

Studi Pengaruh Waktu Reaksi Terhadap *Yield* dan *Free Fatty Acid* (FFA) Pada Pembuatan Biodiesel dari Mikroalga *Nannochloropsis sp.* Menggunakan Metode Transesterifikasi *Insitu Microwave-Assisted* Dengan Katalis CaO/Hydrotalcite

Mulya Nugraha¹, Muhamad Arjun Santosa², Yustia Wulandari Mirzayanti³

Institut Teknologi Adhi Tama Surabaya^{1,2,3}

e-mail: yustiawulandari_che@itats.ac.id

ABSTRACT

One form of alternative energy that can be utilized to power diesel engines is biodiesel. It is made from renewable and eco-friendly biological sources. The production using the microwave-assisted transesterification process from *Nannochloropsis sp.* Heterogeneous catalysts made of CaO and hydrotalcite and produced by wet impregnation are used. It is simple to carry out the recovery with heterogeneous catalysts. This investigation intends to ascertain the impact of reaction time on the ratio of algal oil to methanol (1:10 and 1:25 v/v), with catalyst of 4 wt%, on the yield and free fatty acid (FFA) of the crude biodiesel. Reaction time is a variable that will alter and have an impact on the biodiesel production found in this study (5, 10, 15, 20 and 25 minutes). The ratio of algae : methanol is 1:10 (v/v), the ratio of cao/hydrotalcite catalyst addition to algae oil is 4 wt%, and the reaction time is 20 minutes with microwave power of 350 watts and n-hexane solvents of 10 ml. This condition produces the best crude biodiesel yield of 17.8% and FFA of 9.6 mg NaOH/g crude biodiesel.

Kata kunci: Biodiesel, Transesterification, CaO/Hydrotalcite, *Nannochloropsis sp.*, Microwave-Assisted

ABSTRAK

Biodiesel merupakan salah satu energi alternatif yang dapat dimanfaatkan sebagai bahan bakar mesin diesel. Biodiesel memiliki keuntungan bagi lingkungan karena berbasis dari sumber biomassa yang mudah diperbarui dan ramah lingkungan seperti minyak nabati, hewani maupun mikroalga. Pembuatan biodiesel dari mikroalga *Nannochloropsis sp.* menggunakan metode trans-esterifikasi *microwave-assisted*. Reaksi trans-esterifikasi dilakukan dengan penggunaan katalis heterogen CaO/Hydrotalcite yang disintesis melalui metode impregnasi basah (wet impregnation). Katalis heterogen dipilih karena mudah untuk dilakukan proses *recovery*. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh waktu reaksi pada rasio minyak alga:metanol (1:10 dan 1:25 v/v) dan katalis 4 wt% terhadap yield dan *free fatty acid* (FFA) dari crude biodiesel yang dihasilkan. Variabel berubah yang akan dilihat pengaruhnya terhadap hasil biodiesel yang diperoleh dalam penelitian ini yaitu waktu reaksi (5, 10, 15, 20 dan 25 menit). *Yield crude* biodiesel terbaik yaitu sebesar 17,8% dan FFA 9,6 mg NaOH/g crude biodiesel dihasilkan dari rasio minyak alga (*Nannochloropsis sp.*) terhadap pelarut (metanol) dengan perbandingan 1:10 (v/v), rasio penambahan katalis CaO/Hydrotalcite terhadap minyak alga 4 wt% dan variasi waktu reaksi 20 menit dengan kondisi reaksi daya microwave 350 watt, dan pelarut n-heksana sebanyak 10 ml.

Kata kunci: Biodiesel, Transesterifikasi, CaO/Hydrotalcite, *Nannochloropsis sp.*, Microwave-Assisted.

PENDAHULUAN

Peningkatan konsumsi energi membuat penelitian mengenai energi alternatif terus dikembangkan. Jenis energi alternatif yang bisa digunakan sebagai pilihan lain dari bahan bakar minyak adalah biodiesel. Biodiesel memiliki keuntungan bagi lingkungan karena biodiesel berbasis dari sumber biologis yang bisa dilakukan *recovery* seperti minyak tumbuhan dan lemak hewan. Biodiesel bersifat *biodegradable* dan tidak beracun serta memiliki emisi yang rendah sehingga ramah lingkungan[1]. Mikroalga dipertimbangkan sebagai bahan baku yang potensial karena efisiensinya untuk menyimpan kandungan lemak yang tinggi di dalam sel. Mikroalga dapat dipanen setiap hari dan digunakan sebagai *feedstock* biodiesel, metana, etanol, butanol dan

hidrogen tergantung pada konstituen dari mikroalga (tepung, gula atau minyak) karena mikroalga dapat mengakumulasi lemak dengan konsentrasi tinggi saat dikultur pada kondisi nitrogen terbatas, salinitas tinggi dan intensitas cahaya yang tinggi [3] [4].

