

II. TINJAUAN PUSTAKA

A. Gambaran Umum Ginseng Jawa (*Talinum spp.*)

Ginseng Jawa (Som Jawa) dihasilkan dari dua jenis *Talinum* yaitu *T. paniculatum* (Talesom) dan *T. triangulare* (Kolesom). *Talinum* (*Talinum* sp.) merupakan salah satu tumbuhan obat yang berasal dari Amerika tropis. Jenis *Talinum* yang awalnya diimpor ke Jawa pada 1915 adalah *T. racemosum* atau *T. triangulare* (Wahyuni dan Hadipoentyanti, 1999). Baik *T. paniculatum* maupun *T. triangulare* termasuk ke dalam suku Portulacaceae (Seswita, 2010).

Selain untuk obat, *Talinum* juga digunakan sebagai sayur atau tanaman hias karena bunganya yang menarik (Wahyuni dan Hadipoentyanti, 1999). Di Indonesia sendiri, ginseng Jawa dimanfaatkan sebagai obat tradisional, sayur, tanaman hias, dan pakan ternak. Tanaman ginseng Jawa juga dapat ditanam oleh petani di pekarangan atau di dalam pot (Seswita, 2010).

B. Karakteristik Morfologis dan Anatomi *Talinum paniculatum*

Secara anatomi, daun *T. paniculatum* bertipe dorsiventral, stomatanya parasitik, dan berkas pembuluhnya kolateral. Pada batang, terdapat periderm (batang dewasa), parenkim korteks, floem, kambium, xilem, dan empulur. Pada kedua jenis, ditemukan kristal kalsium oksalat berbentuk roset di jaringan parenkim daun (jaringan spons), parenkim korteks batang, dan parenkim empulur batang. Kelenjar minyak atsiri juga ditemukan di parenkim daun (Santa dan Wardojo, 1999).

Secara anatomi, *T. paniculatum* sulit dibedakan dari jenis ginseng Jawa *T. triangulare* (Santa dan Wardojo, 1999). Akan tetapi, Wahyuni dan Hadipoentyanti (1999) menunjukkan bahwa morfologi *T. paniculatum* memiliki sedikit perbedaan dari *T. triangulare*. Keduanya dapat dibedakan dari bentuk daun, warna pangkal batang, panjang dan lebar mahkota bunga, jumlah benang sari, warna kulit rimpang, serta bentuk dan warna buah. Santa dan Wardojo (1999) menambahkan bahwa perbedaan keduanya juga terletak pada filotaksis, tipe infloresensi, dan warna bunganya. Ciri-ciri morfologi *T. paniculatum* dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Ciri-Ciri Morfologi *T. paniculatum*

Komponen	<i>T. paniculatum</i>
Habitus	Herba menahun
Batang	Bentuk bulat, warna hijau, sifat sukulen
Daun	Bentuk obovatus, warna hijau, tebal/berdaging, filotaksis berhadapan
Infloresensi	Bentuk malai (panikula), letak terminal, pedunkulus bulat/bersudut tumpul
Bunga	Biseksual, aktinomorf, 2 sepala, 5 petala (merah jambu keunguan), 5-15 stamen, ovarium superior, stilus bercabang 3, mekar di sore hari
Buah	Bentuk kapsula/bulat (merah-coklat), biji hitam kecoklatan
Akar	Menebal (membengkak) menyerupai akar ginseng Korea, warna abu-abu
Gambar	

Sumber: (Santa dan Wardojo, 1999; Wahyuni dan Hadipoentyanti, 1999).

C. Budidaya Ginseng Jawa dan Pemanfaatannya

Tanaman ginseng Jawa dapat tumbuh pada dataran rendah sampai ketinggian tempat 1.250 m.dpl dengan curah hujan 2.000 – 4.000 mm/tahun. Jenis tanah yang dikehendaki untuk membudidayakan ginseng Jawa adalah tanah liat berpasir atau tanah berpasir yang cukup subur, yaitu yang mengandung banyak humus atau memiliki kandungan bahan organik yang tinggi. Tanaman ini dapat tumbuh baik dengan intensitas cahaya tidak kurang dari 75% (Seswita, 2010).

Tanaman ginseng Jawa dapat diperbanyak baik secara vegetatif maupun generatif. Akan tetapi, Ginseng Jawa lebih mudah dibiakkan dengan menggunakan stek batang atau cabang yang panjangnya 12 cm. Perbanyakkan melalui stek batang memiliki tingkat keberhasilan tumbuh 98%, yaitu ketika stek mampu menghasilkan akar dan tunas (Seswita, 2010).

Akar ginseng Jawa dapat dipanen setelah tanaman berumur 7 bulan hingga lebih dari satu tahun. Akar ginseng Jawa dapat diperoleh dengan mencabut atau membongkar tanaman dengan garpu. Hasil panen untuk setiap tanaman adalah 140 – 220 g akar segar/tanaman atau 20 – 35 g akar kering/tanaman untuk *T. paniculatum* dan 175 – 220 g akar segar/tanaman atau 25 – 30 g akar kering/tanaman untuk *T. triangulare* (Seswita, 2010).

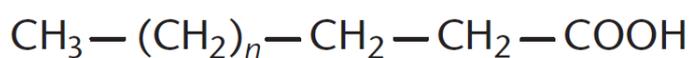
Di Indonesia, Ginseng Jawa juga dapat ditemui tumbuh liar di lahan-lahan masyarakat atau tempat yang lembab seperti selokan. Tanaman ini biasanya dapat muncul begitu saja di musim hujan tetapi sulit

ditemukan pada saat kemarau. Bagi sebagian masyarakat, tanaman ini dianggap sebagai tanaman pengganggu. Akan tetapi, sebagian lainnya ada yang memanfaatkan daun ginseng Jawa sebagai sayur dan akarnya sebagai obat tradisional. Menurut Seswita (2010), akar dan daun ginseng Jawa memiliki berbagai efek farmakologis, diantaranya sebagai afrodisiak, pelancar ASI, penambah nafsu makan, dan antibiotik.

D. Asam Lemak

Menurut Ngili (2009), lebih dari 100 asam lemak terdapat secara alami serta bervariasi panjang rantai dan derajat ketidakteraturannya. Asam lemak dalam keadaan bebas sangat sedikit, kebanyakan ditemukan dalam keadaan teresterkan sebagai komponen lipid lainnya. Pada tumbuhan, asam lemak berada dalam bentuk terikat, teresterkan dengan gliserol, atau sebagai lemak (lipid).

