

## Kinetika reaksi oksidasi pada biosolar (B20) dengan antioksidan alami

Megawati<sup>1</sup>, Handoyo<sup>2</sup>, Ibnu Inu Setiawan<sup>3</sup>

<sup>1,2,3</sup> Teknik Kimia, Universitas Negeri Semarang, Semarang 50229, Indonesia  
handoyo@my.com

**ABSTRAK** : Biosolar (B20) memiliki komposisi biodiesel yang dihasilkan dari asam lemak tak jenuh, yang menyebabkan degradasi oksidatif pada biodiesel. Antioksidan alami memiliki senyawa fenolik yang dapat mencegah oksidasi biodiesel dengan menyumbang atom hidrogen. Reaksi oksidasi dilakukan pada sampel biosolar (B20) dengan ditambahkan ekstrak daun sirsak (DS) dan ekstrak kulit manggis (KM), dipanaskan dan diinjeksi dengan udara secara kontinu. Antioksidan menghambat atau menghentikan oksidasi dengan mendonorkan atom hidrogen pada reaksi berantai radikal bebas dari biosolar (B20). Selama reaksi oksidasi, suhu akan terus naik hingga suhu yang ditentukan (variasi suhu 100, 110, dan 120 °C) lalu suhu dijaga (suhu akhir) dan diinjeksi dengan udara 2,3 L/min. Hasil oksidasi diambil saat suhu 100 °C dan seterusnya dengan interal waktu 10 menit. Bilangan asam digunakan untuk menganalisis kandungan asam pada sampel. Kinetika reaksi didekati dengan model homogen orde satu dan dua. Laju reaksi sebagai fungsi dari konversi dan waktu diselesaikan dengan metode regresi linier. Untuk konstante laju reaksi mengikuti persamaan Arrhenius dengan nilai energi aktivasi ( $E_a$ ) sebesar 37,7; 38,9; dan 41 kJ/mol dan faktor tumbukan ( $A$ ) sebesar 1070,2; 1047,65; dan 1394,09.

**Kata Kunci**: Biosolar (B20), Antioksidan, Kinetika, Oksidasi

### 1. Pendahuluan

Saat ini, bahan bakar alternatif banyak dikaji dibandingkan lebih banyak bahan bakar minyak bumi karena yang semakin berkurang. Metil ester asam lemak (FAME) atau biodiesel merupakan salah satu sumber energi alternatif yang berperan sebagai pengganti atau pencampur bahan bakar fosil selain bio-etanol (Megawati, 2015). Indonesia telah memproduksi Biosolar (B20) (20% vol. Biodiesel + 80% vol. Solar). Penggantian 20% vol. bahan bakar fosil dengan bahan bakar alternatif untuk mewujudkan penggunaan bahan bakar alternatif sebesar 25% di tahun 2025 dalam rangka konservasi energi.

Senyawa biodiesel yang dihasilkan dari asam lemak tak jenuh terutama metil ester dapat menyebabkan degradasi oksidatif pada biodiesel (Domangos, 2007; Knothe 2007). Jika biodiesel terkena kondisi suhu tinggi, sinar matahari, logam, dan udara ambien, maka akan teroksidasi menjadi asam dan alkohol (Chan, 2005; Sarin, 2007). Alkohol yang terbentuk akan meningkatkan keberadaan asam total dan mengurangi titik nyala sehingga menjadi masalah pada mesin dan injeksi (Sarin, 2007). Selama proses

oksidasi nilai asam, viskositas kinematik, nilai peroksida dan kadar ester pada biodiesel memburuk (Galvan, 2013). Untuk Menghambat reaksi oksidasi perlu untuk menambahkan antioksidan (Mittelbatch and Schober, 2003; Sarin, 2007; Gregorio 2017).