Teknik yang umumnya digunakan untuk produksi biodiesel adalah trans-esterifikasi. Trans-esterifikasi adalah proses dengan menggunakan katalis untuk mengkonversi bahan baku yang kaya akan lipid menjadi biodiesel [4]. Katalis heterogen dapat dipertimbangkan sebagai jenis katalis yang menguntungkan pada proses produksi biodiesel karena katalis heterogen sangat mudah dilakukan pemisahan dari produk akhir dan dapat dengan mudah dilakukan *recovery* [5]. Proses pemanasan dengan menggunakan gelombang mikro (*microwave*) memungkinkan laju reaksi meningkat dan mengurangi konsumsi energi. Metode trans-esterifikasi dengan pemanasan menggunakan gelombang mikro ini juga memberikan *yield* yang tinggi dan FAME (*Fatty Acid Methyl Ester*) yang murni [6].

Laporan riset yang dikerjakan oleh Joshi, dkk. [7] produksi biodiesel menggunakan minyak alga sebagai bahan baku dengan metode trans-esterifikasi dan katalis heterogen basa CaO dengan waktu reaksi 6 menit menghasilkan *yield* sebesar 80,1% sementara penelitian oleh Fatimah, dkk. [8] penggunaan katalis support *hydrotalcite* pada metode transesterifikasi *microwave-assisted* menggunakan bahan baku minyak jatropa dengan waktu reaksi 30 menit menghasilkan *yield* sebesar 96,7%. Mirzayanti, dkk. [9] menggunakan katalis CaO/*hydrotalcite* pada produksi biodiesel dari dedak padi dengan metode *insitu* 2 tahap dan waktu reaksi 90 menit menghasilkan *yield* sebesar 9,56%. Sehingga pada riset ini digunakan metode trans-esterifikasi *insitu microwave-assisted* yang dikenal dapat mempercepat waktu reaksi. Variasi waktu yang dilakukan terhadap produksi biodiesel dengan mikroalga *Nannochloropsis sp.* dan katalis CaO/*Hydrotalcite* diharapkan dapat meningkatkan *yield* dan konversi FFA *crude* biodiesel.

TINJAUAN PUSTAKA

Biodiesel

Biodiesel merupakan mono-alkil ester dari *fatty acid* rantai panjang yang bersumber dari minyak sayur atau lemak hewan dan alkohol dengan atau tanpa penambahan katalis. Biodiesel memiliki sifat yang sangat *biodegradable* dan toksisitas yang kecil. [10]. Biodiesel umumnya diproduksi menggunakan metode esterifikasi *Free Fatty Acids* (FFA), transesterifikasi atau alkoholisis dari trigliserida (TG) yang berbasis dari berbagai jenis sumber biomassa yang bisa diperbarui [11].

Bahan baku dapat dikonversi menjadi biodiesel melalui empat metode yaitu penggunaan secara langsung atau pencampuran minyak, mikro emulsi, perengkahan termal atau pirolisis dan reaksi trans-esterifikasi. Reaksi trans-esterifikasi merupakan yang paling banyak dipilih karena memungkinkan penggunaan berbagai jenis bahan baku untuk memproduksi biodiesel dengan kualitas yang lebih tinggi dibanding bahan bakar mesin diesel konvensional [10].

Mikroalga *Nannochloropsis sp.*

Mikroalga dikenal memiliki kelebihan tidak memerlukan lahan yang terlalu luas, penghasil biomassa dengan lebih cepat. Secara umum mikroalga dapat tumbuh dalam kondisi-kondisi yang berbeda yaitu kondisi fototropik, heterotropik dan mixotropik. [12].

Nannochloropsis sp. menunjukkan tingkat akumulasi lipid sehingga dapat digunakan untuk *feedstock* biodiesel skala besar. Lipid merupakan bagian fungsional yang penting dari mikroalga. Mikroalga mensintesis asam lemak untuk esterifikasi dalam lipid membran berbasis gliserol sekitar 5-20% dari massa kering sel (*dry weight*). *Nannochloropsis sp.* memiliki kandungan lipid 37-60% (*dry weight*) dengan kandungan *neutral lipid* 23-58% dari total lipid yang terkandung [13].

