

Studi stabilitas warna biodiesel dan campuran biodiesel - minyak solar (B20) selama penyimpanan

Alfid Revtan Effriandi¹, Siti Zahra¹, Baikuni Eris Prianda²

¹Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Sriwijaya
Jln. Raya Palembang Prabumulih Km. 32 Inderalaya Ogan Ilir (OI) 30662

²PT. Sumiasih Oleochemicals
Jln. Cempaka Jatimulya Bekasi Timur Jawa Barat 17510

*e-mail: alfid_revtan@yahoo.com

ABSTRAK

Biodiesel merupakan bahan bakar terbarukan yang mulai marak digunakan diberbagai sektor. Sebelum digunakan biodiesel umumnya disimpan. Karena memiliki karakteristik khusus biodiesel mengalami perubahan sifat selama penyimpanan, salah satunya perubahan warna. Dalam penelitian ini, biodiesel yang digunakan adalah metal ester yang berbasis minyak sawit. Biodiesel disimpan selama 60 hari pada tanki berbahan gelas untuk dapat melihat perubahan warna yang terjadi. Colorimeter digunakan untuk menunjukkan perubahan warna, yang dipantau setiap 15 hari. Selain itu parameter sifat biodiesel yang juga diamati adalah angka asam dan angka peroksida. Zat aditif yang berperan sebagai antioksidan jenis *Tersier Butil Hidroksi Quinolin (TBHQ)* ditambahkan dalam setiap sampel biodiesel dan campuran biodiesel-minyak solar. Hasil penelitian menunjukkan bahwa penambahan antioksidan pada sampel biodiesel yang disimpan diruangan yang terpapar cahaya berpengaruh signifikan terhadap perubahan warna. Penyimpanan pada kondisi suhu diatas temperatur *ambient* lebih mempercepat terjadinya degradasi menyebabkan terjadinya penurunan kualitas biodiesel.

Kata kunci: angka asam, angka peroksida, biodiesel, stabilitas warna, TBHQ

ABSTRACT

Biodiesel is a renewable fuel that is starting to be used in various sectors. Before it is getting used, biodiesel is generally stored in typical storage tanks. Due to special characteristics of biodiesel, a change in properties during storage is commonly occurred, such as a change in color. In this research, biodiesel used is methyl ester based on palm oil. Biodiesel is stored for 60 days in glass tanks to evaluate the color changes that occur. Colorimeter is used to show color changes, which are monitored every 15 days. Besides the parameters of biodiesel properties that were also observed were the acid number and the peroxide number. An additive that acts as a Tertiary Butyl Hydroxy Quinolin (TBHQ) is added to each biodiesel sample and a biodiesel-diesel fuel mixture. The results showed that the addition of antioxidants to biodiesel samples stored in a room exposed to light had a significant effect on discoloration. Storage at temperature conditions above ambient temperatures further accelerates the degradation causing a decrease in the quality of biodiesel.

Keywords: acid number, biodiesel, color stability, peroxide number, TBHQ

I. PENDAHULUAN

Krisis minyak bumi yang semakin buruk belakangan ini menyebabkan desakan untuk mengembangkan energi terbarukan berbasis minyak nabati semakin kuat. Hal ini menyebabkan perkembangan bahan bakar nabati dan bio-karbon lainnya semakin didorong

keamjuannya. Biodiesle meruapkan salah stau bahan bakar nabati yang sangat potensial menggantikan posisi bahan bakar minyak jenis fosil yang ketersediaannya semakin menipis. Biodiesel dapat dibuat dari minyak atau lemak yang berasal dari tanaman atau hewan.

Biodiesel berasal dari bahan baku nabati dan hewani, memiliki kualitas yang sama baiknya dengan BBM jenis fossil tapi juga memiliki sejumlah sifat khusus. Kualitas biodiesel merupakan elemen kunci untuk aplikasinya diberbagai jenis penggunaan. Parameter untuk menguji kualitas biodiesel yaitu uji angka asam, angka iodium, kadar air, stabilitas oksidasi dan juga warna biodiesel. Warna merupakan salah satu parameter penting dalam menentukan kualitas biodiesel.

Warna pada biodiesel yang disimpan akan mengalami perubahan warna dalam kurun waktu tertentu diakibatkan terjadinya oksidasi. Biodiesel lebih mudah mengalami biodegradasi oksidatif dibandingkan minyak solar. Hal ini dikarenakan tingginya kandungan senyawa poli ester tak jenuh yang mengandung banyak ikatan rangkap sehingga rentan terhadap oksidasi. Stabilitas penyimpanan dipengaruhi oleh karakteristik fisik dan kimia biodiesel dengan faktor lingkungan dan kontaminasi logam. Biodiesel juga mudah teroksidasi selama penyimpanan dan selama diperjalanan (transportasi) yang menyebabkan pembentukan senyawa peroksida, asam, *gum*, dan deposit sehingga biodiesel harus secara rutin dilakukan pemeriksaan. Selama proses penyimpanan menunjukkan terjadinya proses degradasi biodiesel, dimana terjadi kenaikan angka asam, angka penyabunan dan penurunan kadar ester di dalam biodiesel (Silviana dkk, 2015). Cahaya dan oksigen berpengaruh terhadap proses penyimpanan yang dapat menimbulkan ketengikan dan menyebabkan terjadinya degradasi pada senyawa metil ester (Shinta dkk, 2014).