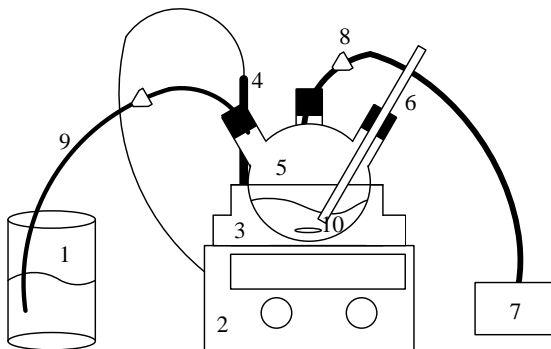
Reaksi oksidasi-otomatis pada metil ester asam lemak (FAME) dihubungkan dengan reaksi oksigen dengan metil ester lemak tak jenuh yang dibagi menjadi tiga tahapan: inisiasi, propagasi, dan terminasi (Ramalho dan Jorge, 2006; Sarin, 2007). Inisiasi, asam metil ester (RH) mudah melepas atom hidrogen sehingga membentuk radikal ( $R\cdot$ ). Kemudian bereaksi dengan oksigen dalam reaksi membentuk radikal peroksida ( $ROO\cdot$ ) dan/atau hidroperoksida ( $ROOH$ ). Selama proses reaksi oksidasi radikal peroksida menciptakan radikal baru ( $R\cdot$ ) yang berkelanjutan mengikat oksigen dari udara untuk memulai reaksi berantai dengan tingkat dekomposisi cepat (McCormick, 2007; Sarin, 2007).

Sebelumnya, Gregorio dkk. (2017) telah melakukan penelitian tentang energi aktivasi pada oksidasi biodiesel

(B100) dengan antioksidan alami dari lada, daun kopi, daun *bacupari* dan *sage*. Penambahan antioksidan alami dapat menghambat reaksi oksidasi, sehingga energi aktivasinya meningkat. Akibatnya, penelitian ini dilakukan untuk menganalisis kinetika reaksi oksidasi pada biosolar (B20) dengan ekstrak daun sirsak dan kulit manggis. Kinetikka oksidasi didekati dengan model homogen. Konstanta kecepatan reaksiya mengikuti persamanaa Arrhenius, sebaga fungsi suhu.

## 2. Metode Penelitian

Biosolar didapatkan dari PT. Pertamina, ekstrak daun sirsak diperoleh dari herbal Vania Herbal Indonesia, dan ekstrak kulit manggis dari Laboratorium Riset Teknik Kimia, UNNES.



Gambar 1. Peralatan proses oksidasi biosolar (B20)

Keterangan:

- |                             |                      |
|-----------------------------|----------------------|
| 1. Beaker glass             | 6. Termometer        |
| 2. Speed Regulator Hotplate | 7. Pompa udara       |
| 3. Dudukan alas labu        | 8. Check valve       |
| 4. Thermocouple             | 9. Selang            |
| 5. Labu leher 3             | 10. Magnetic Stirrer |

Reaksi oksidasi sampel biosolar dijalankan dengan peralatan seperti pada Gambar 1. Langkah pertama yaitu sampel biosolar (B20) dan 5 %v/v antioksidan dimasukkan ke dalam labu lalu dipanaskan pada suhu 50 °C dan diaduk dengan kecepatan 600 rpm selama 20 menit pada *speed regulator hotplate*. Setelah larutan homogen sampel diambil untuk diuji parameter biosolar (B20). Suhu

diatur untuk variabel suhu yang telah ditentukan (100, 110, dan 120 °C). Selama reaksi oksidasi, suhu akan terus naik hingga suhu yang ditentukan lalu diinjeksi dengan udara dan suhu dijaga (suhu akhir). Pengambilan sampel yang pertama dilakukan saat suhu 100 °C pada tiap interval waktu 10 menit hingga proses berlangsung selama 70 menit. Perlakuan yang sama dilakukan pada suhu yang telah divariasikan yaitu 100 °C, 110 °C, dan 120 °C. Sampel yang telah dingin diuji bilangan asam dengan menggunakan NaOH untuk menganalisis kandungan asam pada terdapat sampel biosolar (B20).