Transesterifikasi *Insitu Microwave-Assisted*

Trans-esterifikasi *insitu* adalah versi sederhana dari proses trans-esterifikasi konvensional dengan menghilangkan proses ekstraksi minyak, degumming dan esterifikasi agar proses produksi biodiesel dapat lebih singkat [14]. *Microwave Assisted Extraction* (MAE) dilakukan dengan pemanfaatan radiasi gelombang mikro agar terjadi proses ekstraksi cepat yang selektif dengan pemanasan pelarut secara cepat dan efisien. [15].

CaO merupakan katalis heterogen basa. CaO banyak digunakan untuk trans-esterifikasi *insitu microwave-assisted* [6] [16]. Namun, penggunaan CaO sebagai katalis memerlukan material pendukung karena *yield* yang diperoleh masih cukup rendah karena adanya ion oksigen (O^{2-}) pada permukaan katalis yang dapat membentuk ikatan hidrogen dengan metanol atau gliserol [17].

Hydrotalcite merupakan hidroksikarbonat yang berasal dari magnesium dan aluminium [18]. Penelitian oleh Septianto, dkk. [19] juga menyebutkan bahwa penggunaan katalis CaO/*Hydrotalcite* pada produksi biodiesel dari minyak alga *Nannochloropsis sp.* dapat menghasilkan *yield* biodiesel hingga 40,32% dalam kondisi optimum rasio metanol:minyak 15:1 waktu reaksi 8 jam dan katalis 5 wt% serta suhu reaksi 65 °C. Penggunaan katalis CaO/*Hydrotalcite* pada produksi biodiesel dari minyak biji kapuk menghasilkan konversi sebesar 90,674% dengan rasio metanol:minyak 25:1 waktu reaksi 2 jam dan katalis 1,5 wt% serta suhu reaksi 65 °C [20].

METODE

Proses sintesa biodiesel dari minyak mikroalga *Nannochloropsis sp.* menggunakan metode transesterifikasi *insitu* dan *microwave-assisted* serta pemanfaatan katalis heterogen basa padat. Metode penelitian ini terdiri 3 tahap, yaitu sintesis katalis, ekstraksi-transesterifikasi mikroalga dan pemurnian hasil biodiesel. Katalis heterogen basa padat CaO/*Hydrotalcite* disintesis melalui metode impregnasi sedangkan proses ekstraksi transesterifikasi *microwaved-assisted* mikroalga menggunakan variasi rasio molar pelarut metanol dan jumlah katalis CaO/*Hydrotalcite* terhadap massa mikroalga yang didasarkan dari penilitan oleh Septianto, dkk. [19].

Proses Sintesis Katalis

$CaCO_3$ ditimbang sebanyak 16 gr dikalsinasi selama 3 jam dengan suhu 900 °C dan dilarutkan dalam akuades 50 ml. *Hydrotalcite* ditimbang sebanyak 4 gr dioven selama 12 jam pada suhu 100 °C dan dilarutkan menggunakan larutan $CaCO_3$ dengan cara *spray* dengan *sprayer* dan diaduk 15 menit hingga homogen untuk metode impregnasi basah. Larutan homogen kemudian dikeringkan dengan oven suhu 100 °C dalam waktu 12 jam. Padatan dilakukan kalsinasi dalam *furnace* dengan suhu 900 °C dalam waktu 3 jam.