Kandungan asam lemak tak jenuh yang tinggi maka semakin rendah stabilitas oksidasi biodiesel, sehingga menyebabkan biodiesel tidak dapat disimpan dalam waktu yang lama dan terhindar dari cahaya serta udara bebas yang menjadi penyebab oksidasi dan perubahan warna pada biodiesel. Dalam penelitian ini bertujuan untuk mencegah perubahan warna yang terjadi selama penyimpanan sehingga tidak terjadi penurunan kualitas dari biodiesel tersebut. Biodiesel yang digunakan berupa B100 dan B20. Biodiesel terdiri dari asam lemak jenuh dan asam tak jenuh. Asam lemak tersebut cenderung

bersifat kurang stabil, sensitif terhadap cahaya, suhu, serta ion logam. Biodiesel dapat disimpan ditangki kaca, aluminium, tangki kendaraan dan plastik. Dalam penyimpanan biodiesel harus diisi penuh agar meminimalkan biodiesel terkena paparan udara penyebab oksidasi.

Penambahan anti oksidan juga dapat mengurangi terjadinya reaksi oksidasi. Oksidasi juga dapat membentuk suatu polimer (*gums*) yang tidak larut satu sama lain sehingga dapat menyebabkan kegagalan pada mesin. Antioksidan efektif menghambat oksidasi biodiesel adalah Tert-Butylhydroquinone (TBHQ) pada konsentrasi 0,07-0,10%. Peningkatan konsentrasi bahan antioksidan akan mempertinggi ketahanan oksidasi biodiesel (Han Roliadi, 2012). Minyak yang terpapar cahaya selama penyimpanan memiliki laju reaksi oksidasi yang lebih cepat dibandingkan dengan minyak yang dipengaruhi suhu selama penyimpanan (Nuri dan dkk, 2016). Biodiesel tanpa penambahan antioksidan di tempat gelap memiliki nilai bilangan asam lebih besar daripada biodiesel dengan penambahan antioksidan 0,01 % di tempat terbuka, hal ini dikarenakan antioksidan yang terdapat di dalam biodiesel dapat menghambat proses oksidasi pada senyawa peroksida yang terdapat di dalam biodiesel sehingga nilai bilangan asam menjadi lebih rendah. Menurut Ni Made Suaniti, (2017), biodiesel yang disimpan tanpa penambahan antioksidan di tempat gelap memiliki nilai bilangan peroksida yang lebih besar daripada biodiesel dengan penambahan antioksidan 0,01% yang diletakkan di tempat terbuka, hal ini dikarenakan biodiesel dengan penambahan antioksidan dapat mencegah pembentukan radikal bebas (peroksida) dengan cara memberikan atom hidrogen ke senyawa radikal atau mengubahnya ke bentuk yang lebih stabil (Ni Made Suaniti, 2017).

Penelitian yang berkaitan dengan percobaan analisa stabilitas penyimpanan biodiesel dilakukan oleh Anggraini, A. (2007); Dodos, G. S., dkk, (2017) menunjukkan bahwa turunan hidrokuinon dan katekol adalah yang paling efisien tidak hanya dalam meningkatkan perilaku oksidatif tetapi juga dalam menghambat aktivitas mikroba dalam bahan bakar yang diuji dan menekan bioburden aktif dalam mikrokosmos

bahan bakar diesel/biodiesel yang terkontaminasi. Penelitian lainnya yang berkaitan dengan percobaan analisa stabilitas penyimpanan biodiesel adalah penelitian oleh Christensen, E., dkk, (2014). Biodiesel yang diteliti adalah biodiesel dengan bahan baku kelapa sawit dengan konsentrasi 5%, 20%, dan 100%. Biodiesel 100% (B100) disimpan selama satu tahun, sedangkan biodiesel 5% (B5) dan 20% (B20) disimpan selama tiga tahun. Biodiesel diberi sebelum dan setelah dilakukan *aging* dengan suhu 43°C untuk mempercepat oksidasi. Leung, D. Y. C., dkk, (2006) menyatakan tinggi suhu, bersama dengan paparan udara, sangat berpengaruh dalam meningkatkan laju degradasi yang terjadi pada biodiesel.

Biodiesel direkomendasikan disimpan tidak lebih dari 3 (tiga) bulan dari awal masa penyimpanan, kecuali di dalam tangki yang ruang uapnya bebas oksigen (misalnya dengan nitrogen blanket), atau biodieselnnya sudah dibubuhi dengan antioksidan, dan pada tangki terpasang filter udara sehingga ketika biodiesel dikeluarkan dari tangki, udara yang masuk ke dalam ruang uap tangki bebas dari mikroba. Apabila biodiesel disimpan lebih dari 3 (tiga) bulan, maka parameter yang perlu menjadi perhatian antara lain angka asam, titik kabut dan stabilitas oksidasi.

Penyimpanan biodiesel disarankan tidak dilakukan di dalam tangki bawah tanah, kecuali temperatur tangki bawah tanah tersebut dapat dijamin tidak pernah lebih rendah dari titik kabut dari biodiesel, dan tangki bebas rembesan air yang bisa masuk. Hal-hal berikut ini harus diperhatikan dalam penyimpanan Biodiesel, yaitu:

- Biodiesel sebaiknya disimpan pada suhu tidak lebih rendah dari titik kabutnya.
- Penyimpanan biodiesel maupun pencampurannya dengan minyak solar disarankan tidak dilakukan di lokasi-lokasi yang suhunya bisa lebih rendah dari 20°C.