Bilangan asam :

$$AV \left( \frac{\text{mg NaOH}}{\text{gr sample}} \right) = \frac{\text{Volume NaOH (mL)} \times N (\text{mmol/gr}) \times 40 (\text{gr/mol})}{\text{sample weight (gr)}}$$

Konversi reaksi berdasarkan Bilangan Asam

$$(X) = \frac{AV_t - AV_0}{AV_0} \quad (2)$$

Dimana :

- N = Normalitas NaOH
- AV<sub>t</sub> = bilangan asam saat waktu (t) (mg NaOH/gr sampel)
- AV<sub>0</sub> = bilangan asam saat waktu (0) (mg NaOH/gr sampel)

### 2.1 Kinetika Reaksi

Penelitian ini menggunakan model kinetika yang didasarkan pada asumsi bahwa reaksi oksidasi adalah

1. reaksi batch dimana volume tetap (Xin dkk. 2009; Zhou, 2013; Gregorio dkk. 2017)
2. konsentrasi oksigen karena laju konstan berlebih sehingga dapat diabaikan (Xin dkk. 2009; Gregorio dkk. 2017)

sehingga dikaji dengan order 1 dan order 2 untuk order 1

$$-\ln(1 - X_A) = k t \quad (3)$$

Dan order dua homogen

$$\frac{XA}{(1-XA)} = C_{A0}kt \quad (4)$$

Persamaan (11) memiliki kesamaan dengan persamaan linier  $y = mx + a$ . Dimana  $-\ln(1-X_A)$  sebagai sumbu y, t sebagai sumbu x dan k sebagai nilai dari slope. Persamaan Arrhenius menunjukkan hubungan antara konstanta kecepatan reaksi dengan suhu sebagai berikut (Levenspiel, 1999):

$$k = A \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) \quad (5)$$

A adalah faktor tumbukan (bil. Arrhenius),  $E_a$  adalah energi aktivasi ( $J \text{ mol}^{-1}$ ), R adalah konstanta gas ideal ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) dan T adalah suhu reaksi (K).

### 3. Hasil dan Pembahasan

#### 3.1 Sifat Fisika dan kimia

Densitas biodiesel (B20) parameter. Penambahan antioksidan meningkatkan densitas biodiesel (B20) dikarenakan antioksidan memiliki kerapatan yang lebih dibandingkan biodiesel (B20) pada  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  (Fattah, 2014). Pada penelitian ini dapat nilai desitas pada Tabel 1.

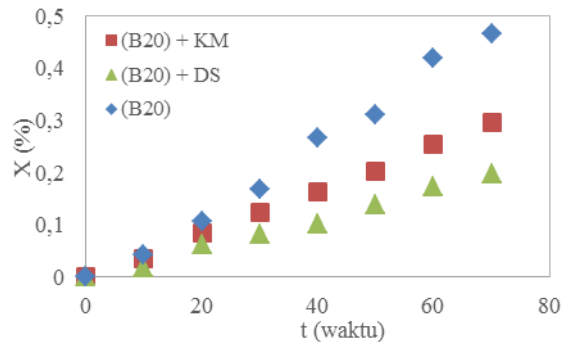
Pada mesin bahan bakar, viskositas merupakan parameter yang sangat penting, karena memiliki efek yang parah pada kinerja mesin terutama injeksi bahan bakar jika terlalu tinggi sehingga harus dicegah (Demirbas, 2009; Knothe, 2007). Viskositas biodiesel meningkat dikarenakan reaksi oksidasi (Knothe, 2007; Fernandes, 2012). Hal itu sesuai dengan penelitian yang sudah ada bahwa penambahan aditif antioksidan dapat menurunkan viskositas pada biodiesel (Kivevele, 2013; Megawati, 2017). Data ditunjukkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Parameter sampel yang didapatkan

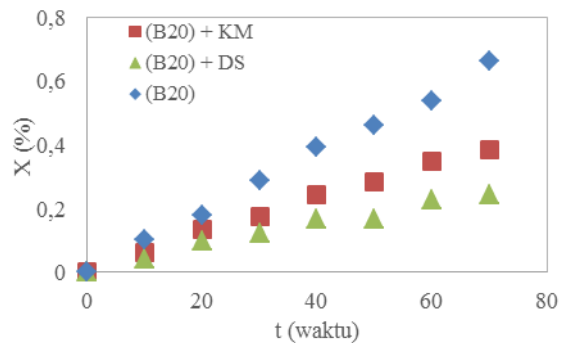
Sampel	Densitas (kg)/m <sup>3</sup>	Viskositas Kinematik (mm <sup>2</sup> /s)
B20	824	2,92
B20 + DS	834	2,89
B20 + KM	844	2,90