Asam lemak termasuk ke dalam golongan lipid. Golongan lipid merupakan bagian dari jaringan hewan dan tumbuhan yang dapat diekstrak menggunakan pelarut organik seperti ester, kloroform, benzena, dan petroleum eter. Asam lemak dibedakan dari lipid lainnya berdasarkan komposisi kimianya (Saini, 2016). Asam lemak merupakan rantai karbon dengan gugus metil pada satu ujung molekulnya dan gugus karboksil pada ujung lainnya (Rustan dan Drevon, 2005). Gambar 1 memperlihatkan struktur umum dari kelompok lipid asam lemak.



Gambar 1. Struktur Umum Asam Lemak
(Sumber: Rustan dan Drevon, 2005)

Secara umum, lemak hewan kaya akan asam lemak jenuh dan pada tumbuhan kaya akan asam lemak tak jenuh. Titik didih asam lemak jenuh meningkat seiring meningkatnya panjang rantai. Asam lemak jenuh dengan rantai di bawah 10 berbentuk cair pada suhu ruang sedangkan yang lainnya padat. Asam lemak tidak jenuh ditandai dengan adanya satu atau lebih ikatan ganda atau gugus etilenik (C=C). Secara umum, ketidakjenuhan menurunkan titik lebur dan kelarutan dalam pelarut non-polar meningkat. Asam lemak tak jenuh yang umum ditemui di alam berbentuk cair pada suhu ruang (Saini, 2016).

Asam lemak yang paling sering dijumpai pada minyak tumbuhan dan mikroorganisme adalah asam palmitat (16:0). Asam stearat (18:0) adalah asam lemak mayor pada hewan dan fungi, dan komponen minor pada kebanyakan tumbuhan. Asam miristat (14:0) ditemui secara luas dan biasanya merupakan komponen mayor. Asam oleat (18:1 ω -9) adalah asam lemak monoenik (memiliki satu ikatan ganda) paling umum pada tumbuhan dan hewan sedangkan asam lemak linoleik (18:2 ω -6) adalah asam lemak mayor pada lipid tumbuhan (Rustan dan Drevon, 2005).

E. Kandungan Asam Lemak pada Ginseng

Menurut Zhang dkk. (2013), jenis *Panax* spp. mengandung beberapa senyawa bioaktif termasuk saponin triterpena (ginsenosida), asam lemak, polisakarida dan poliasetilena yang memiliki efek yang menguntungkan pada sistem imun, sistem saraf pusat, sistem kardiovaskular, kanker diabetes dan sebagainya. Ginsenosida dan

polisakarida secara umum dianggap sebagai komponen bioaktif utamanya. Beberapa tahun terakhir, asam lemak yang secara tradisional dianggap sebagai sumber energi ginseng, telah menarik perhatian peneliti.

Menurut Zhang dkk. (2013), kandungan asam lemak total untuk *Panax ginseng* C. A. Mey. (Ginseng Asia), *Panax qiunqufolius* L. (American ginseng), dan *Panax notoginseng* (Burk.) (Notoginseng) secara berurutan adalah $51,84 \pm 4,18 \mu\text{g/g}$, $40,41 \pm 5,49 \mu\text{g/g}$, dan $35,80 \pm 4,31 \mu\text{g/g}$. Kandungan asam lemak tertinggi pada ketiga jenis ginseng adalah asam linoleat, diikuti asam palmitat. Menurut WenXue dkk. (2010), terdapat 20 senyawa asam lemak pada *Panax ginseng* C. A. Mey. Komponen asam lemak paling banyak adalah asam oktadekadienoat, asam dekaheksanoat, dan asam oktadekatrienoat.

F. Biofuel dan Biomassa

Biofuel diminati secara luas sebagai sumber energi terbarukan untuk mempertahankan bahan bakar dalam jangka panjang karena adanya prediksi berkurangnya bahan bakar fosil (Bomani dkk., 2009). Biofuel merupakan sumber energi dari bahan hayati. Biofuel sifatnya berkelanjutan dan dapat diperbaharui karena diproduksi dari tanaman dan hewan (biomassa) yang dapat digantikan dalam waktu yang singkat. Hal ini berbeda dari bahan bakar fosil yang memerlukan 10 hingga 100 juta tahun untuk diproduksi kembali (Scragg, 2009).

Biomassa dapat diubah secara langsung menjadi bahan bakar cair sebagai alternatif bahan bakar kendaraan. Berbeda dari sumber energi

terbarukan lainnya, biomassa adalah sumber yang sepenuhnya dapat diperbarui dan dapat digunakan sebagai bahan bakar yang hampir tidak menghasilkan netto gas rumah kaca sama sekali. Hal yang diperlukan adalah metode yang aman, dapat diandalkan, dan efisien untuk memproduksi biofuel yang terbarukan dan berpotensi menggantikan atau mengurangi dampak kekurangan bahan bakar fosil (Bomani dkk., 2009).

Biomassa secara umum mengacu pada segala jenis tanaman, turunan tanaman, atau bahan limbah yang dapat diuraikan secara hayati. Beberapa jenis tanaman ditumbuhkan sebagai biomassa seperti jagung, tebu, dan rumput-rumputan. Bahan-bahan tersebut dapat digunakan sebagai bahan bakar atau produk industri. Biomassa tidak mencakup materi organik seperti batu bara dan petroleum dan biasanya diukur melalui berat kering. (Bomani dkk., 2009).

Bahan bakar fosil sendiri berasal dari biomassa, tetapi secara definisi tidak dianggap sebagai biomassa karena mengandung karbon yang berada di luar siklus karbon (Bomani dkk., 2009). Oleh karena itu, pembakaran bahan bakar fosil mengganggu kandungan karbon dioksida di atmosfer (Bomani dkk., 2009; Scragg, 2009). Berlainan dengan itu, energi yang diturunkan dari tanaman seharusnya netral karbon karena karbon yang diakumulasi bahan tanaman selama fiksasi karbon dioksida saat fotosintesis dilepas ketika bahan dibakar. Penyebab utama pemanasan (global) tampaknya adalah akumulasi karbon dioksida di atmosfer (Scragg, 2009).

G. Jenis-jenis Biofuel dan Generasinya

Menurut Scragg (2009), biofuel dapat memiliki 3 bentuk yaitu padat, gas, dan cair. Biofuel padat, terutama biomassa, telah digunakan selama beribu-ribu tahun untuk menyediakan panas dalam memasak dan kini digunakan untuk menghasilkan listrik dan sistem panas/tenaga. Biofuel gas, metana, diproduksi melalui digesti anaerobik limbah dan memiliki fungsi yang sama. Biofuel cair digunakan untuk menggantikan bahan bakar fosil petrol dan diesel dan telah menarik berbagai perhatian. Biofuel cair ini dibagi ke dalam tiga generasi (Scragg, 2009).