Ada beberapa parameter yang bisa mempengaruhi kualitas dari biodiesel yang dihasilkan dari proses transesterifikasi. Parameter tersebut dapat membuat mutu dan nilai jual dari biodiesel tersebut dapat menjadi lebih tinggi ataupun menjadi lebih rendah. Beberapa parameter kualitas yang menentukan mutu biodiesel adalah

kandungan *Free Fatty Acid* (FFA), *Moisture & Impurities* (M&I), *Iodine Value* (IV), *Peroxide Value* (PV), dan *Colour* dari suatu biodiesel tersebut.

Stabilitas biodiesel dipengaruhi oleh interaksi dengan oksigen atmosferik, cahaya, suhu, kondisi penyimpanan, dan faktor-faktor yang menyebabkan pembentukan sedimen (Dodos dkk, 2017). Biodiesel yang dihasilkan dari minyak nabati dan bahan baku lainnya memiliki stabilitas yang lebih rendah dibandingkan dengan diesel berbasis minyak bumi karena kandungan asam lemak tak jenuh, seperti asam linoleat dan linolenat, pada profil asam lemak dari bahan baku induk yang banyak terdapat di dalam tumbuh-tumbuhan. Stabilitas biodiesel tergantung pada komposisi asam lemak yang berbeda. Sebagian besar minyak nabati yang mengandung lemak mengandung asam lemak tak jenuh yang bersifat metilena-terganggu daripada terkonjugasi. Sifat struktural ini sangat penting untuk dapat memahami stabilitas. ketidakstabilan biodiesel dapat dibagi menjadi tiga aspek, yaitu, *oxidative*, *thermal*, dan *storage stability*.

Antioksidan primer berperan untuk mencegah pembentukan radikal bebas baru dengan memutus reaksi berantai dan mengubahnya menjadi produk yang lebih stabil dan kurang berdampak negatif, Antioksidan primer dapat diproduksi oleh tubuh kita sendiri, hanya sayang dengan adanya pertambahan usia, produksi dan kualitas antioksidan yang diproduksi di tubuh akan berkurang secara bertahap. *Tersier Butil Hidroksi Quinolin* (TBHQ) merupakan salah satu bahan kimia yang mempunyai fungsi sebagai anti oksidan. Biasanya TBHQ mempunyai ciri-ciri berwarna putih kristal abu-abu, sangat ringan dan berbau khusus, larut dalam etanol, asam asetat, *ethyl ester*, isopropil alkohol, eter, minyak sayur, dan dapat berubah menjadi merah muda jika terkontaminasi dengan alkali (Caleja dkk, 2017). TBHQ ini berasal dari bahan kimia sintesis dan bukan merupakan anti oksidan alami. Zat ini digunakan sebagai agen antioksidasi minyak dan lemak, sehingga dapat memperpanjang masa simpan makanan olahan. TBHQ juga ditemukan dalam pestisida, kosmetik dan parfum karena bisa mengurangi penguapan. Resiko dan efek samping produk *preservative* ini jauh lebih besar

dibandingkan dengan keuntungan penggunaannya sebagai bahan *persevative* yang tidak aman.

2. METODOLOGI PENELITIAN

2.1. Bahan

Biodiesel (B100) yang didapatkan dari industri olekimia di Jawa Barat Indonesia. Campuran biodiesel (B20) yang berasal dari SPBU Pertamina. Alkohol 95%, KOH 0,1 N, indikator fenolftalein, *aquadest*, *Tert-Butylhydroquinone* (TBHQ), kalium iodida, asam asetat glasial, kloroform, natrium thiosulfat pentahidrat dan indikator amilum 1%.

2.2. Prosedur Penelitian

Analisa yang dilakukan yaitu warna, angka asam, dan bilangan peroksida. Sebelum dilakukan penyimpanan biodiesel dilakukan penambahan antioksidan dan tanpa penambahan antioksidan. Antioksidan yang digunakan yaitu Tert-Butilhidrokuinon (TBHQ) yang bertujuan untuk menghambat proses oksidasi. Biodiesel disimpan selama 60 hari dan disimpan dalam tangki gelas kaca yang bertujuan untuk mempermudah mengamati warna biodiesel apabila terjadi perubahan. Biodiesel disimpan pada dua kondisi yaitu ruang terbuka dan tertutup. Dilakukan pengujian warna, angka asam dan bilangan peroksida setiap 15 hari.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

3.1. Pengaruh Kondisi Penyimpanan Biodiesel terhadap Warna

Warna merupakan salah satu faktor yang menunjukkan perubahan mutu biodiesel. Pada awal penyimpanan biodiesel B100 bewarna kuning terang dan B20 bewarna orange jingga. Biodiesel disimpan ditempat terbuka (*Indoor*) dan tertutup (*Outdoor*) dan diberi perlakuan dengan penambahan antioksidan dan tanpa penambahan antioksidan. Tujuan dari penelitian ini ingin melihat perubahan warna yang terjadi selama penyimpanan dan faktor yang mempengaruhi perubahan warna pada biodiesel. Pengecekan warna menggunakan alat kolorimeter. Cara kerjanya dengan cara memasukkan sampel, lalu memakai air demin dan alat akan mengecek warna sampel dengan bilai di papan panelnya.