Data yang diperoleh menunjukkan densitas mengalami kenaikan ketika ditambahkan antioksidan. Nilai densitas tersebut masih memenuhi batas standar yang telah ditetapkan yaitu  $815 - 860 \text{ kg/m}^3$ . Penambahan antioksidan meningkatkan densitas biodiesel (B20) dikarenakan antioksidan memiliki kerapatan yang lebih dibandingkan biodiesel (B20) pada  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  (Fattah, 2014). Dan viskositas mengalami penurunan tapi masih dalam batas yang telah ditetapkan  $2-4,5 \text{ (mm}^2\text{/s)}$ .

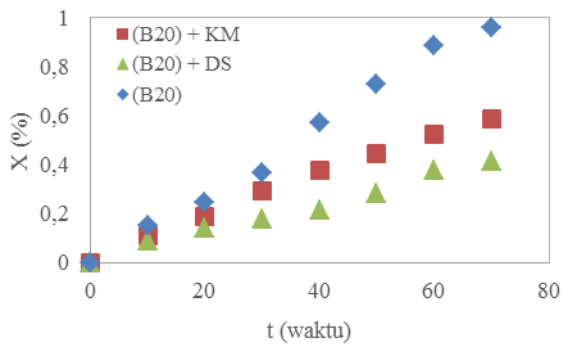
Reaksi oksidasi tidak hanya memiliki efek negatif pada densitas dan viskositas, tetapi juga pada bilangan asam. Kenaikan asam pada biodiesel dipengaruhi oleh suhu dan waktu kontak sampel (Prabu, 2017; Pereira, 2015). Hal ini dapat dilihat pada gambar 2, 3 dan 4.



Gambar 2. Konversi bilangan asam (X) dengan waktu (t) dari suhu ( $^\circ\text{C}$ ) pada sampel biosolar (B20) yang mengandung antioksidan berbeda suhu  $100 \text{ }^\circ\text{C}$



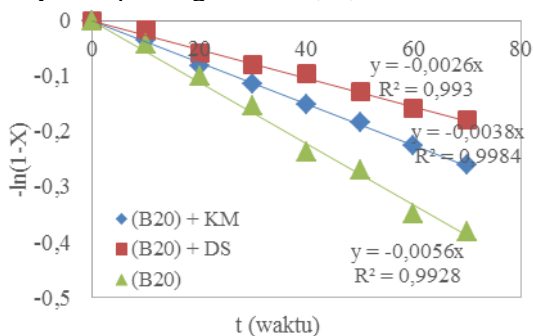
Gambar 3. Konversi bilangan asam (X) dengan waktu (t) dari suhu ( $^\circ\text{C}$ ) pada sampel biosolar (B20) yang mengandung antioksidan berbeda suhu  $110 \text{ }^\circ\text{C}$



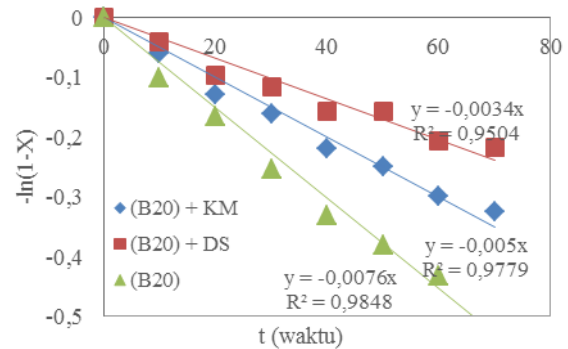
Gambar 4. Konversi bilangan asam (X) dengan waktu (t) dari suhu (°C) pada sampel biosolar (B20) yang mengandung antioksidan berbeda suhu 120 °C

Penambahan antioksidan pada biosolar (B20) memiliki pengaruh untuk menurunkan pembentukan asam yang terjadi dengan ditunjukkan penurunan konversi. Hal itu sesuai dengan penelitian yang telah dilakukan dengan adanya antioksidan menurunkan oksidasi pada biosolar dengan menurunnya bilangan asam (Xin, 2009; Gregorio dkk. 2017).

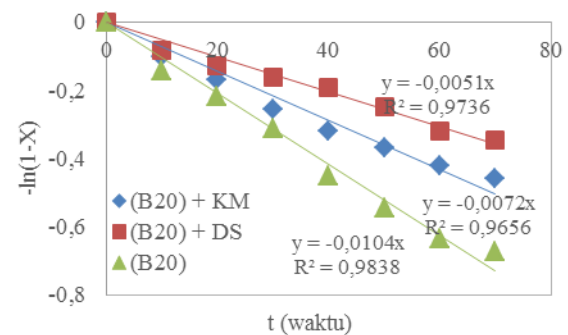
Dengan data konversi bilangan asam pada Gambar 2, 3, dan 4 dapat dihitung nilai persamaan reaksi orde 1 (3) dan 2 homogen (persamaan 4) yang kemudian diplot dengan waktu reaksi seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4, 5, dan 6 untuk order 1, sedangkan untuk orde 2 homogen ditunjukkan pada gambar 8, 9, dan 10.



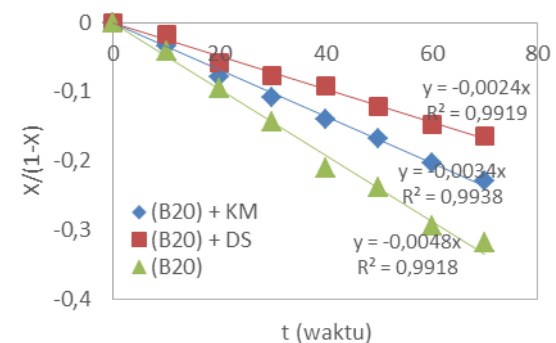
Gambar 5. Hubungan  $-\ln(1-X)$  dengan t (waktu) pada sampel biosolar (B20) yang mengandung antioksidan berbeda suhu 100 °C



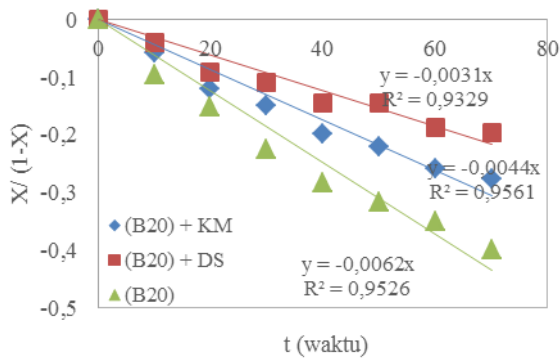
Gambar 6. Hubungan  $-\ln(1-X)$  dengan t (waktu) pada sampel biosolar (B20) yang mengandung antioksidan berbeda suhu 110 °C



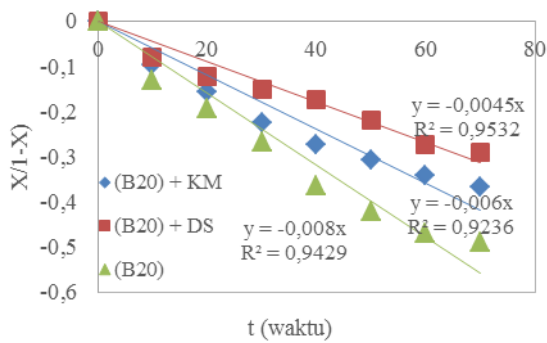
Gambar 7. Hubungan  $-\ln(1-X)$  dengan t (waktu) pada sampel biosolar (B20) yang mengandung antioksidan berbeda suhu 120 °C



Gambar 8. Hubungan  $X/(1-X)$  dengan t (waktu) pada sampel biosolar (B20) yang mengandung antioksidan berbeda suhu 100 °C



Gambar 9. Hubungan  $X/(1-X)$  dengan  $t$  (waktu) pada sampel biosolar (B20) yang mengandung antioksidan berbeda suhu 110 °C



Gambar 10. Hubungan  $X/(1-X)$  dengan  $t$  (waktu) pada sampel biosolar (B20) yang mengandung antioksidan berbeda suhu 120 °C

Pendekatan konstanta laju reaksi dengan persamaan orde 1 dan 2 homogen memiliki derajat korelasi yang tinggi dimana koefisien diatas 0,90. Namun, pendekatan model reaksi orde satu lebih sesuai dengan data eksperimen dibandingkan orde dua karena memiliki derajat korelasi lebih tinggi. Energi aktivasi merupakan energi yang dibutuhkan oleh reaktan untuk memulai reaksi, yang diperoleh dari nilai logaritma persamaan (5) sehingga didapatkan:

$$\ln k = -\frac{E_A}{RT} + \ln A \quad (13)$$

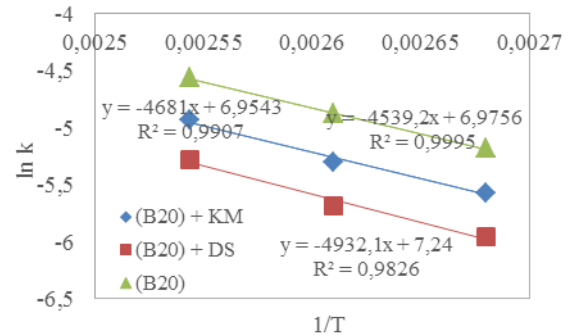
konstanta laju reaksi ( $k$ ) diperoleh dari plot tersebut yang merupakan gradien dari persamaan garis linear yang mewakili tiap sampel pada suhu yang berbeda. Terdapat kecenderungan bahwa konstanta laju reaksi oksidasi biosolar meningkat terhadap suhu, namun dengan penambahan antioksidan

nilai  $k$  menurun. Jadi, reaksi oksidasi biodiesel terhambat karena adanya antioksidan (Xin dkk. 2009; Gregorio dkk. 2017)

Tabel 2. Konstanta laju reaksi ( $k$ ) pada sampel berbeda dan variasi suhu ( $T$ )

T (°C)	k (/menit)		
	B(20)	(B20)+DS	(B20)+KM
100	0,0056	0,0026	0,0038
110	0,0076	0,0034	0,005
120	0,0104	0,0051	0,0072

Dengan menggunakan Tabel 2 diatas dibuatlah grafik  $\ln k$  dengan  $1/T$ , sehingga didapatkan Gambar 2.



Gambar 4 plot Arrhenius orde satu hubungan  $\ln k$  dengan  $1/T$  pada variasi sampel biosolar (B20)

Data dari penelitian didapat kan energi aktivasi untuk (B20), (B20) dengan DS, dan (B20) dengan KM sebesar 37,74 (kJ/mol), 38,92 (kJ/mol), dan 41,01 (kJ/mol). Dengan meningkatnya energi aktivasi menunjukkan antioksidan berperan dalam menghambat reaksi oksidasi (Borsato dkk. 2014; Gregorio dkk. 2017).

#### 4. Kesimpulan

Kinetika reaksi oksidasi biosolar (B20) dengan antioksidan ekstrak daun sirsak dan kulit manggis merupakan reaksi oksidasi homogen yang dapat dijelaskan dengan kinetika orde satu secara memuaskan. Tetapan laju reaksi oksidasi pada suhu 100 hingga 120°C dapat didekati dengan menggunakan persamaan Arrhenius dengan energi aksivasi ( $E_a$ )

sebesar 37,74; 38,92; dan 41,01 kJ/mol dan faktor tumbukan (A) sebesar 1070,2; 1047,65; dan 1394,09 pada sampel biosolar (B20), biosolar (B20) dengan ekstrak daun sirsak, dan biosolar (B20) dengan ekstrak kulit manggis. Dengan penambahan antikoksidan memberikan efek positif pada parameter oksidasi biosolar (B20), sehingga dapat disimpulkan bahwa antioksidan alami dapat digunakan menghambat oksidasi pada biosolar (B20).

## 5. Daftar Pustaka

- Chan, H.W.S. (2005). In : Autoxidation of Unsaturated Lipid. *Ed: Chan, H.W.S. Academic Press, New York, p.1.*
- Demirbas, Ayhan. (2009). Biodiesel from waste cooking oil via base-catalytic and supercritical methanol transesterification. *Energy Conversion and Management* 50: 923–927 .
- Dinkov R., Hristov G., Stratiev D., Aldayri V.B. (2009). Effect of commercially available antioxidants over biodiesel/diesel blends stability. *Fuel*. 88:732–7.
- Domingos, A.K., E.B. Saad, W.D. Vechiatto, H.M. Wilhelm and L.P. Ramos. 2007. The Influence of BHA, BHT and TBHQ on the Oxidation Stability of Soybean Oil Ethyl Ester (Biodiesel). *J. Braz. Chem. Soc.* 18: 416-423.
- Fernandes D. M., Serqueira D.S., Portela F. M., Assunção R.M.N., Munoz R.A.A, Terrones MGH. (2012). Preparation and characterization of methyl and ethyl biodiesel from cottonseed oil and effect of tert-butylhydroquinone on its oxidative stability. *Fuel*. 97:658–61.
- Fattah I.M.R., Masjuki H.H., Kalam M.A., Mofijur M., Abedin M.J. (2014). Effect of antioxidant on the performance and emission characteristics of a diesel engine fueled with palm biodiesel blends. *Energy Convers Manage.* 79:265–72
- Galvan D, Juliane R. Orives, et al. (2013). Determination of the Kinetics and Thermodynamics Parameters of Biodiesel Oxidation Reaction Obtained from an Optimized Mixture of Vegetable Oil and Animal Fat. *Energy & Fuel*: 27, 6866–687
- Gregorio, A. P. H., Borsato, D., Moreira, I., Silva, E. T., Romagnoli E. S., & Spacino, K. R. (2017). Apparent Activation Energy and Relative Protection Factor of Natural Antioxidants in Mixture with Biodiesel. *Biofuels*. 8(5), 1-8.
- Kivevele, T. T., & Zhongjie Huan. (2013). Effects of Antioxidants on the Cetane number, Viscosity, Oxidation Stability, and Thermal Properties of Biodiesel Produced from Nonedible Oils. *Energy Technology*. 537-543
- Knothe G. (2007). Some aspects of biodiesel oxidative stability. *Fuel Process. Technol.* 88, 669–677
- Levenspiel, O. (1999). *Chemical reaction engineering*. 3rd ed. New York: John Wiley and Sons Inc. p. 27–9
- Megawati, Sediawan, W. B., Sulistyono, H., & Hidayat, M. (2015). Sulfuric acid hydrolysis of various lignocellulosic materials and its mixture in ethanol production. *Biofuels*. 6(6), 331-340
- Megawati, Karnowo, Widya A., Pramesti A., Ayuning A. (2017). Influence Of Butanol As Additive On Mixed Palm Oil-Diesel Fuel (B30) Characteristics. *International Conference on Engineering Technology, Vocational Education and Social Science*. 1(1), 77-85

- McCormick, R.L., M. Ratcliff, L. Moens and R. Lawrence. (2007). Several factors affecting the stability of biodiesel in standard accelerated tests. *Fuel Process. Technol.* 88: 651-657.
- Mittelbach, M. and S. Schober. (2003). The influence of antioxidants on the oxidation stability of biodiesel. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 80: 817-823.
- Pereira, G. G, Morales, A., Marmesat, S. Ruiz-Mendez, M. V. Barrera-Arellano, D. dan Dobarganes, M.C. 2015. Effect of temperature on the oxidation of soybean biodiesel. *Grasas y Aceites.* 66(2).
- Prabu, A. Premkumar, I. J. I. dan Pradeep, A. 2017. The effectiveness of antioxidant additives on the oxidation stability of jatropha biodiesel. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 1-7
- Ramalho, V. C., Jorge, N. (2006). Antioxidants Used in Oils, Fats and Fatty Foods. *Quim.* 755-760
- Sarin, R., M. Sharma, S. Sinharay and R.K. Malhotra. (2007). Jatropha-Palm biodiesel blends: An optimum mix for Asia. *Fuel* 86: 1365-1371.
- Shahabuddin M, Masjuki HH, Kalam MA, et al. (2012). Effect of Additive on Performance of C.I. Engine Fuelled with Bio Diesel. *Energy Procedia*; 14:1624-1629
- Xin J, Imahara HS. (2009). Kinetics on the oxidation of biodiesel stabilized with antioxidant. *Fuel.* ;88:282-286.
- Zhou L. (2013). Reaction Kinetics Of Biodiesel Production By Using Low Quality Feedstock. Thesis. University of Regina