Generasi pertama biofuel terdiri dari etanol dan biodiesel. Etanol diproduksi dari gula atau pati yang diekstrak dari tanaman berpati dan dapat menyimpan 30 – 80% emisi gas rumah kaca jika dibandingkan dengan petrol. Biodiesel dihasilkan dari minyak tanaman dan lemak hewan dan dapat menyimpan 44 – 70% gas dibandingkan diesel (Scragg, 2009).

Etanol merupakan bahan bakar alternatif berbasis alkohol yang dihasilkan melalui fermentasi dan destilasi tanaman berpati yang telah dikonversi menjadi gula sederhana. Tanaman utama penghasil bahan bakar etanol adalah jagung, barli, dan gandum. Etanol juga dapat diproduksi dari sorgum, tebu, bit, kentang, bahkan dadih keju. Etanol merupakan bahan bakar yang terbarukan dengan bilangan oktan yang tinggi dan sering digunakan sebagai campuran bahan bakar untuk kendaraan (Bomani dkk., 2009).

Biodiesel dapat dihasilkan melalui proses transesterifikasi minyak pada tumbuhan. Biodiesel tidak mengandung petroleum tetapi dapat dicampur pada berbagai tingkat dengan diesel petroleum untuk menghasilkan campuran biodiesel. Berbagai jenis minyak digunakan untuk menghasilkan biodiesel seperti minyak rapa dan kacang kedelai. Tumbuhan lain yang dapat digunakan untuk menghasilkan biodiesel adalah mostar, rami, bunga matahari, kanola, kelapa sawit, jarak, dan alga. Limbah atau bekas minyak nabati, lemak hewan, dan kotoran juga digunakan untuk memproduksi biodiesel (Bomani dkk., 2009).

Sekilas situasi ini nampak ideal, tetapi ada beberapa permasalahan berkaitan dengan generasi pertama biofuel. Kendala yang dihadapi berkenaan dengan jumlah energi yang diperlukan untuk menghasilkan biofuel dan jumlah biofuel untuk menggantikan bahan bakar fosil. Biofuel generasi pertama juga dianggap sebagai salah satu penyebab permasalahan defisiensi tanaman pangan dan hilangnya ekosistem seperti hutan (Scragg, 2009).

Generasi-generasi biofuel selanjutnya bertugas mengatasi permasalahan generasi pertama. Generasi kedua biofuel adalah etanol yang dihasilkan dari lignoselulosa serta petrol, diesel, metanol, dan dimetil eter yang dihasilkan dari gasifikasi lignoselulosa dan limbah organik. Generasi ketiga biofuel adalah hidrogen yang diproduksi melalui gasifikasi lignoselulosa atau langsung dari mikroalga serta biodiesel yang diproduksi dari minyak yang diakumulasi mikroalga. Generasi kedua dan ketiga dari

biofuel ini seharusnya tidak mengganggu ketersediaan tanaman pangan tapi untuk memproduksinya dibutuhkan penelitian dan investasi (Scragg, 2009).

H. Penggunaan Biodiesel

Biodiesel umumnya digunakan sebagai campuran dengan petroleum diesel. Campuran yang paling umum adalah B2, B5, dan B20 yang secara berurutan mengandung 2, 5, dan 20 persen biodiesel. Pada konsentrasi 6% hingga 20%, campuran biodiesel dapat digunakan dalam berbagai aplikasi pada mesin berdiesel dengan sedikit modifikasi atau bahkan tanpa modifikasi sama sekali. Meskipun demikian, beberapa produsen tidak memberi jaminan ketahanan mesin terhadap penggunaan campuran biodiesel. Biodiesel murni (B100) juga dapat digunakan tanpa dicampur sebagai bahan bakar pada mesin diesel jika digunakan dengan hati-hati (Bomani dkk, 2009; NREL, 2008).

Menurut NREL (2008), ada beberapa keuntungan yang bisa diperoleh saat digunakan biodiesel sebagai bahan bakar: (1) efisien energi dan dapat menggantikan petroleum impor (2) mengurangi emisi gas rumah kaca ketika digunakan menggantikan petroleum (3) mengurangi emisi pipa knalpot (seperti bahan partikel (*particulated material*/PM), hidorkarbon (HC), dan karbon monoksida (CO)) karena mengandung 11% oksigen sehingga pembakarannya lebih sempurna, hal ini juga mengurangi zat beracun di udara (4) dapat meningkatkan operasi mesin karena

meningkatkan pelumasan dan angka setana (5) cenderung mudah digunakan.

Meskipun demikian, dalam menggunakan biodiesel untuk menggantikan petroleum juga ada beberapa hal yang perlu diperhatikan. B100 atau campuran biodiesel tingkat tinggi seperti B50 biasanya memerlukan perlakuan khusus dan dapat memerlukan adanya modifikasi mesin. Hal ini berkenaan dengan beberapa atribut biodiesel yaitu densitasnya yang lebih rendah, titik bekunya yang lebih tinggi, dan lebih mudahnya biodiesel mengalami degradasi mikrobial dibanding dengan petroleum atau diesel konvensional (NREL, 2008).

B20 adalah campuran yang paling sering digunakan di Amerika Serikat. Campuran ini memiliki keseimbangan yang baik antara kompatibilitas bahan, operasi di suhu dingin, performansi, dan keuntungan emisi. B20 lebih kompatibel digunakan pada berbagai tipe mesin diesel. B20 lebih mudah penggunaannya dan terpercaya tidak akan menimbulkan permasalahan meskipun tanpa penerapan perlakuan khusus (NREL, 2008).

I. Sifat Fisika dan Kimia Biodiesel

Biasanya, biodiesel sepadan dengan diesel dan kompatibel pada mesin diesel yang tidak dimodifikasi. Meskipun hampir sama, Tabel 2. menunjukkan perbedaan sifat keduanya. Biodiesel bermutu bahan bakar (*fuel-grade biodiesel*) harus diproduksi melalui spesifikasi industri yang ketat untuk menjamin performansi yang layak (Bomani dkk., 2009).