Proses Trans-esterifikasi

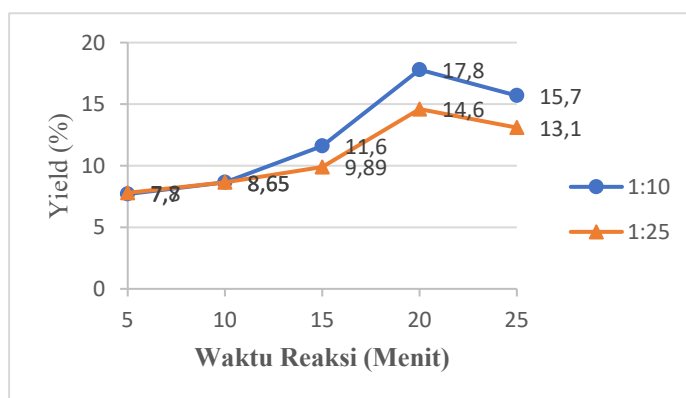
Mikroalga *Nannochloropsis sp.*, Metanol–katalis CaO/*Hydrotalcite* 4 wt% dimasukkan ke dalam erlenmeyer sesuai dengan variabel yang telah ditetapkan (1:10 dan 1:25 v/v), kemudian dicampurkan hingga homogen *co-solvent* berupa heksana ditambahkan sebanyak 10 mL. Reaksi trans-esterifikasi *in-situ microwave-assisted* dilakukan sesuai variasi waktu 5, 10, 15, 20, dan 25 (menit). Residu dicuci menggunakan 30 mL pelarut heksana dan metanol (1:1 v/v). Filtrat dimasukkan dalam *separation funnel* lalu ditambahkan heksana dengan perbandingan 1:1 (v/v). Lapisan bagian atas didistilasi agar heksana dan FAME dapat terpisah.

Proses Distilasi

Sampel lapisan atas hasil proses ekstraksi dan transesterifikasi dimasukkan ke dalam labu didih. Wadah penampung diletakkan di ujung pendingin, pemanas (*hotplate*) dihidupkan dan diatur pada suhu 70 °C . Labu didih dipanaskan sampai suhu 70 °C (suhu didih pelarut n-heksana), pemanasan dihentikan setelah n-heksana menguap semua ditandai dengan tidak ada lagi uap yang mengembun di wadah penampung. Larutan di labu didinginkan. Larutan dipindahkan ke wadah dan dimasukkan ke dalam oven. Larutan dipanaskan dalam oven pada suhu 80°C selama 2 jam agar pelarut sisa dan air menguap. Larutan didinginkan dan dilakukan analisa *yield* dan FFA..

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pengaruh Waktu Reaksi Terhadap *Yield Crude Biodiesel*

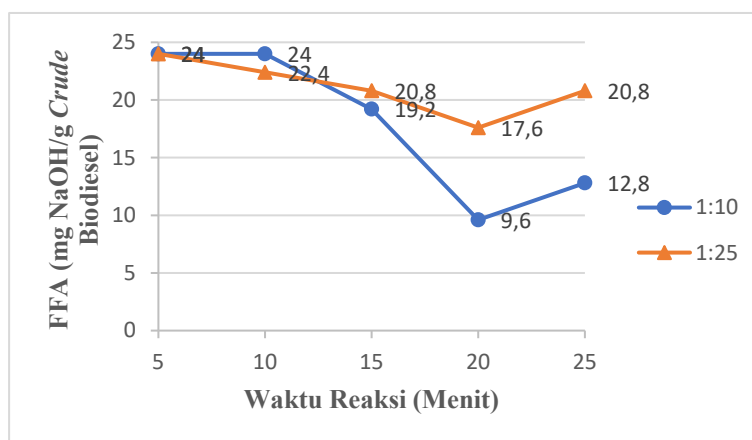


Gambar 1. Grafik Pengaruh Waktu Reaksi Terhadap *Yield Crude Biodiesel*

Gambar 1. menunjukkan pengaruh waktu reaksi terhadap *yield crude biodiesel* yang disintesis, dapat terlihat bahwa waktu reaksi memberikan pengaruh terhadap *yield crude biodiesel* yang diperoleh. Pada rasio minyak alga : metanol 1:10 (v/v) dengan variasi waktu reaksi 5, 10, 15, 20, dan 25 (menit) berturut-turut didapatkan *yield crude biodiesel* sebesar 7,8; 8,65; 11,6; 17,8; dan 15,7 (%). Sedangkan pada rasio minyak alga : metanol 1:25 (v/v) dengan variasi waktu reaksi 5, 10, 15, 20, dan 25 (menit) berturut-turut didapatkan *yield crude biodiesel* sebesar 7,8; 8,65; 9,89; 14,6; dan 13,1 (%). Hal ini mengindikasikan bahwa waktu optimum untuk reaksi trans-esterifikasi adalah 20 menit, pada variasi waktu ini reaksi telah mencapai kesetimbangan. Namun, saat waktu reaksi ditingkatkan menjadi 25 menit terjadi penurunan *yield* karena reaksi telah melewati kondisi batas waktu optimum. Hal ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Joshi, dkk. [7] dimana terjadi kenaikan *yield* seiring dengan peningkatan waktu reaksi karena reaksi metanolisis akan semakin sempurna. Namun peningkatan waktu reaksi juga menyebabkan suhu meningkat sehingga gliserin ikut terlarut dalam produk dan menurunkan *yield* secara keseluruhan. Waktu reaksi juga mempengaruhi kontak yang terjadi antara situs aktif katalis, metanol dan minyak alga dalam meningkatkan konversi [21].

