



Research Articles

Pemanfaatan Eceng Gondok dan *Crude Palm Oil* sebagai Bioaditif Bahan Bakar Kendaraan Bermotor

Utilization of Eceng Gondok and Crude Palm Oil as Bioadditives for Motor Vehicle Fuel

Armi Wulanawati^{1*}, Hairunnisa², Friska Wati Sinaga¹, Yosianda Andusia Islami¹

¹Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, IPB University, Bogor, 16680, INDONESIA. Tel. +62-2518624567, Fax

²Balai Besar Pengujian Mineral dan Batubara tekMIRA, Bandung, 40211, INDONESIA. Tel. +62-226030483, Fax +62-226003373

**corresponding author email: armiwulanawati@yahoo.com*

Manuscript received: 24-04-2024. Accepted: 25-06-2024

ABSTRAK

Eceng gondok mengandung klorofil yang termasuk zat aditif jenis oksigenat yang dapat meningkatkan reaksi pembakaran dalam bahan bakar dan mereduksi emisi gas buang. Oleh karena itu, eceng gondok berpotensi dimanfaatkan sebagai bioaditif dalam bahan bakar dengan menambahkan karotena dari *crude palm oil* yang berfungsi sebagai antioksidan melalui transfer elektron, sehingga melindungi klorofil dari autooksidasi. Kedua ekstrak klorofil dan karotena tersebut pada rasio berturut-turut sebesar 0:1, 2:3, 3:1, 4:1, 3:2, dan 1:0 masing-masing dicampur dengan toluena dan *Fatty Acid Methyl Ester* sebagai formula bioaditif dalam bahan bakar bensin.. Hasil penelitian menunjukkan bahwa terdapatnya peningkatan nilai oktana sebesar 0,1-0,5% menurut ASTM D 2699 dan GC-FID serta menghasilkan penurunan emisi gas buang CO dan CO₂ berturut-turut sebesar 52,38% dan 37,00% pada penggunaan bioaditif klorofil:karotena (2:3) dalam bensin. Hal ini menunjukkan bahwa eceng gondok dan *crude palm oil* dapat dimanfaatkan sebagai bioaditif pada kendaraan bermotor bensin.

Kata kunci : bahan bakar; bioaditif; *crude palm oil*; eceng gondok; nilai oktana

ABSTRACT

Eceng gondok contains chlorophyll which is an oxygenate type additive which can increase the combustion reaction in fuel and reduce exhaust emissions. Therefore, eceng gondok has the potential to be used as a bioadditive in fuel by adding carotene from crude palm oil which functions as an antioxidant through electron transfer, thereby protecting chlorophyll from autooxidation. The two chlorophyll and carotene extracts at a ratio of 0:1, 2:3, 3:1, 4:1, 3:2, and 1:0 respectively were mixed with toluene and Fatty Acid Methyl Ester as a bioadditive formula. in gasoline fuel. The research results show that there is an increase in octane value of 0.1-0.5% according to ASTM D 2699 and GC-FID and results in a reduction in CO and CO₂ exhaust emissions of 52.38% and 37% respectively. .00% on the

use of chlorophyll : carotene (2:3) bioadditives in gasoline. This shows that eceng gondok and crude palm oil can be used as bioadditives in gasoline motor vehicles.

Key words: fuel; bioadditives; crude palm oil; eceng gondok; octane number

PENDAHULUAN

Eceng gondok merupakan tumbuhan air yang dianggap sebagai salah satu gulma perusak lingkungan perairan. Sementara di sisi lain, daun eceng gondok yang berwarna hijau dapat menjadi sumber pigmen alami (biopigmen) atau dikenal dengan klorofil karena mengandung banyak atom oksigen sehingga diperkirakan dapat dimanfaatkan sebagai bioaditif dalam mesin pembakaran agar menghasilkan reaksi pembakaran yang lebih sempurna (Wijaya, 2012). Oleh karena itu, mengubah eceng gondok menjadi sumber daya dengan produktivitas yang tinggi, menjadi suatu tantangan (Tosepu, 2012). Selain klorofil, karotena juga diharapkan dapat meningkatkan efektivitas reaksi pembakaran karena struktur senyawa penyusunnya yang memiliki rantai siklik bersifat antioksidan yang dapat menghambat pembentukan kerak (Kadarohman, 2009). Hal ini berarti, karotena diharapkan dapat membantu klorofil agar tidak cepat teroksidasi terlebih dulu (Adriany, 2011).

Karotena dapat ditemukan pada wortel, minyak sawit mentah (Crude Palm Oil, CPO), dan pepaya. Berdasarkan penelitian Adriany *et al.* (2011), diperoleh rendemen karotena pada wortel diperoleh sebesar 0,495%. Penggunaan wortel dan eceng gondok sebagai bioaditif dapat menurunkan emisi gas buang CO dan HC berturut-turut sebesar 63,12% dan 44,59%. Sementara itu, kandungan karotena dalam CPO yaitu sekitar 0,051% (Sari *et al.*, 2023). Kandungan karotena dalam CPO sepuluh kali lebih kecil dibandingkan wortel, namun wortel merupakan salah satu sumber pangan, sedangkan CPO berlimpah di alam. Oleh karena itu, guna menghindari kesenjangan yang terjadi antara bahan pangan dan bahan bakar minyak, CPO lebih dipilih sebagai salah satu sumber bioaditif dalam bahan bakar kendaraan bermotor.

Dunia automotif di era globalisasi saat ini berkembang dengan pesat. Salah satu indikatornya tercermin dari peningkatan jumlah penggunaan kendaraan bermotor setiap tahun, yang diiringi pula dengan peningkatan konsumsi bahan bakar. Kualitas suatu bahan bakar diantaranya ditentukan oleh *research octane number* (RON) atau nilai oktana. Banyak mesin dengan performa tinggi yang dirancang untuk beroperasi dengan kompresi tinggi (nilai oktana tinggi), tetapi dalam kenyataannya menggunakan bahan bakar yang bernilai oktana rendah. Rendahnya nilai oktana ini dapat mengakibatkan berkurangnya efisiensi kerja mesin yang biasa disebut dengan *knocking* (detonasi), sebagai akibat dari stabilitas oksidasi yang rendah dan hasil pembakaran yang tidak sempurna. Nilai oktana yang rendah ini dapat ditingkatkan dengan penambahan zat aditif.