Hasil dari pengujian warna biodiesel yang dilakukan menggunakan kolorimeter tidak memiliki satuan. Hasil yang ditunjukkan dari kolorimeter merupakan hasil absorbansi suatu materi terhadap cahaya yang dilewatkan dar materi tersebut. Nilai yang tertera pada hasil analisa tersebut merupakan hasil analisa warna larutan sampel dibandingkan dengan salah satu warna dari larutan standar yang didalam penelitian ini adalah warna sampel awal biodiesel yang diteliti. Penyebab terjadinya kenaikan atau penurunan dari nilai absorbansi pada beberapa variasi biodiesel karena terjadinya kenaikan atau penurunan konsentrasi larutan biodiesel yang membuat warna dari biodiesel tersebut semakin pudar atau semakin pekat.

Alat Ini menentukan warna berdasarkan komponen merah, biru, dan hijau dari cahaya yang diserap oleh objek atau sampel. Ketika cahaya melewati sebuah benda, maka sebagian dari cahaya diserap, dan akibatnya, terjadi penurunan dalam berapa banyak cahaya yang dipantulkan oleh mediumnya. Pada posisi paling dasar, kolorimeter bekerja dengan melewati panjang gelombang cahaya tertentu melalui larutan, dan kemudian mengukur cahaya yang datang melalui di sisi lain. Kolorimetri akan berubah sehingga pengguna dapat menganalisis konsentrasi zat tertentu dalam medium tersebut. Kolorimetri menggunakan prinsip Lambert-Beer. Hukum Lambert-Beer adalah rumus yang mendeskripsikan melemahnya intensitas pencahayaan saat melalui suatu medium dengan substansi yang dapat melakukan absorpsi. Intensitas ini bergantung pada konsentrasi substansi yang menyerap cahaya dan ketebalan lapisan. Hukum Beer-Lambert merupakan dasar fotometri modern sebagai metode analisis. Tipe kolorimetri yang digunakan adalah tipe digital. Kolorimetri adalah suatu teknik pengukuran yang berdasarkan diabsorbsinya cahaya oleh zat berwarna baik warna yang berasal dari zat itu sendiri maupun warna yang terbentuk akibat reaksi dengan zat lain (Khopkar 2007).

Tabel 1. Hasil Uji Warna Sampel (t=0 hari)

Sampel	Hasil
B20	1,5
B100	0,5

Pada sampel pertama B100 dan B20 memiliki panjang gelombang 1,5 dan 0,5 ditunjukkan pada Tabel 1. Analisa warna dilakukan per 15 hari selama dua bulan dan dilihat perubahan yang terjadi pada biodiesel yang diletakkan di ruang *indoor* ataupun *outdoor* dan biodiesel yang dilakukan penambahan antioksidan maupun tanpa penambahan antioksidan.

Tabel 2. Hasil Uji Perubahan Warna dalam Fungsi Waktu

Biodiesel	Kondisi Penyimpanan	T = 15	T = 30	T = 45	T = 60
B20	Indoor	1,5	1,5	1,5	1,5
	Outdoor	1,5	1,5	1,5	1,5
	+AA (Indoor)	1,5	1,5	1,5	1,5
	+AA (Outdoor)	2,0	2,5	2,5	2,5
B100	Indoor	0,5	0,5	0,5	0,5
	Outdoor	0,5	0	0	0
	+AA (Indoor)	0,5	0,5	0,5	0,5
	+AA (Outdoor)	0,5	0,5	0,5	0,5

Dalam kolorimetri visual, cahaya putih alamiah ataupun buatan umumnya digunakan sebagai sumber cahaya, dan penetapan biasanya dilakukan dengan suatu instrument sederhana yang disebut kolorimeter atau pembanding (komparator) warna. Bagian terkecil spektrum elektromagnetik yang dapat dideteksi oleh mata manusia (kira-kira 400-700 nm) disebut spektrum tampak dan spektroskopi yang dilakukan pada panjang gelombang ini dinamakan spektroskopi tampak atau kolorimetri (Cairns, 2004). Prinsip dasar dari metode kolorimetri visual adalah tercapainya kesamaan warna bila jumlah molekul penyerap yang dilewati sinar pada ke dua sisi larutan persis sama. Metode kolorimetri mempunyai beberapa keuntungan antara lain sensitivitasnya tinggi, jumlah sampel yang dibutuhkan sedikit, pereaksi yang digunakan mudah didapat dan spesifik (Sulistiyowaty dkk, 2010). Metode kolorimetri juga memiliki kelemahan karena pengukuran untuk menentukan kesamaan warna antara larutan cuplikan dengan larutan standar dilakukan secara visual.

Pengukuran dengan metode ini kurang akurat karena hasilnya sangat ditentukan oleh

subyektivitas dari pengamat dan nilai yang dihasilkan belum memiliki satuan *absolute* (Krey, 1958). Pada Tabel 2. hasil yang mempunyai nilai yang mengalami perubahan mengindikasikan bahwa biodiesel mendapat pengaruh dari luar lebih banyak dan membuat perubahan dari segi warna. Dapat lihat bahwa biodiesel B20 dan B100 yang diletakkan pada ruangan *indoor* tidak mengalami perubahan warna karena memiliki tingkat oksidasi yang rendah dan penggunaan antioksidan pada ruangan *indoor* tidak mempengaruhi perubahan warna biodiesel.