Tabel 2. Sifat-sifat Diesel Tipikal No. 2 dan Biodiesel

Sifat Bahan Bakar	Diesel	Biodiesel
Standar Bahan Bakar	ASTM D975	ASTM D6751
<i>Higher Heating Value</i> (Btu/gal)	~137,640	~127,042
<i>Lower Heating Value</i> (Btu/gal)	~129,050	~118,170
Viscositas Kinematis pada 40°C	1,3 – 4,1	4,0 – 6,0
Grafitasi Spesifik (kg/l) at 15,5°C	0,85	0,88
Densitas (lb/gal) pada 15,5°C	7,1	7,3
Karbon (wt%)	87	77
Hidrogen (wt%)	13	12
Oksigen (<i>by dif.</i> wt%)	0	11
Sulfur (wt%)	0,0015 maks.	0,0 – 0,0024
Titik didih (°C)	180 – 340	315 – 350
<i>Flash Point</i> (°C)	60 – 80	100 – 170
<i>Cloud Point</i> (°C)	-35 s/d 5	-3 s/d 15
<i>Pour Point</i> (°C)	-35 s/d -15	-5 s/d 10
Angka Setana	40 – 55	48 – 65

Sumber: (NREL, 2008).

Menurut Giakoumis (2013), beberapa sifat tersebut dapat dijelaskan sebagai berikut.

1. Angka setana: angka yang mewakili kemampuan penyalan bahan bakar. Angka setana biofuel yang lebih tinggi mengarah pada jeda penyalan yang lebih singkat.
2. Densitas: massa cairan per unit volume. Ketika digunakan biodiesel, pompa mesin diesel akan menginjeksi lebih banyak massa dan memengaruhi perbandingan udara-bahan bakar.
3. Nilai pemanasan (*heating value*): ukuran panas penyalan bahan bakar. Nilai pemanasan biofuel yang lebih rendah menyebabkan lebih banyak biofuel yang harus diinjeksi ke mesin untuk keluaran energi yang sama, tetapi kandungan

oksigen dalam biofuel menyebabkan pembakarannya lebih sempurna.

4. Viskositas kinematis: ukuran resistensi fluida untuk mengalir. Viskositas biofuel yang tinggi menurunkan kinerja mesin sehingga perlu pemanasan sebelum digunakan. Reaksi transesterifikasi dapat menurunkan viskositas biofuel hampir setara diesel konvensional.
5. Titik nyala (*flash point*): ukuran suhu yang diperlukan untuk menyalakan bahan bakar. Titik nyala biodiesel yang cukup tinggi membuat biodiesel lebih aman ketika disimpan.
6. Titik lebur: suhu terendah bagi biofuel untuk berbentuk padat. Titik lebur biofuel yang tinggi menyebabkannya lebih susah mengalir di suhu dingin. Hal ini berhubungan dengan *cloud point* dan *pour point* biodiesalnya.

Biodiesel dapat dihasilkan dari berbagai sumber minyak atau lemak dengan komposisi asam lemak yang berbeda-beda sehingga sifat ester yang dihasilkannya dapat berbeda pula. Sifat ester/biodiesel juga dipengaruhi oleh alkohol yang digunakan dan proses kimia yang terjadi dalam proses esterifikasi (Giakoumis, 2013). Sebagaimana menurut Bomani dkk. (2009), meskipun dapat memiliki sifat yang berbeda-beda, biodiesel harus memenuhi persyaratan tertentu untuk menjamin performansi yang layak seperti pada Tabel 3.

Tabel 3. Persyaratan Stok Biodiesel (B100) Menurut ASTM^a D6751-08a (NREL (2008))

Sifat	Metode Uji ^b	Batas	Units
Kombinasi Ca dan Mg	EN14538	5 max.	ppm
Titik Nyala	D93	93,0 min.	°C
Kontrol Alkohol (salah satu harus memenuhi berikut ini):			
1. Kandungan Metanol	EN 14110	0,2 max.	vol %
2. Titik Nyala	D93	130 min.	°C
Air dan sedimen	D2709	0,050 max.	vol %
Viskositas Kinematik, 40°C	D445	1,9 – 6,0	mm ² /s
Abu Tersulfur	D874	0,020 max.	% massa
Sulfur	D5453	1,0015 max. (S15) 0,05 max. (S500)	% massa
Korosi Lajur Tembaga	D130	No. 3 max.	
Angka Setana	D613	47 min.	
Titik Embun	D2500	Dilaporkan pada konsumen	°C
Residu Karbon ^c	D4530	0,050 max.	% massa
Angka Asam	D664	0,50 max.	Mg KOH/g
Gliserin Bebas	D6584	0,020 max.	% massa
Gliserin Total	D6584	0,240 max.	% massa
Kandungan Fosfor	D4951	0,001 max.	% max.
Suhu destilasi, 90% Pemulihan (T90) ^d	D1160	360 max.	°C
Kombinasi Na and K	EN14538	5 max.	ppm
Stabilitas Oksidasi	EN14112	3 min.	jam
Kemampuan Pengeringan pada Suhu Dingin	Annex A1	360 max ^e	detik

Keterangan:

- American Society for Testing Materials (Internasional)
- Metode uji menurut ASTM
- Residu karbon harus dilakukan pada 100% sampel
- Suhu ekuivalen atmosfer
- B100 yang ditujukan untuk diampur menjadi bahan bakar diesel yang diharapkan untuk memberi performansi kendaraan pada suhu bahan bakar pada atau di bawah -12°C harus memenuhi batas 200 detik maksimum

Sumber: (NREL, 2008).

Menurut Giakoumis (2013), sifat-sifat metil ester berkorelasi dengan derajat ketidakjenuhan bahan bakunya. Derajat ketidakjenuhan biasanya diukur menggunakan angka iodin. Sebuah pendekatan paling akurat untuk mengevaluasi derajat ketidakjenuhan adalah dengan menghitung berat persentase jenuh dan tidak jenuh pada minyak dengan mempertimbangkan jumlah ikatan ganda pada molekul yang tidak jenuh. Pendekatan ini memiliki korelasi yang tinggi dengan angka iodin ($R^2=0,942$). Melalui pendekatan ini, derajat ketidakjenuhan juga bersesuaian dengan rata-rata jumlah ikatan ganda.

Secara umum, bahan yang jenuh menunjukkan angka setana dan stabilitas oksidatif yang baik, tetapi menurunkan kemampuan alir dingin (*cold flow*), meningkatkan viskositas kinematis, serta menurunkan *flash point* dan *heating value* pada biodiesel. Sebaliknya, peningkatan ketidakjenuhan menurunkan viskositas, meningkatkan sifat alir dingin (*cold flow*), dan meningkatkan *heating value* secara tidak berlebihan, tapi menurunkan angka setana dan kestabilan oksidatif (Giakoumis, 2013).