Zat aditif dibedakan menjadi 2 macam, yaitu sintetik atau buatan dan bioaditif yang berasal dari tumbuhan (Kadarohman 2009). Penambahan zat aditif dalam bahan bakar kendaraan bermotor dilakukan karena nilai oktana zat aditif tersebut tinggi, seperti metil tert-butyl eter (MTBE) dan etanol yang memiliki nilai oktana berturut-turut 116 dan 123 (Wijaya, 2012). Penambahan zat aditif etanol 10% pada bensin Premium yang memiliki nilai oktana 88 dapat meningkatkan nilai oktana menjadi 92. Nilai ini setara dengan nilai oktana yang dimiliki Pertamina. Selain itu, penggunaan etanol sebanyak 10% dapat mengurangi emisi gas buang sebesar 77,78%. Meskipun efektif meningkatkan nilai oktana dan performa mesin kendaraan, etanol

cenderung bersifat sangat korosif, dapat dengan mudah menyerap air dan kotoran, serta menyebabkan gangguan kesehatan seperti kejang, koma, kebutaan dan kematian sehingga jenis aditif ini mulai ditinggalkan (Octaviani *et al.*, 2010).

Berdasarkan uraian tersebut, pada penelitian ini dilakukan pemanfaatan klorofil dari eceng gondok dan karotena dari CPO sebagai bioaditif bahan bakar kendaraan bermotor jenis bensin, sehingga reaksi pembakaran akan semakin sempurna melalui peningkatan nilai oktana, performa dan efisiensi mesin serta menurunkan emisi gas buang.

BAHAN DAN METODE

Alat dan Bahan

Bahan-bahan yang digunakan adalah minyak sawit mentah/kasar (CPO) PT. Wilmar Internasional (Jakarta Selatan, Indonesia), daun eceng gondok (Cipondoh, Tangerang, Indonesia), silika gel 60 (0,063-0,2 mm), Bensin premium 88, penstabilpanas disebut *Fatty Acid Methyl Ester* (FAME), isopropanol (IPA) p.a., n-heksana p.a., toluena p.a., aseton p.a., standar β -karoten sigma aldrich sintetik $\geq 93\%$ (No C970-5G SIGMA).

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah botol kaca gelap, gelas ukur 250 mL, gelas kimia, batang pengaduk, penguap putar (*rotary evaporator*), Spektrofotometer UV-Vis Cary 300, *hotplate* SCILOGEX MS7-H550-S, neraca analitik BOSCH SAE 200, desikator, kertas saring *whatman*, pengaduk bermagnet, aluminium foil, plastik *wrap*, pensil, penggaris, pipa kapiler, bejana, FTIR Cary 600, Kromatografi lapis tipis (KLT) F₂₅₄ (Darmstadt, Jerman) dan Kromatografi Gas Detektor Ionisasi Nyala (GC-FID).

Metode Penelitian

Ekstraksi Karotena dari CPO

Ekstraksi karotena didahului dengan mengaktivasi adsorben silika gel 60 (0,063-0,2 mm). Adsorben ditimbang sebanyak 20 g ke dalam gelas kimia 250 mL, kemudian diagitasi dalam isopropanol (IPA) sebanyak 75 mL atau hingga adsorbennya terendam. Agitasi dilakukan selama 15 menit menggunakan pengaduk dengan kecepatan 1500 rpm. Setelah proses agitasi, adsorben didekantasi kemudian dimasukkan ke dalam desikator di bawah vakum agar cepat kering. CPO dilarutkan dalam IPA dengan nisbah 1:3 (b/v), yaitu 5 g CPO dalam 15 mL IPA. Larutan selanjutnya diadsorpsi, dengan adsorben aktif yang telah dikeringkan. Adsorpsi dilakukan dalam gelas kimia 250 mL dengan IPA secukupnya hingga adsorben terendam. Proses adsorpsi ini dilakukan pada suhu 52,5 °C selama 30 menit dengan kecepatan pengadukan sebesar 900 rpm. Adsorben yang mengandung CPO kemudian didekantasi dan dimasukkan ke dalam desikator. Karotena selanjutnya diekstraksi dari adsorben yang mengandung CPO dengan menambahkan pelarut heksana. Proses ekstraksi ini dilakukan selama 4 jam dengan kecepatan 900 rpm kemudian didekantasi dan disaring. Penambahan heksana pada ekstrak karotena dilakukan 4 kali penyaringan mulai dari karotena awal disaring. Karotena yang terkandung pada pelarut heksana selanjutnya dipekatkan dengan menggunakan penguap putar. Ekstrak karotena yang diperoleh, maka dihitung rendemennya (Baharin 2001).

Ekstraksi Klorofil dari Eceng Gondok

Ekstraksi klorofil dilakukan dengan metode maserasi atau perendaman. Daun eceng gondok dibersihkan dan dikeringkan, kemudian daunnya dipotong kecil-kecil agar mudah haluskan. Daun eceng gondok yang telah dipotong, dihaluskan dengan menggunakan blender dan dipindahkan ke wadah yang bersih, serta diletakkan pada suhu 20 °C. Eceng gondok halus ditimbang sebanyak 2600 g dan dimasukkan ke wadah botol kaca berwarna gelap. Setelah itu, ditambahkan 5 L campuran 80% aseton dan 20% heksana. Campuran tersebut diaduk sampai homogen dan didiamkan selama 24 jam dalam lemari pendingin. Setelah 24 jam, campuran yang mengandung eceng gondok dikeluarkan dari lemari pendingin dan disaring menggunakan kertas saring. Filtrat dipekatkan menggunakan penguap putar dengan suhu penangas 25 °C dengan kecepatan 100 rpm di ruangan gelap agar tidak terkena cahaya langsung selama 32 jam atau 4 hari kerja. Sisa ampas daun eceng gondok dimaserasi lagi dan dikempa dengan alat pengempa, lalu dilakukan langkah seperti sebelumnya. Ekstrak klorofil yang diperoleh, maka dihitung rendemennya (Adriany 2011).

Pencirian Karotena dan Klorofil

Spekrofotometri UV-Vis. Ekstrak karotena dan klorofil sebanyak 1 mL dimasukkan ke dalam kuvet kuarsa kemudian dianalisis menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 300-800 nm. Blanko yang digunakan adalah heksana.

Kromatografi Lapis Tipis (KLT). Ekstrak karotena dan klorofil serta standar karotena dibubuhkan pada pelat KLT, lalu dikeringudarkan. Setelah kering, pelat dimasukkan ke dalam bejana kromatografi, berisi eluen heksana dan aseton dengan nisbah 7:3 (v/v), yaitu 70 mL heksana dan 30 mL aseton. Setelah eluen mencapai garis batas pelarut, pelat KLT dikeluarkan dan dikeringudarkan untuk menghilangkan pelarut. Bila diperoleh jejak noda berwarna kuning, hal itu menunjukkan adanya karotena.