Biodiesel B20 yang disimpan pada ruangan *outdoor* tanpa penambahan antioksidan mengalami perubahan warna menjadi *orange* pekat. Sedangkan Biodiesel B100 mengalami perubahan warna kuning keruh. Sedangkan Biodiesel B20 yang disimpan diruangan *outdoor* dengan penambahan antioksidan terjadi perubahan warna menjadi merah tua pekat. Biodiesel B100 yang disimpan diruangan *outdoor* dengan penambahan antioksidan terjadi perubahan warna menjadi jingga. Dapat dilihat bahwa penambahan antioksidan di ruangan terbuka berpengaruh terhadap perubahan warna yang signifikan hal ini disebabkan karena antioksidan bekerja pada temperatur tinggi selama penyimpanan. Kondisi penyimpanan pada temperatur diatas temperatur ambien dan terkena cahaya matahari lebih mempercepat terjadinya degradasi menyebabkan terjadinya penurunan kualitas biodiesel.

Peranan antioksidan pada biodiesel yang disimpan di ruangan terbuka menghambat terjadinya degradasi pada biodiesel sehingga kenaikan angka asam dan angka peroksida tidak terlalu tinggi. Penyimpanan biodiesel pada temperatur suhu kamar (*Indoor*) lebih menguntungkan karena perubahan sifat fisik biodiesel tidak terlalu meningkat tajam. Periode waktu penyimpanan biodiesel akan mempengaruhi karakteristik fisika kimia dari biodiesel. Semakin lama biodiesel disimpan, asam lemak bebas yang tersisa dalam biodiesel akan terurai kembali akibat teroksidasi. Naiknya kandungan asam lemak bebas menyebabkan biodiesel akan semakin kental. Semakin kental biodiesel tersebut akan berpengaruh terhadap kualitas dan kinerjanya pada mesin kendaraan atau peralatan yang memakai biodiesel tersebut.

Ini membuat biodiesel harus disimpan di tempat yang khusus.

3.2. Pengaruh Kondisi Penyimpanan Terhadap Angka Asam

Analisa angka asam penting dilakukan pada biodiesel yang dilakukan penyimpanan dalam waktu yang cukup lama. Bilangan asam biodiesel pada penyimpanan hari pertama memiliki nilai rendah, tetapi masih ada kemungkinan terbentuknya asam-asam rantai pendek disebabkan adanya proses oksidasi selama penyimpanan berlangsung. Kenaikan bilangan asam yang tinggi dapat diperlambat dengan menggunakan zat aditif (antioksidan). Antioksidan berfungsi untuk mempertahankan kestabilan oksidasi dalam rangka mencegah pembentukan peroksida maupun senyawa hasil dekomposisi peroksida seperti asam rantai pendek, aldehida.

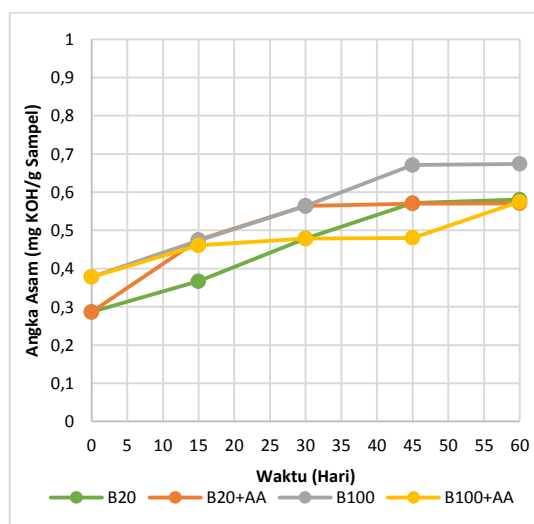
Pada temperatur penyimpanan berpengaruh terhadap kestabilan oksidasi yaitu pada reaksi oksidasi dari ester asam lemak, terutama pada asam lemak dengan rantai tak jenuh. Kenaikan temperatur mengakibatkan kenaikan laju reaksi oksidasi. Laju reaksi oksidasi ditentukan oleh konstanta reaksi yang makin tinggi apabila temperatur naik (Lapuerta et al, 2012). Pada penelitian ini biodiesel disimpan pada tangki kaca yang disimpan dengan dua kondisi yaitu pada ruangan *indoor* dan *outdoor* yang bertujuan untuk melihat perubahan angka asam dari awal mula penyimpanan selama dua bulan.

Temperatur lingkungan (*ambient*) mempengaruhi kestabilan penyimpanan biodiesel. Perubahan cuaca pada biodiesel yang disimpan di ruangan *outdoor* menentukan apakah biodiesel terpengaruhi oleh faktor luar sehingga biodiesel terkontaminasi selama penyimpanan berlangsung. Tingginya suhu dan paparan udara dapat meningkatkan laju degradasi pada biodiesel. Kondisi cuaca yang berubah-ubah pada ruangan *outdoor* mengakibatkan penurunan kualitas biodiesel dari berbagai faktor. Pada kondisi cuaca disiang hari cahaya merupakan salah satu faktor yang meningkatkan laju oksidasi dan membuat biodiesel menjadi tengik pada penyimpanan dalam jangka waktu yang lama, sedangkan pada kondisi cuaca yang berembun pada pagi hari terjadinya perubahan pada suhu sekitar tangki biodiesel yang lembab sehingga dapat diamati

bahwa disekitar tangki terdapat kadar air yang dapat meningkatkan degradasi biodiesel.

Biodiesel lebih mudah mengalami biodegradasi oksidatif dibandingkan minyak solar. Hal ini dikarenakan tingginya kandungan senyawa poli ester tak jenuh yang mengandung ikatan rangkap sehingga rentan terhadap oksidasi. Biodiesel yang terdegradasi akan menyebabkan kualitas daei biodiesel akan semakin menurun. Hal ini dapat dilihat dengan terjadinya kenaikan angka asam, kenaikan angka penyabunan, penurunan bilangan iodine, kenaikan bilangan peroksida, penurunan kadar ester selama proses penyimpanan.