J. Ekstraksi Asam Lemak

Lipid ditentukan oleh sifat kelarutannya yang khas. Lipid dapat diekstraksi dengan alkohol atau eter dari jaringan hidup. Cara ini mengekstraksi golongan lipid lainnya (seperti alkana dan steroid tumbuhan), tetapi meninggalkan jaringan yang larut dalam air (Harbourne, 1978). Semua jaringan secara ideal harus segera diekstrak setelah dipisahkan dari organisme hidup. Banyak pelarut atau kombinasi pelarut

yang dapat digunakan untuk mengekstrak lipid dari jaringan tetapi perlu ada kecermatan untuk memastikan bahwa lipolitik dan enzim lainnya tidak aktif sehingga ekstraksi lipid sempurna. Kontaminan non-lipid yang ikut terekstrak harus dieliminasi dengan pencucian atau dengan prosedur partisi solven lainnya (Christie, 1993).

Untuk mendapatkan semua lipid, pelarut yang ideal harus memiliki polaritas yang moderat. Trigliserida yang mengandung sedikit gugus polar sangat larut dalam hidrokarbon seperti heksana, toluena, atau sikloheksana, dan juga dalam pelarut polar moderat seperti dietil eter atau kloroform. Sebaliknya, trigliserida tidak larut dalam pelarut polar seperti metanol. Kelarutan lipid seperti trigliserida dalam alkohol meningkat seiring meningkatnya panjang rantai hidrokarbon alkohol sehingga trigliserida lebih larut dalam etanol dan larut sepenuhnya dalam butan-1-ol (Christie, 1993).

Pemilihan metode ekstraksi bergantung pada bentuk jaringan dan jenis lipid yang akan diekstrak. Ekstraksi jaringan kaya trigliserida dapat dilakukan dengan metode yang sederhana (Christie, 1993). Ekstraksi Soxhlet adalah salah satu metode yang paling umum digunakan untuk menentukan lipid total. Hal ini dikarenakan metodenya yang sederhana dan secara resmi dikenal untuk menentukan kandungan lemak secara luas. Prosedur Soxhlet sampai saat ini tetap menjadi teknik ekstraksi yang paling teruji dan masih digunakan secara luas (Anderson, 2004).

Seorang ahli kimia Jerman, Franz Von Soxhlet, menemukan metode ini pada 1879. Ia membuat suatu alat ekstraksi cair-padat. Pada alat ini, sampel dalam sebuah sarung selulosa/berpori ditempatkan pada bilik ekstraksi di atas pelarut yang mendidih. Pelarut yang terkondensasi kemudian menetes pada sampel mengisi bilik ekstraksi dan melarutkan material yang akan diekstrak. Pelarut yang terkondensasi akan mencapai volume tertentu pada saat mengekstrak sampel sebelum akhirnya mengalir kembali menuju tempat pelarut yang mendidih, dan siklus tersebut akan berulang. Selama proses ekstraksi, sampel diekstrak menggunakan pelarut dingin (Anderson, 2004).

Setelah beberapa siklus selama beberapa jam, ekstraksi dianggap selesai dan pelarut yang telah mengandung ekstrak (lemak) yang diinginkan dapat dianalisis lebih lanjut. Pada akhir ekstraksi pelarut diuapkan sehingga terpisah dari materi yang diekstrak (lemak). Ekstraksi lemak bergantung pada tipe sampel. Hidrolisis dan pengeringan bisa saja diperlukan sebelum ekstraksi pelarut dilakukan (Anderson, 2004).

Menurut Schmidt dkk. (1995), ekstraksi lipid dari bahan menggunakan metode Soxhlet dapat dilakukan dengan pelarut petroleum eter. Larutan petroleum eter memiliki tingkat toksisitas yang cukup rendah dengan tingkat polaritas yang rendah. Petroleum eter dapat digunakan untuk melarutkan gliserida tetapi tidak dapat digunakan untuk menentukan total lipid dan efisiensinya bergantung pada kelembaban sampel.

K. Analisis Asam Lemak dengan Kromatografi Gas

Kromatografi gas dapat digunakan untuk menganalisis asam lemak baik dalam bentuk asam lemak bebas maupun metil ester asam lemak. Asam lemak berantai pendek dan volatil biasanya dianalisis dalam bentuk bebas menggunakan kolom khusus dengan proses yang lebih cepat dan preparasi yang lebih mudah. Dua alasan utama untuk menganalisis asam lemak dalam bentuk metil ester asam lemak adalah memudahkan analisis asam lemak polar dengan mengurangi polaritasnya dan memungkinkan kolom kimia untuk melakukan pemisahan asam lemak tak jenuh melalui elusi titik didih, derajat ketidakjenuhan, posisi ketidakjenuhan, dan bahkan dari konfigurasi cis dan trans dari ketidakjenuhannya. Metil ester menawarkan stabilitas yang sangat baik, dan menyediakan sampel yang cepat serta kuantitatif untuk analisis gas kromatografi (Sigma-Aldrich, 2008).

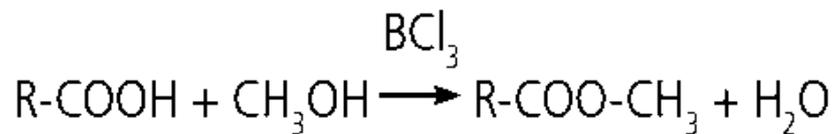
Langkah awal yang perlu dipertimbangkan dalam esterifikasi asam lemak adalah saponifikasi lemak untuk membebaskan asam lemak. Saponifikasi biasanya dilakukan menggunakan KOH atau NaOH dalam metanol atau etanol. Hal ini membantu memisahkan asam lemak dari bagian yang tak tersaponifikasi. Kondisi saponifikasi ringan diperlukan untuk mencegah perubahan ikatan ganda dari asam lemak tidak jenuh majemuk (*polyunsaturated fatty acid/PUFA*) (King dan Min, 1995).

Lipid dapat ditransesterifikasi langsung tanpa hidrolisis. Metode derivatisasi utamanya adalah esterifikasi asam lemak bebas dengan katalis

asam atau transesterifikasi asam lemak terikat menggunakan katalis basa. Transesterifikasi dengan katalis basa tidak menderivat asam lemak bebas sehingga sampel dan pelarut harus anhidrat untuk mencegah hidrolisis trigliserida (King dan Min, 1995).

Reagen derivatisasi dengan katalis basa yang biasa digunakan adalah 0,5 M sodium metoksida dalam metanol anhidrat atau 0,2 kalium hidroksida dalam metanol. Derivatisasi dengan katalis asam memerlukan 5% asam hidroklorat dalam metanol, 1% asam sulfat dalam metanol, atau 12% boron triflorida dalam metanol sebagai reagen, tetapi memiliki efek samping pembentukan endapan dan hilangnya asam lemak tidak jenuh majemuk. Boron triklorida dapat digunakan sebagai reagen pengganti yang lebih stabil. Standar internal seperti asam heptadekanoat (C17:0) untuk asam lemak C8:0 hingga C22:0 dan asam isokaproat (C7:0) untuk asam lemak volatil (C2:0 hingga C7:0) dapat ditambahkan sebelum langkah derivatisasi (King dan Min, 1995).