Spektofotometri FTIR. Ekstrak karotena maupun klorofil dilarutkan dengan heksana sambil dilakukan pengadukan, kemudian larutan tersebut dimasukkan ke dalam *chamber* FTIR lalu dilakukan pengukuran. Kromatografi Gas detektor ionisasi nyala (GC-FID). Sebanyak 0,5 mL bahan bakar bensin diinjeksi ke dalam GC-FID lalu dilakukan pengukuran.

Pembuatan Formula Bioaditif

Berdasarkan US Patent No. 5.826.369 dan penelitian yang dilakukan oleh Adriany (2011), pembuatan formula bioaditif dilakukan dengan mencampurkan 2,5 g ekstrak klorofil ditambah dengan 25 mL toluena, lalu diaduk. Setelah itu, dimasukkan penstabil panas (FAME) sebanyak 1 mL. Campuran tersebut diaduk menggunakan pengaduk bermagnet selama 10 menit dengan suhu 35 °C sambil dialiri gas nitrogen. Setelah semua bahan tercampur, larutan tersebut ditambahkan BBMPremium RON 88 sebanyak 474 mL dan tetap dialiri gas nitrogen sambil diaduk selama 15 menit dengan suhu larutan 35 °C (bioaditif A). Bioaditif B, dibuat dengan cara yang sama, dengan mengganti ekstrak klorofil menjadi ekstrak karotena 2,5 g (bioaditif B).

Formulasi Bioaditif dengan Bahan Bakar Bensin

Berdasarkan US Patent No. 5.826.369 dan penelitian yang dilakukan oleh Adriany (2011), formulasi ini dilakukan dengan mencampurkan bioaditif A dan bioaditif B ke dalam

bensin pada berbagai konsentrasi dengan nisbah bioaditif A: bioaditif B yaitu, 0:1, 2:3, 3:1, 4:1, 3:2, dan 1:0. Pencampuran dibantu dengan sedikit pengadukan dan pemanasan (suhu sekitar 35-40 °C).

Uji Kinerja Bioaditif

Pengujian nilai oktana bahan bakar (ASTM D-2699) memiliki 2 prosedur, yaitu: Prosedur Kurung (*Bracketing*) dan Prosedur Perbandingan Kompresi (*Compression Ratio*). Prosedur Kurung (*Bracketing*) merupakan pembacaan knock meter untuk sampel dibandingkan dengan dua campuran bahan bakar acuan ASTM (*ASTM reference fuel*) yang sudah diketahui nilai oktana-nya (yang mengurung sampel), pada kompresi tetap dan kondisi operasi standar. Masing-masing sampel diukur sebanyak 2 kali, dan nilai oktana bahan bakar sampel dihitung dengan interpolasi dengan faktor koreksi 0,3. Prosedur kedua adalah prosedur Perbandingan Kompresi (*Compression Ratio*). Perbandingan kompresi diatur untuk satu campuran bahan acuan dan sampel serta dioperasikan pada tekanan kompresi agar memberikan intensitas ketukan standar yang sama pada knock meter. Masing-masing sampel diukur sebanyak 2 kali.

Pengujian Emisi Gas Buang

Pengujian kadar karbon monoksida (CO), karbon dioksida (CO₂), dan hidrokarbon (HC) dilakukan di laboratorium Aplikasi PPPTMGB “LEMIGAS” dengan kondisi ruangan uji yang datar dan suhu ruangan 25 °C, serta dilakukan pengecekan data kendaraan. Mesin kendaraan bermotor dihidupkan sekitar 15 menit dengan suhu kerja sekitar 70-80 °C dan diperiksa pipa gas buang. Setelah itu, dilakukan pengujian pada putaran mesin 1100 rpm. Selanjutnya, dilakukan pemasangan sensor gas sedalam 30 cm ke dalam pipa gas buang untuk menghindari kesalahan, tunggu kurang lebih 20 detik sampai data pada layar stabil dan pasang sensor suhu minyak. Hasil data pengukuran dicetak dan dibandingkan dengan hasil standar. Pengukuran konsumsi bahan bakar dilakukan dengan cara memasukkan 100 mL bensin ke dalam alat uji konsumsi Anycar AUTOCheck gas and smoke. Kemudian, mesin kendaraan uji dinyalakan sesuai prosedur yang sama dengan prosedur pengukuran emisi

HASIL DAN PEMBAHASAN

Ekstrak Karotena dari CPO dan Klorofil dari Eceng Gondok

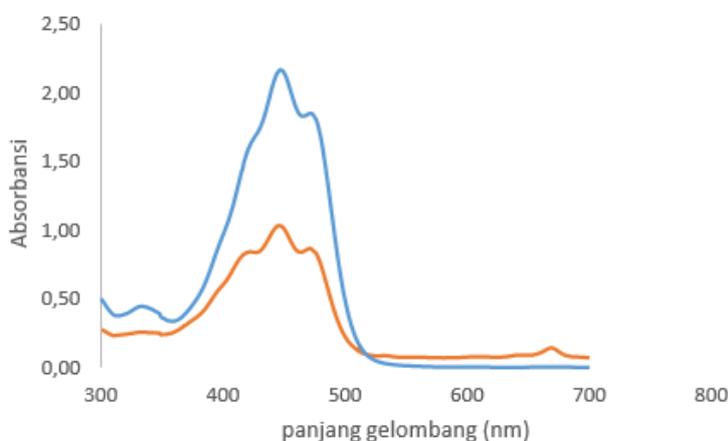
Ekstrak karotena dari CPO diperoleh melalui proses adsorpsi menggunakan adsorben silika gel dengan terlebih dahulu melakukan agitasi adsorben tersebut menggunakan pelarut isopropanol (IPA) dengan tujuan meningkatkan luas pori adsorben. Awalnya, silika gel berwarna putih, kemudian berubah warna menjadi kuning setelah mengadsorpsi karotena dari CPO. Selanjutnya, silika didekantasi dan disaring di ruang gelap, agar cahaya tidak memicu reaksi oksidasi yang dapat merusak karotena. Ekstrak karotena dihasilkan melalui desorpsi dengan heksana bersama silika dan hasilnya dipekatkan. Penggunaan pelarut IPA maupun heksana disebabkan kelarutannya tinggi terhadap senyawa nonpolar, tidak bersifat toksik, dan titik didih rendah (Arrohman, 2007).