Dari Gambar 1. ditunjukkan bahwa analisa angka asam untuk variasi biodiesel yang diletakkan di dalam ruangan (*indoor*).

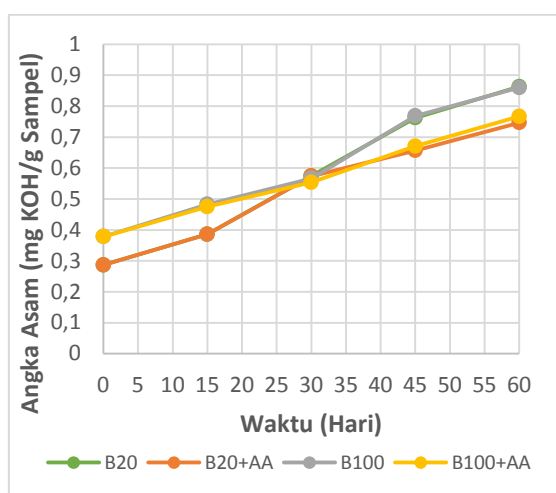


Gambar 1. Analisa Angka Asam (*Indoor*)

Dari grafik diatas dapat dilihat perubahan angka asam B20 dan B100 pada beberapa variasi waktu. Angka asam biodiesel pada $t=0$ memiliki bilangan asam yang rendah yaitu 0,2864 mg KOH/ g sampel untuk B20 dan 0,3784 mg KOH/g sampel untuk B100. Semakin lama waktu penyimpanan maka angka asam biodiesel yang simpan semakin bertambah kenaikan angka asam disebabkan oleh komposisi kimia dari biodiesel dapat terjadi *local chemistry reaction*.

Biodiesel tanpa penambahan antioksidan pada ruangan *indoor* mempunyai bilangan asam yang cukup tinggi selama penyimpanan pada hari ke 60 adalah 0,5806 mg KOH/g sampel untuk B20 dan 0,6741 mg KOH/g sampel untuk B100. Sedangkan bilangan asam pada biodiesel yang

ditambahkan antioksidan adalah 0,5708 mg KOH/g sampel untuk B20 dan 0,5748 mg KOH/g sampel untuk B100 ditunjukkan pada grafik diatas. Pada tempat tertutup, biodiesel disimpan tanpa pengaruh cahaya matahari dan cahaya dapat mempercepat proses oksidasi yang akan menyebabkan degradasi pada senyawa metil ester. Dapat dilihat dari perbedaan grafik untuk biodiesel yang disimpan di tempat tertutup dan diberi perlakuan beda (dengan penambahan antioksidan dan tanpa penambahan antioksidan). Gambar 2. menunjukkan analisa angka asam untuk variasi biodiesel yang diletakkan di luar ruangan (*outdoor*).



Gambar 2. Analisa Angka Asam (*Outdoor*)

Biodiesel yang ditambahkan antioksidan mengalami kenaikan angka asam yang cukup lambat dibandingkan dengan biodiesel yang tidak diberikan antioksidan. Dikarenakan proses dekomposisi peroksida dari hasil oksidasi berlangsung tanpa hambatan sehingga menghasilkan bilangan asam yang lebih tinggi pada penyimpanan yang lama. Antioksidan sangat efektif dalam menghambat oksidasi terhadap minyak yang mempunyai asam lemak tidak jenuh yang tinggi, kenaikan angka asam yang sangat cepat yaitu pada biodiesel yang diletakkan pada ruangan *outdoor*. Bilangan asam di tempat *outdoor* pada hari ke 60 untuk B20+AA adalah 0,7464 mg KOH/g sampel, dan B100+AA adalah 0,7665 mg KOH/g sampel ditunjukkan pada grafik diatas. Dapat dilihat bahwa kenaikan angka asam yang terjadi kepada biodiesel yang tidak menggunakan antioksidan lebih tinggi

dibandingkan dengan biodiesel yang menggunakannya.

Antioksidan dapat menghambat oksidasi disebabkan karena adanya gugus alkil pada posisi orto, meta, atau para yang dapat meningkatkan densitas elektron pada gugus hidroksil melalui efek induktif, sehingga akan menurunkan energi ikatan O-H, dan atom H akan mudah dilepaskan untuk didonorkan pada radikal lipid. Radikal lipid yang mendapat donor atom H tidak akan bereaksi dengan oksigen karena sudah stabil sehingga dapat mencegah terbentuknya peroksida. Biodiesel yang disimpan di tempat terbuka (*Outdoor*) memiliki angka asam yang lebih tinggi daripada biodiesel yang disimpan di tempat tertutup, dikarenakan keberadaan oksigen dan cahaya (Silviana dkk., 2015). Kandungan asam yang besar pada minyak bahan bakar akan berakibat buruk pada kinerja mesin pembakar.

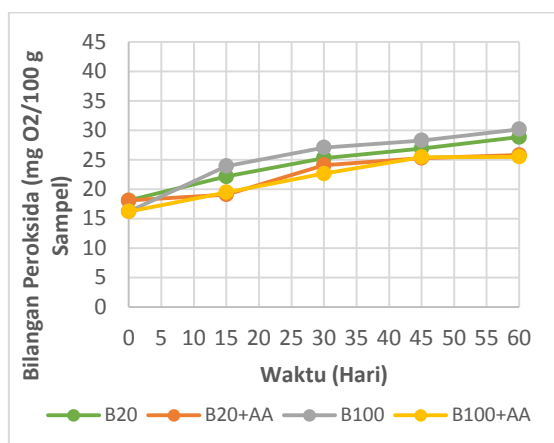
Dilihat dari grafik angka asam terdapat perbedaan signifikan pada biodiesel yang diberi penambahan antioksidan dan tanpa penambahan antioksidan. Kenaikan angka asam yang begitu cepat selama proses penyimpanan biodiesel terletak pada biodiesel yang disimpan ditempat *outdoor* tanpa penambahan antioksidan yaitu sebesar 0,8626 mg/ KOH g sampel untuk B20. dan 0,8599 mg/ KOH g sampel untuk B100 ditunjukkan pada grafik diatas. pada hari ke 60. Pengaruh penambahan antioksidan dalam menghambat kenaikan bilangan asam, berawal dari penghambatan pembentukan peroksida melalui donor atom H sehingga radikal lipid yang terbentuk menjadi lebih stabil. Angka asam biodiesel maksimal 0,5 mg/KOH g sampel menurut standar mutu biodiesel Indonesia (SNI Biodiesel 7182-2015). Kerusakan minyak dapat disebabkan oleh proses oksidasi. Oksidasi dipercepat dengan adanya sinar matahari karena itulah biodiesel yang di simpan di ruangan *outdoor* memiliki bilangan asam yang lebih tinggi.

3.3. Pengaruh Penyimpanan Kondisi Terhadap Angka Peroksida

Bilangan peroksida dapat digunakan sebagai indikator kerusakan oksidatif yang terjadi pada biodiesel. Bilangan peroksida merupakan salah satu parameter yang dapat menentukan penurunan kualitas biodiesel selama penyimpanan

dikarenakan terjadinya peningkatan oksidasi. Kenaikan bilangan peroksida menunjukkan kualitas atau mutu dari biodiesel yang disimpan di tangki penyimpanan mengalami penurunan karena faktor internal atau eksternal yang mempengaruhi biodiesel yang mempengaruhi kinerja mesin.

Pada dasarnya, pengukuran angka peroksida adalah mengukur kadar peroksida dan hidroperoksida yang terbentuk pada tahap awal reaksi oksidasi. Senyawa ini menandakan terjadinya degradasi terhadap biodiesel. Pada awal penyimpanan bilangan peroksida pada biodiesel sebesar 18,0857 mg O₂/100 g sampel untuk B20 dan 16,1956 mg O₂/100 g sampel untuk B100 ditunjukkan pada grafik diatas. Pada penyimpanan terjadi proses degradasi biodiesel. Hal ini dapat dilihat terjadinya kenaikan angka peroksida selama penyimpanan. Gambar 3. menunjukkan analisa angka asam untuk variasi biodiesel yang diletakkan didalam ruangan (*indoor*).

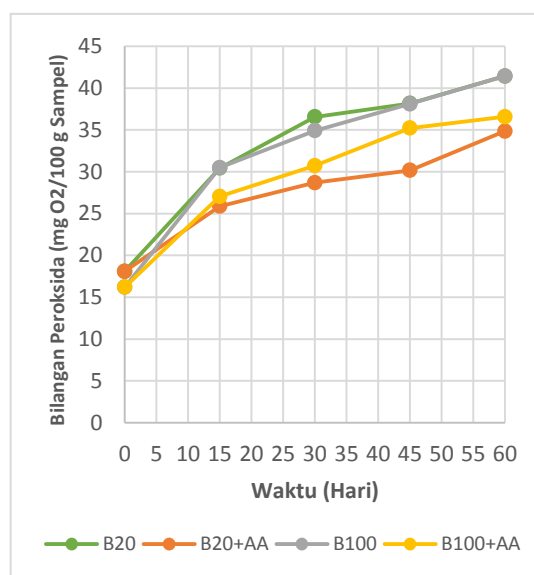


Gambar 3. Analisa Bilangan Peroksida (*Indoor*)

Semakin lama penyimpanan biodiesel makan semakin meningkatka bilangan peroksida. Semakin tinggi bilangan peroksida, menunjukkan bahwa biodiesel atau bahan yang mengandung minyak dan lemak memiliki ketahanan oksidatif yang semakin rendah, dan akan menyebabkan ketengikan maupun kenaikan bilangan asam. Bilangan peroksida pada tempat tertutup tanpa penambahan antioksidan sebesar 28,7461 mg O₂/100 g sampel untuk B20 dan 30,1599 mg O₂/100 g sampel untuk B100 pada hari ke 60 ditunjukkan pada grafik diatas. Pada tempat tertutup tingkat biodiesel teroksidasi rendah dari pada biodiesel yang disimpan di tempat terbuka.

Salah satu parameter pengukuran mutu biodiesel adalah bilangan peroksida.

Biodiesel yang ditambahkan antioksidan pada tempat tertutup memiliki bilangan peroksida lebih kecil daripada biodiesel tanpa penambahan antioksidan yaitu sebesar 25,7952 mg O₂/100 g sampel untuk B20 dan 25,4986 mg O₂/100 g sampel untuk B100 ditunjukkan pada grafik diatas. pada hari ke 60. Gambar 4. menunjukkan analisa angka asam untuk variasi biodiesel yang diletakkan di luar ruangan (*outdoor*).



Gambar 4. Analisa Angka Peroksida (*Outdoor*)

Biodiesel yang disimpan di tempat terbuka, mempunyai bilangan peroksida yang lebih tinggi dibandingkan biodiesel yang disimpan di tempat tertutup. Bilangan peroksida pada tempat terbuka tanpa penambahan antioksidan memiliki nilai sebesar 41,4224 mg O₂/100 g sampel untuk B20 dan 41,8130 mg O₂/100 g sampel untuk B100 ditunjukkan pada grafik diatas. Paparan cahaya, oksigen dan suhu tinggi merupakan beberapa faktor yang mempengaruhi oksidasi. Biodiesel yang mempunyai angka peroksida yang tinggi disebabkan karna biodiesel banyak teroksidasi dengan udara luar. Selain itu, biodiesel yang terkena paparan cahaya matahari yang terlalu lama akan menyebabkan biodiesel tersebut menjadi berbau tengik. Dapat dilihat pada Gambar 4. diatas pada awal penyimpanan ke t=15 hari terjadi peningkatan bilangan peroksida yang tajam. Hal tersebut menunjukkan bahwa pada

penyimpanan awal ke $t = 15$ hari, proses oksidasi berlangsung pada tahap propagasi, dimana pembentukan peroksida berlangsung cepat.

Peningkatan bilangan peroksida yang ditambahkan antioksidan berlangsung lambat daripada biodiesel tanpa penambahan antioksidan. Penambahan antioksidan TBHQ pada biodiesel mampu menekan peningkatan bilangan peroksida karena antioksidan TBHQ memiliki 2 gugus hidroksil yang dapat disumbangkan kepada radikal bebas, sehingga dapat dikatakan antioksidan TBHQ memberikan efektifitas yang baik. Disisi lain, biodiesel tanpa penambahan antioksidan mengalami kenaikan bilangan peroksida yang cukup tinggi dibandingkan biodiesel dengan penambahan antioksidan dikarenakan proses oksidasi pada biodiesel tanpa penambahan antioksidan berlangsung cepat tanpa hambatan, yaitu mulai terbentuknya radikal lipid akibat reaksi antara lipid dengan oksigen pada ikatan rangkapnya secara terus-menerus. Radikal lipid inilah yang membentuk radikal peroksida bila bereaksi dengan oksigen (Roliadi dkk., 2007).

Pada biodiesel yang disimpan ditempat terbuka dengan penambahan antioksidan memiliki bilangan peroksida yang setinggi pada biodiesel yang disimpan tanpa penambahan antioksidan. Pada B20+AA dan B100+AA pada $t = 15$ hari ke $t = 30$ hari peningkatan bilangan peroksida tidak setajam dengan biodiesel awal penyimpanan $t = 0$ ke $t = 15$ hari. Hal ini dikarenakan peroksida yang terbentuk pada proses propagasi sudah mulai diubah menjadi dekomposisi peroksida, dimana peroksida akan mulai diubah menjadi berbagai macam produk seperti asam berantai pendek, aldehida, keton dan radikal bebas, hal ini juga ditunjukkan dengan kajian yang dibuat Roliadi dkk., (2007). Dari penelitian ini dapat dilihat bahwa kenaikan angka peroksida dapat menyebabkan kenaikan pada angka asam sehingga angka peroksida berbanding lurus dengan angka asam.

4. KESIMPULAN

1. Hasil analisa visual yang dilakukan pada sampel lebih dapat menunjukkan adanya perubahan warna pada biodiesel yang terjadi dibandingkan dengan analisa menggunakan kolorimeter karena analisa kolorimeter hanya menunjukkan terjadinya sedikit perubahan

pada warna sampel biodiesel pada dua macam sampel yang diteliti.

2. Penambahan antioksidan di ruangan terbuka berpengaruh terhadap perubahan warna menjadi lebih pekat, hal ini disebabkan antioksidan bekerja pada suhu tinggi selama penyimpanan. memiliki tingkat oksidasi yang rendah dan berada pada suhu ruangan.
3. Perubahan warna biodiesel pada ruangan *outdoor* mengindikasikan biodiesel dipengaruhi oleh tingkat oksidasi yang tinggi dikarenakan banyak udara disekitar tangki, sedangkan biodiesel yang di simpan pada ruangan *indoor* tidak mengalami perubahan warna dikarenakan tingkat oksidasi pada ruangan *indoor* yang rendah dan tidak dipengaruhi paparan cahaya matahari. Tingkat oksidasi yang rendah ini membuat angka asam dan bilangan peroksida mengalam kenaikan yang tidak terlalu tinggi seperti di ruangan *outdoor*.

DAFTAR PUSTAKA

- Andarwulan, N., dan Koswara, S. 1992. *Kimia Vitamin*. Jakarta: Rajawali Press.
- Anggraini, A. 2007. Pengaruh Jenis Dan Konsentrasi Antioksidan Terhadap Ketahanan Oksidasi Biodiesel Dari Jarak Pagar (*Jatropha Curcas*, L.).
- Arita, Susila and Komariah, Leily Nurul and Prianda, Baikuni Eris and Hadiyah, Fitri (2010) *Evaluation of Color Stability in Palm Oil Catalytic Hydrogenation*. Proceedings Sriwijaya International Seminar on Energy Science and Technology. ISSN 978-979-18845-2-5
- Basset, J, Denney, R. C, Jefrey, G.H dan Mendham, J. 1994. *Kimia Analisa Kuantitatif Anorganik*. Jakarta: Kedokteran EGC.
- Budavari, S. 2001. *The Merck Index: An Encyclopedia of Chemical, Drugs, and Biologicals, Thirteenth Edition*. USA: Merck & