 6% hingga konsentrasi katalis 10% mengalami penurunan menjadi 0,332 mg NaOH/gram dan 0,325 mg NaOH/gram. Pada **Gambar 2**, secara umum pengaruh dari konsentrasi katalis semakin besar menunjukan terjadi penurunan kadar *FFA*. Pada penelitian sebelumnya yang telah dilakukan oleh Prihatiningtyas (2015), didapatkan hasil bilangan asam dengan katalis basa jauh lebih rendah dibandingkan menggunakan katalis asam. Hal ini disebabkan karena sifat basa dari katalis basa akan menetralisir/menurunkan *FFA* dalam bahan baku ataupun produk biodiesel. Dalam penelitian ini, didapatkan pada katalis basa menghasilkan nilai bilangan asam sebesar 0,48 tetapi pada pengunaan katalis asam menghasilkan nilai bilangan asam sebesar 0,74. Semakin banyak penambahan jumlah katalis yang digunakan maka hasil *FFA* semakin mengalami penurunan [18].



Gambar 2. Pengaruh Variasi Konsentrasi Katalis dengan Rasio Mol Mikroalga : Metanol 1:12 Terhadap *FFA* Biodiesel

KESIMPULAN

Dari penelitian ini dapat disimpulkan bahwa *yield crude* biodiesel tertinggi sebesar 5,46% didapatkan pada konsentrasi katalis 6% dan *yield crude* biodiesel terendah sebesar 3,25% didapatkan pada konsentrasi katalis 2%. Sedangkan hasil *FFA* biodiesel tertinggi sebesar 0,398 mg NaOH/gram didapatkan pada konsentrasi katalis 6% dan *FFA* terendah sebesar 0,321 mg NaOH/gram didapatkan pada konsentrasi katalis 4%.

DAFTAR PUSTAKA

[1] S. N. Gebremariam and J. M. Marchetti, "Biodiesel Production Through Sulfuric Acid Catalyzed Transesterification of Acidic Oil: Techno Economic Feasibility Of Different Process Alternatives," *Energy Convers. Manag.*, vol. 174, pp. 639–648, 2018, doi: 10.1016/j.enconman.2018.08.078.

[2] E. Ningsih, Y. W. Mirzayanti, A. C. Niam, P. Febrianita, and W. Vangesti, "Biodiesel dari Minyak Biji Kapuk (Ceiba Pentandra) Menggunakan Katalis Ca/Hydrotalcite," *Reka Buana J. Ilm. Tek. Sipil dan Tek. Kim.*, vol. 4, no. 1, p. 16, 2019, doi: 10.33366/rekabuana.v4i1.1023.

[3] A. Syafiuddin, J. H. Chong, A. Yuniarto, and T. Hadibarata, "The Current Scenario and Challenges of Biodiesel Production in Asian Countries : A Review," *Bioresour. Technol. Reports*, vol. 12, 2020, doi: 10.1016/j.biteb.2020.100608.

[4] U. Yanuhar, "Mikroalga Laut Nannocloroplis Oculata," Malang: Universitas Brawijaya Press, 2016.

[5] A. K. Koech, A. Kumar, and Z. O. Siagi, "In Situ Transesterification of Spirulina Microalgae to Produce Biodiesel Using Microwave Irradiation," *J. Energy*, pp. 1–10, 2020, doi:

10.1155/2020/8816296.

[6] Y. W. Mirzayanti, R. Edo., and Y. Vinata, "Pembuatan Biodiesel dari Mikroalga Nannochloropsis sp Menggunakan Metode Transesterifikasi Insitu dengan Bantuan Katalis Asam Sulfat," *Pros. Semin. Nas. Sains dan Teknol. Terap.*, vol. 1, no. 1, pp. 507–514, 2020, [Online]. Available: https://ejurnal.itats.ac.id/sntekpan/article/view/1280.

[7] J. Gardya, A. Hassanpoura, X. Laia, and M. H. Ahme, "Synthesis of Ti(SO4)O Solid Acid Nano-Catalyst and its Application For Biodiesel Production from Used Cooking Oil," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 527, pp. 81–95, 2016, doi: 10.1016/j.apcata.2016.08.031.

[8] R. A. Putri, A. Muhammad, and Ishak, "Optimasi Proses Pembuatan Biodiesel Biji Jarak Pagar (Jatropha Curcas L.) Melalui Proses Ekstraksi Reaktif," *J. Teknol. Kim. Unimal*, vol. 6, no. 2, pp. 16–30, 2017, doi: 10.29103/jtku.v6i2.472.

[9] U. Yanuhar, N. R. Caesar, and M. Musa, "Identification of Local Isolate of Microalgae Chorella Vulgaris Using Ribulose-1,5-Bisphosphate Carboxylase/Oxygenase Large Subunit (Rbcl) Gene," *IOP Coference Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 546, no. 2, 2019, doi: 10.1088/1757-899X/546/2/022038.

[10] W. D. P. Rengga, A. B. Prayoga, A. Asnafi, and B. Triwibowo, "Ekstraksi Minyak Mikro-Algae Skeletonema Costatum dengan Bantuan Gelombang Ultrasonik," *J. Rekayasa Bahan Alam Energi Berkelanjutan*, vol. 3, no. 1, pp. 1–5, 2019, [Online]. Available: https://rbaet.ub.ac.id/index.php/rbaet/article/view/37.

[11] U. Yanuhar, *Mikroalga Laut Nannocloroplis Oculata*. Malang: Universitas Brawijaya Press, 2016.

[12] C. W. A. Dewi, "Analisis Pembuatan Biodiesel dari Minyak Jelantah," *J. Agroteknose*, vol. 7, no. 2, pp. 38–44, 2016, [Online]. Available: http://36.82.106.238:8885/jurnal/index.php/ATS/article/view/132/131.

[13] J. A. Lametige, H. F. Sangian, A. Tanauma, and J. Rombang, "Metode Transesterifikasi Subkritis Mendekati Isokorik dalam Pembuatan Biodiesel," *J. MIPA*, vol. 9, no. 1, p. 10, 2020, doi: 10.35799/jmuo.9.1.2020.27081.

[14] V. C. Akubude, K. N. Nwaigwe, and E. Dintwa, "Production of Biodiesel from Microalgae Via Nanocatalyzed Transesterification Process: A Review," *Mater. Sci. Energy Technol.*, vol. 2, no. 2, pp. 216–225, 2019, doi: 10.1016/j.mset.2018.12.006.

[15] W. Ari, H. Febriansyah, and S. Suminto, "Pengembangan Standar Biodiesel B20 Mendukung Implementasi Diversifikasi Energi Nasional," *J. Stand.*, vol. 21, no. 1, p. 55, 2019, doi: 10.31153/js.v21i1.736.

[16] R. Edo, Y. Vinata, and Y. Wulandari, "Pembuatan Biodiesel dari Mikroalga Nannochloropsis sp. Menggunakan Metode Transesterifikasi Insitu dengan Bantuan Katalis Asam Sulfat," *Pros. Semin. Nas. Sains dan Teknol. Terap.*, vol. 1, no. 1, pp. 507–514, 2020, [Online]. Available: https://ejournal.itats.ac.id/sntekpan/article/download/1280/1042.

[17] H. Im, H. Lee, M. S.Park, J.-W. Yang, and J. W.Lee, "Concurrent Extraction and Reaction for The Production of Biodiesel From Wet Microalgae," *Bioresour. Technol.*, vol. 152, pp. 534–537, 2014, doi: https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.11.023.

[18] I. A. Mappapa, "Pengaruh Katalis Asam dan Basa Terhadap Biodiesel yang Dihasilkan Pada Proses Transesterifikasi Insitu," *J. Polines Natl. Eng. Semin. ke-3*, no. 2012, pp. 115–120, 2015, [Online]. Available: http://digilib.mercubuana.ac.id/manager/t!@file_artikel_abstrak/Isi_Artikel_617640373646.pdf.