Sementara itu, ekstrak klorofil dari daun eceng gondok diperoleh melalui metode maserasi, yaitu merendam eceng gondok (sampel) dalam pelarut aseton:heksana (80:20). Pelarut aseton yang semipolar berperan masuk ke dalam pori-pori sampel dan akan mengekstraksi klorofil dari dalam sampel, sedangkan pelarut heksana yang lebih nonpolar akan menyempurnakan proses ekstraksi senyawa nonpolar tersebut. Ekstraksi dilakukan selama 24 jam di dalam lemari pendingin dan tidak terkena cahaya langsung. Kemudian ekstrak klorofil disaring dan dipekatkan.

Persentase rendemen ekstrak karotena dari CPO dan klorofil dari eceng gondok berturut-turut adalah sebesar 27% dan 0,4%. Persentase ekstrak klorofil yang dihasilkan 1/3 kali lebih rendah dibandingkan dengan penelitian Adriany (2011) yang dapat disebabkan adanya perbedaan waktu ekstraksi. Namun sebaliknya, persentase ekstrak karotena yang dihasilkan 54 kali lebih tinggi dibandingkan hasil penelitian Adriany (2011). Hal tersebut menunjukkan keberadaan antioksidan yang sangat tinggi pada CPO yang akan digunakan dalam penelitian ini.

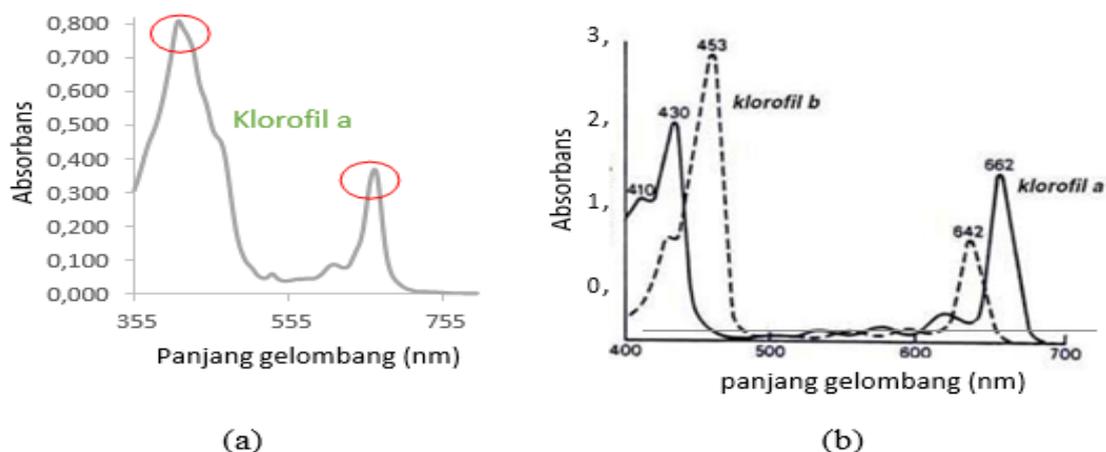
Pencirian Ekstrak Karotena dan Klorofil

Ekstrak karotena dan klorofil yang dihasilkan dianalisis kualitatif dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Spektrum UV-Vis ekstrak karotena yang diperoleh memiliki panjang gelombang pada 445, 447, dan 471 nm. Panjanggelombang ini hampir sama dengan standar karotena, yang muncul pada panjang gelombang di 445, 448, dan 471 nm (Gambar 1).



Gambar 1. Spektrum UV-Vis ekstrak (—) dan standar (—) karotena

Sementara itu, spektrum ekstrak klorofil (Gambar 2a) menunjukkan adanya 2 puncak yaitu pada panjang gelombang 415 dan 667 nm. Panjang gelombang tersebut memiliki kemiripan dengan panjang gelombang klorofil a (Gambar 2b). Berdasarkan penelitian Arrohmah (2007) klorofil a pada panjang gelombang 430-450 nm menyerap spektrum cahaya warna biru, sedangkan cahaya yang diteruskan pada panjang gelombang 650-675 nm menyerap warna merah, sehingga dapat dikatakan bahwa ekstrak klorofil dari eceng gondok pada penelitian ini tergolong dalam klorofil a. Pada penelitian Harbone (1987), ekstrak kasar klorofil menggunakan pelarut dietil eter menghasilkan 2 puncak yang khas pada panjang gelombang 430 dan 667 nm untuk klorofil a serta 453 dan 642 nm untuk klorofil b. Terdapatnya 2 puncak pada spektrum klorofil disebabkan oleh penyerapan cahaya tampak paling kuat di kedua pita yang dikenal dengan pita Q di wilayah merah dan pita solet di wilayah biru. Pita ini adalah serapan umum untuk kebanyakan struktur yang memiliki cincin porfirin. Absorpsi ini terkait dengan eksitasi elektron dari $\pi \rightarrow \pi^*$, sehingga menimbulkan pergeseran panjang gelombang (House, 2008). Hal ini terjadi disebabkan oleh perbedaan pelarut sehingga terjadi pergeseran hipsokromik dan batokromik. Pergeseran hipsokromik terjadi karena perubahan pelarut atau konjugasi yang hilang, sedangkan pergeseran batokromik terjadi karena perubahan pelarut dan adanya gugus aoksokrom pada kromofor (Pavia *et al.*, 2013)



Gambar 2. Spektrum UV-Vis (a) ekstrak klorofil dan (b) klorofil a (Arrohmah, 2007)

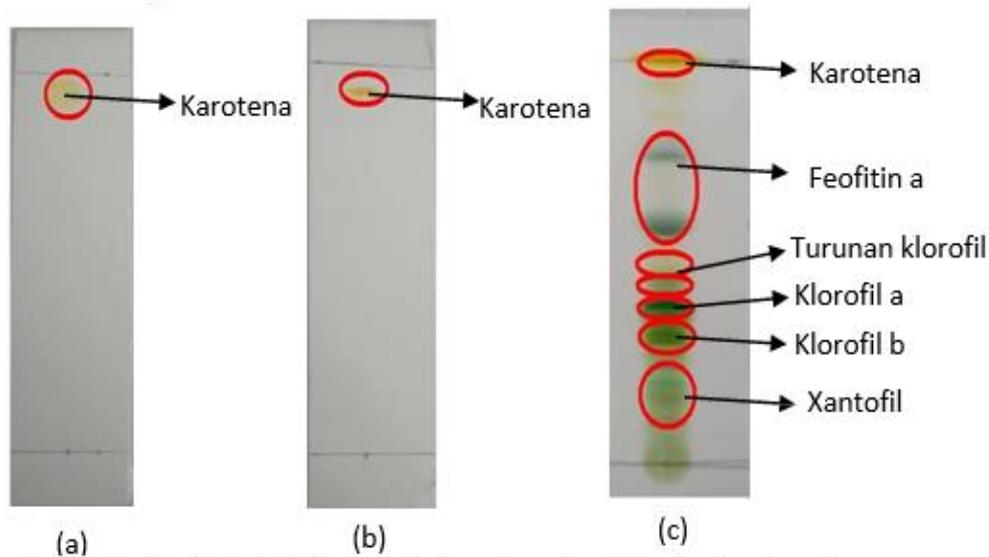
Selain menggunakan UV-Vis, pencirian ekstrak juga dianalisis dengan kromatografi lapis Tipis (KLT). Kromatografi lapis tipis memisahkan campuran zat-zat terlarut atas dasar perbedaan interaksi dengan fase diam padat yang disebut adsorben (penjerap) dan fasa gerak (eluen) cair. Setiap komponen bergerak dengan laju yang berbeda-beda berdasarkan tingkat kepolarannya, sehingga terjadi pemisahan (Wijaya, 2015). Berdasarkan hasil uji KLT yang menggunakan eluen heksana dan aseton dengan nisbah 7:3 (v/v), yaitu 70 mL heksana dan 30 mL aseton, diperoleh noda tunggal berwarna kuning pada ekstrak dan standar karotena. Hasil analisis tersebut diperoleh nilai R_f berturut-turut yaitu sebesar 0,975 (Gambar 3a) dan 0,925 (Gambar 3b). Hal ini menunjukkan bahwa ekstrak karotena menunjukkan sifat yang sangat nonpolar sehingga nilai R_f tinggi disebabkan oleh interaksi dengan silika yang lebih lemah dalam fase diam (Feist, 2008). Nilai R_f ekstrak dengan standar karotena diperoleh hasil yang hampir sama, sehingga dapat dikatakan bahwa senyawa yang diperoleh adalah karotena.

Sementara itu, pada kromatogram KLT ekstrak klorofil (Gambar 3c) diperoleh beberapa noda dengan Nilai R_f yang berbeda-beda. Adapun noda yang dihasilkan berwarna kuning, abu-abu, kuning kecoklatan, hijau tua, hijau muda, dan kuning kehijauan (Tabel 1). Warna noda tersebut diduga berturut-turut merupakan karotena, feofitin a, turunan klorofil, klorofil a, dan klorofil b, dan xantofil (Pramesti, 2013).

Tabel. 1 Hasil identifikasi ekstrak klorofil

Warna noda	Faktor Retardasi (R_f)		Pigmen
	Percobaan	Literatur*	
Kuning	0,98	0,91-0,98	Karotena
Abu-abu	0,76-0,81	0,74-0,82	Feofitin a
Kuning kecoklatan	0,36	0,35-0,45	Turunan klorofil
Hijau tua	0,61	0,57-0,64	Klorofil a
Hijau muda	0,42-0,45	0,30-0,57	Klorofil b
Hijau kecoklatan	0,15-0,33	0,10-0,30	Xantofil

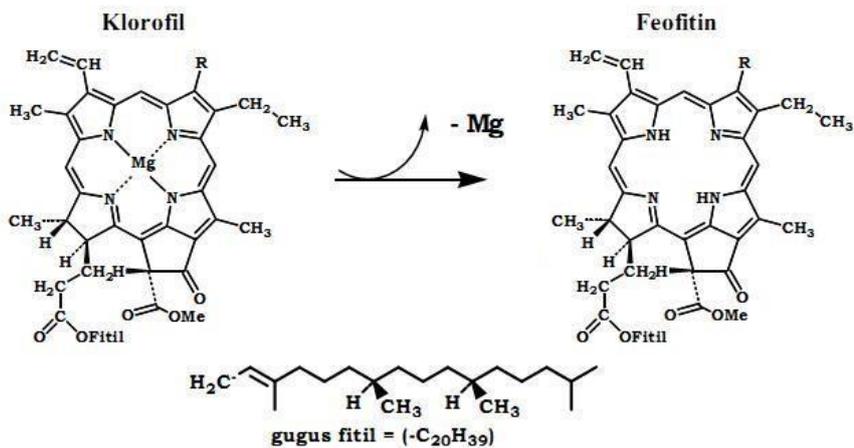
Keterangan: * Pramesti (2013), dan eluen menggunakan heksana : dietil eter : aseton (6:3:2)



Gambar 3 Hasil uji KLT (a) ekstrak karotena dan (b) standar karotena, (c) ekstrak klorofil

Keterangan: eluen heksana : aseton 7:3 (v/v), yaitu 70 mL heksana : 30 mL aseton

Hasil identifikasi menunjukkan adanya feofitin yang dapat terbentuk akibat degradasi klorofil dengan hilangnya magnesium dari molekul pusat (Gambar 4). Mekanisme reaksi degradasi klorofil pada tumbuhan terjadi karena adanya enzim *magnesium dechelatase* yang akan mengkatalisis hidrolisis ikatan ester antaresidu asam propionat pada cincin makrosiklik dengan fitol pada klorofil, sehinggamenyebabkan hilangnya ion Mg^{2+} . Degradasi klorofil diawali dengan berubahnya warna hijau menjadi warna kekuningan sedikit demi sedikit dan akhirnya menjadi tidak berwarna (Aryanti, 2016). Klorofil mudah terdegradasi oleh pengaruh eksternal seperti pengaruh cahaya, panas, oksigen dan lain-lain (Dimara, 2012). Feofitin memiliki nilai R_f 0,76-0,81, berwarna abu-abu. Nilai R_f bervariasi bergantung pada faktor pelarut, ketebalan lapisan, suhu, kejenuhan ruangan akan pelarut, konsentrasi pigmen, dan pencemaran pelarut (Idris, 2011).

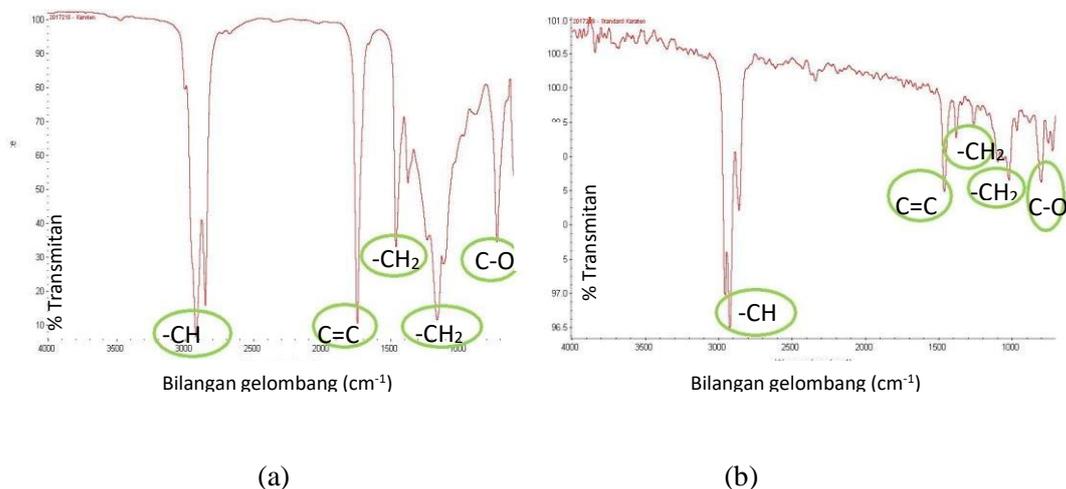


Gambar 4 Proses degradasi klorofil menjadi feofitin (İnanç, 2011)

Keterangan: R (klorofil) : $-CH_3$; R (feofitin): $-CHO$

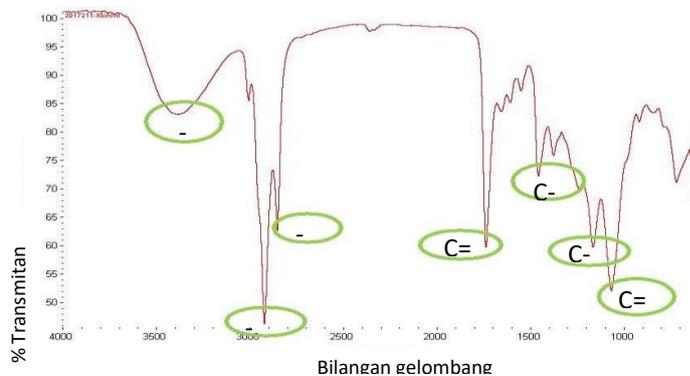
Berdasarkan data analisis FTIR pada karoten, diketahui bahwa karoten tidak mengandung air (Gambar 5). Hal ini dapat dilihat pada spektrum serapan dengan tidak dimilikinya gugus $-OH$ pada bilangan gelombang 3400 cm^{-1} . Uluran $-CH$ asimetris dari

aromatik CH_3 ditunjukkan pada bilangan gelombang 2900 cm^{-1} yang didukung adanya serapan pada bilangan gelombang 1500 cm^{-1} yang merupakan tekukan $-\text{CH}_2$ (Agusti, 2015). Pada bilangan gelombang 1700 cm^{-1} terdapat gugus $\text{C}=\text{C}$ dari alkena. Gugus CH_2 dan $\text{C}-\text{O}$ berturut-turut ditunjukkan pada bilangan gelombang 1300 dan 1100 cm^{-1} . Spektrum sampel yang diperoleh dibandingkan dengan spektrum standar karoten (Gambar 5b).



Gambar 5. Spektrum FTIR (a) ekstrak dari CPO dan (b) standar karotena

Sebaliknya pada spektrum klorofil, diketahui bahwa ekstrak klorofil mengandung air (Gambar 6). Hal ini dapat dilihat pada spektrum serapan pada gugus $-\text{OH}$ dengan bilangan gelombang 3400 cm^{-1} . Puncak absorpsi sekitar 2900 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi $\text{C}-\text{H}$, seperti pada literatur dikatakan bahwa vibrasi $\text{C}-\text{H}$ akan muncul diantara daerah puncak $2916-2927 \text{ cm}^{-1}$ (Aryanti, 2016). Pada bilangan gelombang 1700 cm^{-1} terdapat gugus $\text{C}=\text{C}$ dari alkena. Puncak sekitar 1400 cm^{-1} menunjukkan vibrasi $\text{C}-\text{N}$ pada cincin tetrapirel, sedangkan pada 1200 cm^{-1} muncul vibrasi $\text{C}-\text{O}$. Spesifikasi dari gugus klorofil ditandai dengan adanya cincin vibrasi oksigen keton dengan hidrogen yang terikat dengan air berkoordinasi dengan atom pusat magnesium dari klorofil. Kondisi ini akan memunculkan hidrogen terikat pada karbonil ester dengan puncak pada $3431,31 \text{ cm}^{-1}$, sedangkan puncak pada 1100 cm^{-1} menunjukkan adanya gugus $\text{C}=\text{N}$ (Ariyanti, 2016).

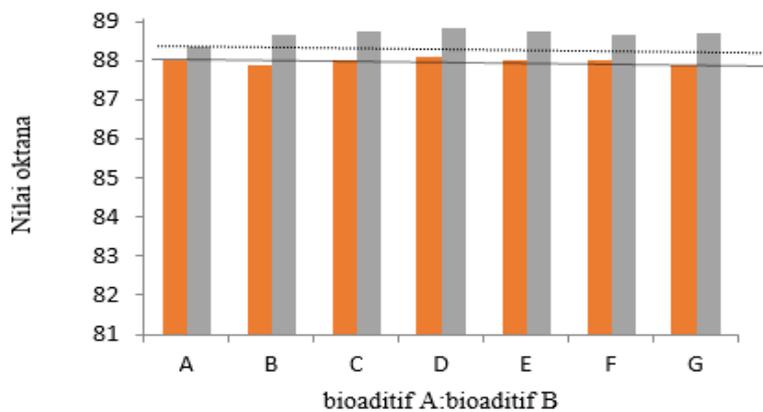


Gambar 6 Spektrum FTIR ekstrak klorofil dari eceng gondok

Hasil Uji Kinerja Bioaditif pada Bahan Bakar Kendaraan Bermotor

Setelah melakukan ekstraksi dan analisis instrumen, selanjutnya dilakukan pembuatan

Nilai oktana yang paling tinggi diperoleh pada bahan bakar dengan bioaditif D sebesar 0,56% dengan nisbah bioaditif A:bioaditif B yaitu 3:1 dengan nilai oktana sebesar 88,85 (Gambar 8). Nisbah bioaditif A dan B 2:3 (C) dan 3:2 (F) dilakukan untuk melihat bioaditif yang lebih berperan dalam meningkatkan nilai oktannya. Setelah dianalisis menggunakan GC-FID ternyata tidak mengalami peningkatan yang signifikan, sedangkan perbandingan 4:1 (E) dilakukan untuk melihat pengaruh yang terjadi apabila klorofilnya lebih tinggi, dan setelah dianalisis diperoleh nilai oktanya mengalami penurunan dari D yaitu 88,76%, hal ini dapat dikatakan tidak memiliki perbedaan yang signifikan karena hanya turun sebesar 0,09. Sama halnya dengan analisis menggunakan GC-FID, hasil pengujian dengan standar ASTM D 2699 (Gambar 8) juga memiliki peningkatan nilai oktana bahan bakar D sebesar 0,1% dengan nilai oktana 88,10. Namun pada bahan bakar uji yang lainnya cenderung mengalami penurunan nilai oktana. Hal ini bisa saja terjadi karena peningkatan nilai oktana yang kurang dari 1 tidak memberikan peningkatan yang berarti pada pengukuran menggunakan ASTM D 2699, sehingga terlihat tidak adanya peningkatan pada nilai oktana. Pada ASTM D 2699 itu, pengukuran nilai oktana sudah memperhitungkan faktor-faktor (suhu, udara, tekanan) lain dalam pengaplikasiannya sebagai bahan bakar kendaraan bermotor.



Gambar 8. Hasil pengujian nilai oktana bahan bakar dengan ASTM D 2699 (■) dan GC-FID (■)
Keterangan: (..) tanpa penambahan bioaditif, bioaditif A: bioaditif B yaitu A(0:0), B(0:1), C(2:3), D(3:1), E(4:1), F(3:2), G(1:0)

Kinerja Bioaditif dalam Menurunkan Emisi Gas Buang

Pengujian emisi gas buang dilakukan dengan menambahkan bioaditif pembakaran. Pembuatan bioaditif pembakaran dapat dilakukan dengan mencampurkan FAME, xilena, ekstrak kasar klorofil atau karotena sambil dialiri gas nitrogen. FAME berfungsi sebagai penstabil panas agar klorofil dan karotena tidak mudah rusak selama pembuatan, pencampuran, dan pengujian; sedangkan xilena berfungsi untuk memudahkan larutnya klorofil atau karotena dalam bahan bakar (Adriany *et al.*, 2011). Penambahan ekstrak kasar klorofil dalam pembakaran berfungsi untuk menyempurnakan reaksi pembakaran dari bahan bakar dengan cara memperkaya oksigen dan mendekatkan pencampuran antara oksigen dan bahan bakar, sedangkan ekstrak kasar karotena berperan aktif dalam melindungi klorofil dari kerusakan akibat cahaya dan pemanasan (Heriyanto dan Limantara, 2006) dengan cara mendonorkan radikal hidrogen atau menangkap radikal bebas (Jannah, R dan Widodo, 2014). Di samping itu, senyawa karotena juga dapat menghambat pembentukan kerak yang dapat merusak mesin dan memperbaiki stabilitas pembakaran, serta meningkatkan tenaga mesin (Wijaya, 2012; Riyono *et al.*, 2013).

Mekanisme pembakaran pada campuran ekstrak kasar klorofil atau karotena terjadi karena interaksi polutan dengan ekstrak selama pembakaran ke tingkat emisi yang rendah, sehingga menghasilkan peningkatan oksigen terlarut dan air dalam bahan bakar yang berakibat

pada pengurangan emisi gas buang (Jordan, 2006). Karotena di dalam pembakaran berfungsi sebagai pelarut atau pengambil oksigen yang ada di udara/aliran bahan bakar dan melindungi klorofil dari oksidasi dengan cara mendonorkan satu atom protonnya sehingga terbentuk radikal peroksil. Serangan radikal peroksil ke posisi C⁷ karotena menghasilkan ROO-karotena, sedangkan elektron yang tidak berpasangan akan terdelokalisasi melintasi ikatan rangkap terkonjugasi dan rusak membentuk epoksida. Serangan radikal bebas terjadi terutama pada posisi C¹⁴ dan C¹⁵. Oksidasi karotena juga melibatkan pembentukan 5,6 epoksida yang dapat diionomerisasi menjadi 5,8-epoksida. Karoten juga dapat bertindak sebagai antioksidan dalam kondisi kekurangan oksigen serta dapat bertindak sebagai prooksidan pada konsentrasi oksigen yang lebih tinggi.

Sementara itu, klorofil dalam bahan bakar berfungsi sebagai oksigenat untuk meningkatkan nilai oktana dan mengurangi emisi gas buang. Oksigenat ini rentan terhadap panas, sehingga diperlukan zat seperti karotena untuk menangkal radikal bebas oksigen selama bereaksi dengan gas buang karena klorofil memiliki satu atau lebih atom oksigen, sedangkan gugus aminanya berfungsi sebagai deterjen karburator yang dapat mencegah terbentuknya endapan (Jordan, 2006). Molekul klorofil yang terpapar panas lebih lanjut akan menyebabkan klorofil mengalami ketidakstabilan sehingga terbentuk pirofeofitin yang ditandai dengan lepasnya karbometoksil pada C¹⁰ (Fennema *et al.*, 2008). Lepasnya karbometoksil tersebut menyebabkan diantaranya gas CO bereaksi dengan oksigen dari karbometoksil sehingga terbentuk CO₂.

Pada penelitian kinerja bioaditif terhadap penurunan emisi gas buang, penambahan bioaditif pembakaran ke dalam bahan bakar dilakukan dengan perbandingan bioaditif A:bioaditif meliputi yaitu 0:0; 0:1; 2:3; 3:1; dan 1:0. Pada kendaraan dengan kondisi *idle*. Hasil pengujian emisi gas buang CO menunjukkan penurunan gas buang tersebut dengan adanya penambahan bioaditif, yaitu berkisar 19,05-52,38%. Penurunan emisi gas CO terbesar terjadi pada campuran bioaditif 2:3. Hal yang sama juga terjadi pada emisi gas CO₂ dengan penurunan sebesar 13,45-37,00%, yang disebabkan oleh peningkatan gas hidrokarbon yaitu sekitar 10,52-33,12% (Tabel 2). Hal ini menunjukkan terjadinya kegagalan *ignition* karena sedikitnya campuran bahan bakar sedangkan oksigennya berlebih. Menurut Adriany *et al.*, (2011), oksigen yang terlalu banyak pada keadaan tertentu dapat menyebabkan terjadinya pemadaman nyala dan dinginnya dinding ruang bakar, serta dapat meninggalkan sejumlah hidrokarbon yang dikeluarkan ke sistem pembuangan. Di samping itu, menurut Peraturan Menteri Negara Lingkungan Hidup (PERMEN LH) No.5 Tahun 2006 tentang emisi gas buang CO, CO₂, dan HC untuk sepeda motor 4 langkah dengan tahun pembuatan dari 2010 berturut-turut sebesar 4,5% dan 2000 ppm, maka berdasarkan hasil pengukuran kadar emisi gas buang CO, CO₂, dan HC dengan bioaditif campuran klorofil dan karotena yang diperoleh berturut-turut sebesar 0,1%; 2,81%; dan 2196 ppm, menunjukkan bahwa kedua bioaditif dapat dimanfaatkan sebagai penurun emisi gas buang kendaraan bermotor.

Tabel 2. Kadar emisi gas buang CO, CO₂, dan HC pada bahan bakar kendaraan bermotor

Bioaditif A:B	Kadar		
	CO(%)	CO ₂ (%)	HC (ppm)
0:0	0,21	4,46	1987
0:1	0,17	3,86	2427
2:3	0,10	2,81	2196
3:1	0,15	3,73	2645
1:0	0,14	3,69	2641

Keterangan: 0:0 = tanpa penambahan bioaditif

KESIMPULAN

Klorofil dan karoten berhasil diekstrak berturut-turut 0,4 % dan 27 % masing-masing dari eceng gondok dan *crude palm oil*. Campuran keduanya berpotensi dapat dimanfaatkan sebagai bioaditif pada bahan bakar kendaraan bermotor jenis bensin, berdasarkan terdapatnya peningkatan nilai oktana sebesar 0,1-0,5% menurut ASTM D 2699 dan GC-FID serta menghasilkan penurunan emisi gas buang CO dan CO₂ berturut-turut sebesar 52,38% dan 37,00% pada perbandingan bioaditif klorofil: bioaditif karoten adalah 2:3.

DAFTAR PUSTAKA

- Adriany, R., Ismadji, S., Herlina, L., Suhardono, E. 2011. Pembuatan aditif *combustionbooster* dan pack kolom untuk mengurangi emisi CO dan CO₂ pada kendaraan bermotor [tesis]. Jakarta (ID): PPPTMGB LEMIGAS
- Agusti, N., Ahmad, A., Dali, S. 2015. Uji aktivitas antioksidan dan toksisitas ekstrak pigmen karotenoid yang diisolasi dari makroalga hijau *Halimeda discoidea* [skripsi]. Makassar (ID): Universitas Hasanuddin
- Arrohmah. 2007. Studi karakteristik klorofil pada daun sebagai material *photodetector organic* [skripsi]. Surakarta (ID): Universitas Sebelas Maret
- Aryanti, N., Naifiunisa, A., Wilis, F.M. 2016. Ekstraksi dan karakterisasi klorofil daridaun suji (*Pleomele Angustifolia*) sebagai pewarna pangan alami. *Jurnal Aplikasi Teknologi Pangan*. 5(4): 129-134
- ASTM International Headquarters. *Standard test method for research octane number of spark-ignition engine fuel*. Designation: D2699-12
- Baharin, B.S. 2001. The effect of carotene extraction system on crude palm oil quality, carotene composition and carotene stability during storage. *JAOCS*. 78(8):851-855
- Dimara, L., Tuririday, H., Yenusi, T., 2012. Identifikasi dan fotodegradasi pigmen klorofil rumput laut *Caulerpa racemosa* (Forsskal) J.Agardh. *Jurnal Biologi Papua*. 4(2): 47-53
- Fennema, O. R., Damodaran, S., Parkin, K. L. 2008. Food Chemistry Fourth Edition. London (US): CRC Press
- Heriyanto, Limantara, L. 2006. Komposisi dan kandungan pigmen utama tumbuhan taliputri *cuscuta australis* R. Br. Dan *Cassytha filiformis* L. *Maka Sains*. 10(2): 69:75
- Idris, N. 2011. Analisis kandungan β- karoten dan penentuan aktivitas antioksidan dari buah melon (*Cucumis melo* Linn.) secara spektrofotometri UV-Vis [skripsi]. Makassar (ID): Universitas Islam Negeri Alauddin Makassar
- İnanç, A. 2011. Chlorophyll: Structural properties, health benefits and its occurrence in virgin olive oils. *Academic Food Journal*. 9(2): 26-32
- Jannah, R., dan Widodo. 2014. Ekspresi protein P53 pada sel TIG-3 setelah perlakuan sinar UV dan ekstrak biji juwet (*Syzygium cumini*). *Jurnal Biotropika*. 2(5): 273-275
- Jordan, F.L. 1998. *Chlorophyll based fuel additive for reducing pollutant emissions*. *United States Patent*. Patent number 5.826.369
- Jordan, F.L. 2006. Method and composition for using organic, plant derived, oil extracted materials in fossil fuels for reduced emission. *United States Patent*: 7, 144, 433, B2
- Kadarohman, A. 2009. Eksplorasi minyak atsiri sebagai bioaditif bahan bakar solar. *Jurnal Pengajaran MIPA*. 14(2):121-141
- Kembaren R. 2012. Isolasi dan nanoenkapsulasi karotenoid limbah serat buah kelapa sawit [skripsi]. Bogor (ID): Institut Pertanian Bogor
- Novandy, A. 2013. Korelasi angka oktan dan nilai kalor bensin. *Jurnal Forum Teknologi*. 4(3): 8-9
- Pramesti, R. 2013. Aktivitas antioksidan ekstrak rumput laut *Caulerpa serrulata* dengan metode DPPH (*1,1 difenil 2 pikrilhidrazil*). *Jurnal Oseanografi Marina*. 1(2): 7-15
- Sari, K., Wulandari, N., Sitanggang, A.B., Andarwula, N. 2023. Jenis dan konsentrasi tanah

- pengelantang untuk menurunkan prekursor senyawa 3-MCPDE dan GE pada pemucaan CPO. *Jurnal Ilmu Pertanian Indonesia*. 28(3): 396-406
- Tosepu, R. 2012. Laju penurunan logam berat plumbum (Pb) dan cadmium (Cd) oleh *Eichhornia crassipes* dan *Cyperus papyrus*. *J. Manusia dan Lingkungan*. 19(1): 37-45
- Wijaya, R. 2012. Pembuatan aditif bensin melalui perengkahan katalitik metil ester minyak sawit dan penambahan gugus nitro [skripsi]. Depok (ID): Universitas Indonesia
- Wijaya, D., Purnama, Y., Setya, A., Rizal, M. 2015. *Screening* fitokimia dan aktivitas antioksidan daun eceng gondok (*Eichhornia crassipes*). *Jurnal Penelitian dan Pengembangan Ilmu Kimia*. 1(1): 65-69.