Esterifikasi asam lemak menjadi metil ester asam lemak yang dilakukan menggunakan reagen derivatisasi alkilasi melibatkan kondensasi gugus karboksil dari sebuah asam dan gugus hidroksil dari sebuah alkohol (Gambar 2). Esterifikasi paling baik terjadi dalam kehadiran katalis seperti boron triklorida. Katalis memberi proton pada atom oksigen pada gugus karboksil, sehingga asam menjadi makin reaktif. Sebuah alkohol bergabung dengan asam yang terprotonasi untuk menghasilkan ester dengan hilangnya air bersama katalis (Sigma-Aldrich, 2008).



Gambar 2. Reaksi Esterifikasi Asam Lemak
(Sumber: Sigma-Aldrich, 2008)

Kromatografi gas merupakan pilihan metode analisis asam lemak sejak setengah abad lalu karena analisisnya yang sensitif, cepat, tepat, dapat diulang, nyaman, dan relatif murah. Asam lemak dipisahkan melalui interaksinya dengan fase gerak dan diam dalam kolom kemudian dideteksi dengan detektor. Hasilnya diinterpretasikan sebagai puncak pada kromatogram (Aini dkk., 2009). Identifikasi setiap komponen asam lemak dilakukan dengan membandingkan waktu retensinya dengan waktu retensi standar pada kondisi analisis yang sama. Luas puncak dari masing-masing komponen adalah sebanding dengan konsentrasi komponen dalam sampel (Bintang, 2010).

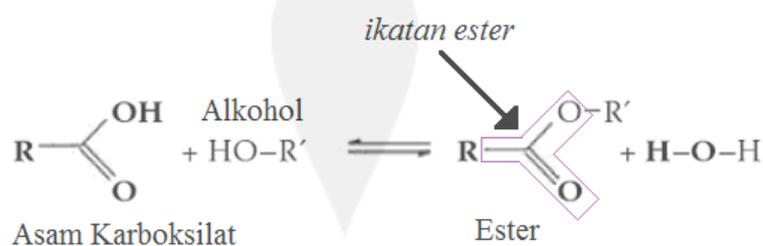
GC-MS adalah teknik kromatografi gas yang dikombinasi dengan detektor spektrofotometer massa (MS). Pada GC-MS, asam lemak diionisasi membentuk fragmen bermuatan dengan massa tertentu. Asam lemak diidentifikasi berdasarkan perbandingan massa terhadap muatan dan dibandingkan dengan database asam lemak yang diketahui spektrum massanya (Aini dkk., 2009).

Ada beberapa hal yang perlu diperhatikan untuk melakukan analisis yang tepat dengan teknik kromatografi. Preparasi sampel, pengenceran, dan tahapan lainnya biasanya menggunakan teknik standar

internasional untuk mengurangi kesalahan akibat volume injeksi (misalnya AOAC). Selain itu, harus dilakukan koreksi terhadap respons detektor dan interaksi antar komponen dalam matriks sampel selama melewati kolom (Bintang, 2010).

L. Transesterifikasi dan Esterifikasi

Transesterifikasi dan esterifikasi adalah reaksi trigliserida dan asam lemak bebas dengan alkohol berantai pendek seperti metanol dan etanol untuk menghasilkan molekul-molekul alkil ester asam lemak. Pada esterifikasi, gugus asam karboksilat pada asam lemak bebas bereaksi dengan gugus hidroksil alkohol membentuk ikatan ester dan menghasilkan sebuah molekul air (Gambar 3). Trigliserida/triasilgliserol sendiri terdiri dari tiga molekul asam lemak bebas yang terikat pada satu molekul gliserol melalui ikatan ester (Gambar 4). Gugus gliserol disubstitusi oleh alkohol untuk memproduksi alkil ester asam lemak sehingga disebut transesterifikasi. Berbeda dengan esterifikasi yang menghasilkan ester dari asam lemak bebas, transesterifikasi menghasilkan ester dari ester asam lemak dengan gliserol yaitu trigliserida (Yoo dkk., 2015).

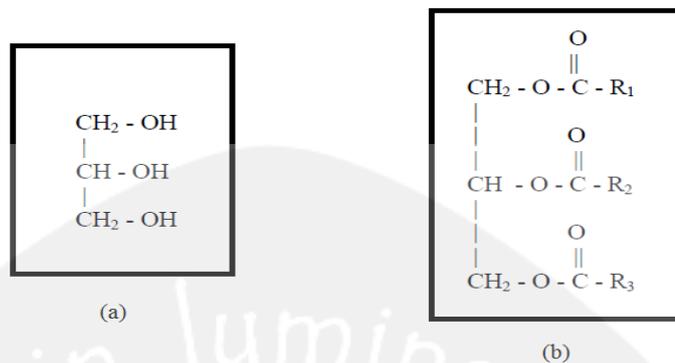


Gambar 3. Pembentukan Ester Organik/Esterifikasi

Sumber: Sutton dkk., (2009).

Catatan:

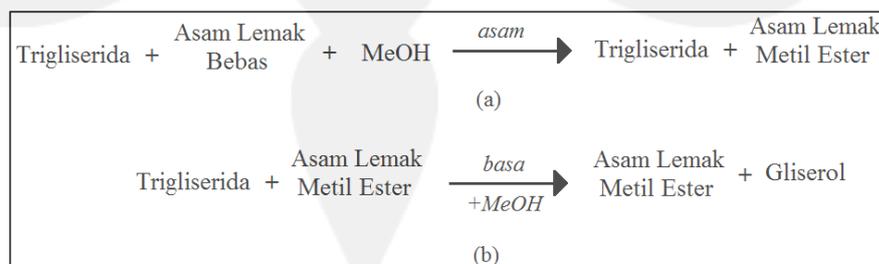
Perhatikan bahwa oksigen pada ikatan ester menghubungkan asam dengan turunan alkohol. Reaksi ini termasuk reaksi kondensasi karena menghasilkan air.



Gambar 4. Rumus Bangun Gliserol (a) dan Trigliserida (b)

Sumber: Gerpen dkk., 2004

Transesterifikasi dan esterifikasi dilakukan pada suhu 60-110°C di bawah katalis asam atau basa. Katalis basa memperlihatkan laju reaksi yang lebih tinggi pada transesterifikasi daripada katalis asam dan digunakan secara luas pada reaksi transesterifikasi minyak nabati. Asam lemak bebas mengalami reaksi penyabunan di bawah katalis basa. Lipid atau lemak dengan kandungan asam lemak bebas tinggi secara umum diesterifikasi menggunakan katalis asam untuk tahap konversi serupa transesterifikasi (Yoo dkk., 2015). Pada Gambar 5 dapat dilihat reaksi esterifikasi asam lemak bebas dan transesterifikasi trigliserida pada pembentukan biodiesel.