Pengaruh Waktu Reaksi Terhadap FFA *Crude Biodiesel*

Gambar 2. menunjukkan pengaruh waktu reaksi terhadap FFA *crude biodiesel* yang disintesis, terlihat bahwa waktu reaksi berpengaruh terhadap FFA *crude biodiesel* yang diperoleh.



Gambar 2. Grafik Pengaruh Waktu Reaksi Terhadap FFA Crude Biodiesel

Pada rasio minyak alga : metanol 1:10 (v/v) dengan variasi waktu reaksi 5, 10, 15, 20, dan 25 (menit) berturut-turut didapatkan FFA *crude* biodiesel sebesar 24; 24; 19,2; 9,6; dan 12,8 (mg NaOH/g *crude* biodiesel). Sedangkan pada Pada rasio minyak alga : metanol 1:25 (v/v) dengan variasi waktu reaksi 5, 10, 15, 20, dan 25 (menit) berturut-turut didapatkan FFA *crude* biodiesel sebesar 24; 22,4; 20,8; 17,6; dan 20,8 (mg NaOH/g *crude* biodiesel). Hal ini dapat mengindikasikan bahwa waktu reaksi mempengaruhi konversi FFA dengan hasil FFA terendah terjadi pada waktu reaksi 20 menit sejalan dengan penelitian oleh Mantovani [22], dimana saat waktu reaksi melebihi titik optimum akan terjadi hidrolisis ester.

KESIMPULAN

Waktu reaksi berpengaruh pada proses produksi yaitu dengan menghasilkan *yield crude* biodiesel dan FFA terbaik pada variasi 20 menit yaitu dengan *yield* sebesar 17,8% dan FFA 9,6 mg NaOH/g *crude* biodiesel dengan kondisi operasi perbandingan rasio molar minyak alga : metanol (1:10 v/v), penambahan katalis CaO/*Hidrotalcite* sebanyak 4 (wt%) terhadap 5 gram minyak alga, daya *microwave* 350 watt, dan ditambahkan juga pelarut n-heksana sebanyak 10 ml.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] N. S. Talha and S. Sulaiman, "Overview of catalysts in biodiesel production," *ARPJ. Eng. Appl. Sci.*, vol. 11, no. 1, pp. 439–442, 2016.
- [2] I. Rawat, R. Ranjith Kumar, T. Mutanda, and F. Bux, "Biodiesel from microalgae: A critical evaluation from laboratory to large scale production," *Appl. Energy*, vol. 103, pp. 444–467, 2013, doi: 10.1016/j.apenergy.2012.10.004.
- [3] E. Stephens *et al.*, "Future prospects of microalgal biofuel production systems," *Trends Plant Sci.*, vol. 15, no. 10, pp. 554–564, 2010, doi: 10.1016/j.tplants.2010.06.003.
- [4] M. R. Avhad and J. M. Marchetti, "A review on recent advancement in catalytic materials for biodiesel production," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 50, pp. 696–718, 2015, doi: 10.1016/j.rser.2015.05.038.
- [5] S. N. Nayak, C. P. Bhasin, and M. G. Nayak, "A review on microwave-assisted transesterification processes using various catalytic and non-catalytic systems," *Renew. Energy*, vol. 143, pp. 1366–1387, 2019, doi: 10.1016/j.renene.2019.05.056.
- [6] L. Dehghan, M. T. Golmakani, and S. M. H. Hosseini, "Optimization of microwave-assisted accelerated transesterification of inedible olive oil for biodiesel production," *Renew. Energy*, vol. 138, pp. 915–922, 2019, doi: 10.1016/j.renene.2019.02.017.
- [7] G. Joshi, D. S. Rawat, A. K. Sharma, and J. K. Pandey, "Microwave enhanced

- alcoholysis of non-edible (algal, jatropha and pongamia) oils using chemically activated egg shell derived CaO as heterogeneous catalyst,” *Bioresour. Technol.*, vol. 219, pp. 487–492, 2016, doi: 10.1016/j.biortech.2016.08.011.
- [8] I. Fatimah, D. Rubiyanto, and J. Nugraha, “Preparation, characterization, and modelling activity of potassium flouride modified hydrotalcite for microwave assisted biodiesel conversion,” *Sustain. Chem. Pharm.*, vol. 8, no. December 2017, pp. 63–70, 2018, doi: 10.1016/j.scp.2018.02.004.
- [9] Y. W. Mirzayanti, Devitasari, A. Alisa., “Produksi Biodiesel Dari Dedak Padi Dengan Metode In-situ Dua Tahap Menggunakan Katalis Asam Sulfat Dan CaO/hydrotalcite,” *Rekayasa Mesin*, no. March, pp. 375–382, 2020.
- [10] S. N. Gebremariam and J. M. Marchetti, *Biodiesel production technologies: Review*, vol. 5, no. 3. 2017. doi: 10.3934/energy.2017.3.425.
- [11] V. B. Veljković *et al.*, “Biodiesel production from corn oil: A review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 91, no. April 2017, pp. 531–548, 2018, doi: 10.1016/j.rser.2018.04.024.
- [12] S. O. Gultom, “Mikroalga: Sumber Energi Terbarukan Masa Depan,” *J. Kelaut. Indones. J. Mar. Sci. Technol.*, vol. 11, no. 1, p. 95, 2018, doi: 10.21107/jk.v11i1.3802.
- [13] J. Y. Schambach *et al.*, “Growth, total lipid, and omega-3 fatty acid production by *Nannochloropsis* spp. cultivated with raw plant substrate,” *Algal Res.*, vol. 51, no. August, 2020, doi: 10.1016/j.algal.2020.102041.
- [14] I. I. Dhamayanthie Rifana; Ibrahim, Puji Astuti, P. A. D. Ibrahim Indah; Indrawijaya, Rifana, and R. D. Indrawijaya Indah; Ibrahim, Puji Astuti, “Pembuatan Biodiesel Dari Minyak Jelantah,” *Syntax Lit.*, vol. VII, no. Jurnal Ilmiah Indonesia, p. Vol 2 No 3 (2017): Syntax Literate: Jurnal Ilmiah, 2017, [Online]. Available: <http://jurnal.syntaxliterate.co.id/index.php/syntax-literate/article/view/89>
- [15] H. Ding *et al.*, “Process intensification of transesterification for biodiesel production from palm oil: Microwave irradiation on transesterification reaction catalyzed by acidic imidazolium ionic liquids,” *Energy*, vol. 144, no. 2018, pp. 957–967, 2018, doi: 10.1016/j.energy.2017.12.072.
- [16] I. Chorkendorff and J. W. Niemantsverdriet, *Solid Catalysts*. 2003. doi: 10.1002/3527602658.ch5.
- [17] D. Astutiningsih, R dan Safitri, “Sintesis Hydrotalcite Mg-Al-NO₃ dengan Variasi pH dan Waktu,” Surakarta, 2013.
- [18] P. V. Rajamanthi, M., Thomas, G. S., Kamath, “The Many Ways of Making Anionic Clays,” *Chem. Senses*, vol. 13, pp. 671–680, 2001.
- [19] A. D. Septianto, S. Aji, W. Mirzayanti, “Produksi Biodiesel dari Mikroalga *Nannochloropsis* sp . Menggunakan Metode Transesterifikasi dengan Bantuan Katalis Heterogen CaO / Hydrotalcite,” *Jurnal Teknik Kimia.*, pp. 493–498, 2020.
- [20] M. P. Tri Darmawan, Y. W. Mirzayanti, U. Kartika, C. Rizky, “Konversi Minyak Biji Kapuk Menjadi Biodiesel Menggunakan Katalis CaO/HTC,” *Rekayasa Mesin*, no. September 2021, pp. 417–425, 2022.
- [21] E. Prastyo, D. Farkhatus, dan P. A. Ibrahim, “Pengaruh Waktu Reaksi Terhadap Yield dan Kandungan Metil Ester Sintesis Biodiesel Ampas Tahu Metode Elektrokatalitik,” *J. Tekno Insentif*, vol. 15, no. 1, pp. 54–64, 2021, doi: 10.36787/jti.v15i1.408.
- [22] S. A. Mantovani, “Pengaruh Jumlah Katalis Dan Waktu Reaksi Terhadap Konversi Biodiesel Dari Minyak Jelantah Dengan Katalis CaO Dari Kulit Telur,” *Skrisi Jur. Tek. Kim. FT Univ. Muhammadiyah Surakarta*, 2017.