Gambar 5. Reaksi Esterifikasi (a) dan Transesterifikasi (b) pada Pembentukan Biodiesel

Sumber: Bart, dkk. (2010).

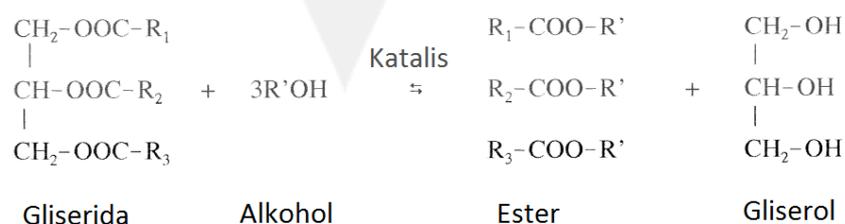
Catatan:

Pembentukan biodiesel dari minyak dengan kandungan asam lemak bebas yang tinggi diawali dengan proses esterifikasi asam lemak bebas (a) kemudian dilanjutkan dengan transesterifikasi trigliserida (b).

M. Proses Produksi Biodiesel (Transesterifikasi Minyak Nabati)

Biodiesel dapat dihasilkan melalui proses transesterifikasi yang memisahkan gliserin dari lemak atau minyak tumbuhan. Proses ini menghasilkan dua produk yaitu metil ester dan gliserin. Metil ester merupakan nama kimia untuk biodiesel dan gliserin merupakan produk sampingan bernilai yang digunakan dalam sabun dan produk-produk lain (Bomani dkk., 2009). Alasan mengapa metil ester asam lemak cocok digunakan sebagai alternatif bahan bakar diesel adalah karena senyawanya memiliki rantai karbon panjang tak bercabang yang mirip dengan alkana heksadekana yaitu diesel dengan angka setana 100 (Gerpen dkk., 2004).

Pada Gambar 6 dapat dilihat bahwa pada proses transesterifikasi (alkoholisis), lemak atau minyak bereaksi dengan alkohol untuk menghasilkan ester dan gliserol. Secara stoikiometri, dibutuhkan 3 mol alkohol dan 1 mol trigliserida untuk menghasilkan 3 mol ester asam lemak dan 1 mol gliserol. Katalis biasanya digunakan untuk meningkatkan laju dan hasil reaksi dengan menginisiasi reaksi karena minyak dan alkohol tidak larut di dalam satu sama lain. Katalis meningkatkan kelarutan agar reaksi dapat terjadi pada laju yang wajar (Ma dan Hanna, 1999; Gerpen dkk., 2004).



Gambar 6. Reaksi Transesterifikasi Trigliserida dengan Alkohol (Sumber: Ma dan Hanna, 1999)

Pada prakteknya, alkohol yang berlebih digunakan untuk mengalihkan ekuilibrium ke sisi produk karena reaksi ini bersifat reversibel. Metanol dan etanol lebih sering digunakan, khususnya metanol, karena tidak mahal, bersifat polar dan merupakan alkohol dengan rantai terpendek. Metanol dapat cepat bereaksi dengan trigliserida dan NaOH mudah larut di dalamnya (Ma dan Hanna, 1999; Gerpen dkk., 2004).

NaOH lebih sering digunakan sebagai katalis karena murah. KOH digunakan untuk mendapatkan produk samping berupa pupuk K_3PO_4 pada proses netralisasi. Sodium metoksida, umumnya 25% dalam metanol, merupakan katalis yang kuat karena tidak menghasilkan air seperti NaOH ketika dilarutkan dalam metanol (Gerpen dkk., 2004).

Menurut Ma dan Hanna (1999), faktor-faktor yang berpengaruh dalam reaksi transesterifikasi adalah:

1. Kelembaban/kandungan air dan asam lemak bebas pada bahan
2. Jenis katalis
3. Perbandingan molar antara alkohol dan trigliserida
4. Waktu reaksi
5. Suhu reaksi

Kandungan Air dan Asam Lemak Bebas

Untuk melakukan reaksi transesterifikasi dengan katalis basa, nilai keasaman gliserida harus kurang dari 1 dan sebagian besar bahan harus anhidrat. Jika keasaman lebih dari 1, lebih banyak NaOH yang dibutuhkan untuk menetralkan asam lemak. Air juga menyebabkan pembentukan

sabun yang dapat mengkonsumsi katalis dan mengurangi efisiensinya. Sabun yang dihasilkan menyebabkan peningkatan viskositas dan pembentukan gel sehingga separasi gliserol dari ester serta proses pencucian hasil menjadi sulit (Ma dan Hanna, 1999).

Kandungan air merupakan variabel yang lebih kritis dibandingkan dengan kandungan asam lemak bebas, meskipun kandungan asam lemak bebas juga harus dijaga tetap rendah untuk mendapatkan konversi terbaik. Kandungan air minyak harus dijaga di bawah 0,06% w/w dan kandungan asam lemak bebasnya harus di bawah 0,5% w/w (Ma dan Hanna, 1999). Pada dasarnya, seluruh minyak nabati secara umum memiliki kandungan asam lemak bebas dan air yang rendah (Gerpen dkk., 2004).

Jenis Katalis

Reaksi transesterifikasi dapat dikatalis menggunakan katalis basa, asam, dan enzim. Beberapa katalis basa adalah natrium hidroksida, natrium metoksida, kalium hidroksida, kalium amida, dan kalium hidrida. Katalis asam dapat berupa asam sulfat dan asam fosfat. Lipase yang diimobilisasi juga digunakan untuk metanolisis minyak jagung dalam aliran karbon dioksida superkritis. Katalis basa lebih sering digunakan karena reaksi transesterifikasinya terjadi lebih cepat. Jumlah basa yang direkomendasikan dalam transesterifikasi asam lemak adalah 0,1 sampai 1% w/w minyak/lemak (Ma dan Hanna, 1999).

Dalam penggunaan katalis basa sebagian besar gliserida dan alkohol yang digunakan harus anhidrat atau bebas air. Air menyebabkan

sebagian reaksi beralih ke reaksi saponifikasi yang menghasilkan sabun sehingga mengurangi perolehan ester, menghambat pemisahan produk akhir, dan mempersulit proses pencucian biodiesel (Ma dan Hanna, 1999). Katalis basa juga digunakan bila kandungan asam lemak bebas dalam trigliserida sedikit. Bahan dengan kandungan asam lemak bebas lebih dari 1%, perlu diberi perlakuan sebelum ditransesterifikasi menggunakan katalis basa karena basa dapat bereaksi dengan asam lemak bebas membentuk sabun dan air. Reaksi pembentukan sabun sangat cepat dan selesai sebelum reaksi transesterifikasi dimulai (Gerpen dkk., 2004).

Perlakuan khusus dapat dilakukan untuk menghilangkan asam lemak bebas atau mengubahnya menjadi ester. Katalis asam dicirikan dengan laju reaksi yang rendah dan jumlah alkohol yang tinggi. Secara umum, reaksi dengan katalis asam digunakan untuk mengubah asam lemak bebas atau sabun menjadi ester sebagai tindakan awal yang dilakukan pada bahan (trigliserida) dengan kandungan asam lemak bebas yang tinggi sebelum ditransesterifikasi menggunakan katalis basa (Gerpen dkk., 2004).

Perbandingan Molar antara Alkohol dan Trigliserida

Secara stoikiometri, proses transesterifikasi yang sempurna memerlukan perbandingan molar alkohol : trigliserida sebesar 3:1. Dalam prakteknya, digunakan alkohol berlebih untuk memaksimalkan ester yang dihasilkan. Lebih banyak proses transesterifikasi yang mencapai konversi terbaik pada perbandingan metanol : minyak 6:1 dengan katalis alkali

untuk minyak nabati. Perbandingan molar juga berhubungan dengan jenis katalis. Penggunaan katalis asam dapat membutuhkan perbandingan molar alkohol/trigliserida yang jauh lebih tinggi (5x) dengan waktu reaksi yang sama untuk menghasilkan jumlah produk yang sama (Ma dan Hanna, 1999). Perbandingan molar alkohol/minyak yang lebih tinggi meningkatkan persentase penyempurnaan reaksi (Gerpen dkk., 2004).

Waktu Reaksi dan Suhu Reaksi

Laju konversi meningkat dengan waktu reaksi. Total penghasilan dapat meningkat pada waktu reaksi yang lebih lama, tetapi dapat berkurang ketika telah melampaui waktu optimum. Sementara itu, reaksi transesterifikasi dapat terjadi pada suhu yang berbeda-beda, tergantung minyak yang digunakan. Akan tetapi, temperatur secara jelas memengaruhi laju reaksi dan hasil ester (Ma dan Hanna, 1999). Suhu operasional reaksi ini pada umumnya sekitar 65°C tetapi suhu yang lebih tinggi juga digunakan untuk meningkatkan persentase penyempurnaan reaksi sedangkan waktu reaksi yang biasa digunakan berkisar 20 menit hingga lebih dari satu jam (Gerpen dkk., 2004).

Pengadukan dan Reaktor

Metode paling sederhana untuk memproduksi ester alkohol adalah menggunakan reaktor tanki dengan pengaduk (*stirred tank reactor*). Reaksi dapat dilangsungkan dalam badan tertutup atau dilengkapi dengan kondensor reflux. Meskipun pengadukan diperlukan pada awal reaksi agar minyak, katalis, dan alkohol dapat bersinggungan satu sama lain,

menuju akhir reaksi, pengurangan pengadukan membantu meningkatkan jangkauan reaksi dengan membiarkan produk penghambat yaitu gliserol, untuk membentuk fase yang memisahkan diri dari fase minyak-ester (Gerpen dkk., 2004).

Pemisahan dan Pemurnian biodiesel

Setelah transesterifikasi, biasanya dilakukan pemisahan biodiesel dari gliserol terlebih dahulu. Proses ini didasarkan pada rendahnya solubilitas biodiesel dan gliserol di dalam satu sama lain serta perbedaan densitas yang cukup besar antara fase biodiesel (800 kg/m^3) dan gliserol (1050 kg/m^3 atau lebih). Karena perbedaan densitas ini, keduanya dapat dipisahkan dengan teknik sederhana seperti pengendapan atau sentrifugasi (Atadashi dkk., 2011). Secara tradisional, kontaminan seperti sabun dan gliserin pada biodiesel dihilangkan dengan air. Melalui pengadukan, sabun dan gliserin pada biodiesel diekstrak ke dalam air kemudian dihilangkan ketika air dipisahkan dari campuran. Beberapa metode seperti penggunaan membran filter, adsorben, dan pertukaran ion dilakukan untuk mengurangi penggunaan air dalam pemurnian biodiesel (Wall, 2009).

Menurut Bomani dkk. (2009), pada dasarnya, untuk membuat biodiesel, minyak dan lemak disaring dan diproses untuk menghilangkan air dan kontaminan. Asam lemak bebas yang ada dipindahkan dan ditransformasi menjadi biodiesel menggunakan teknologi-teknologi perlakuan awal khusus. Minyak dan lemak yang sudah diberi perlakuan awal kemudian dicampur dengan alkohol (biasanya metanol) dan katalis

(biasanya sodium hidroksida). Molekul minyak (trigliserida) dipecah dan akan membentuk metil ester dan gliserol yang kemudian dipisahkan satu sama lain dan dimurnikan (Gambar 7).

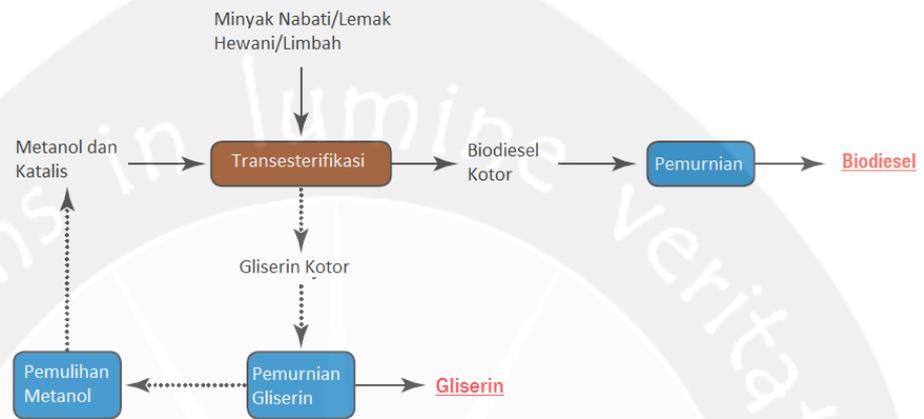


Figure 1. Basic Transesterification Process

Gambar 7. Bagan Proses Dasar Produksi Biodiesel (Sumber: NREL, 2008)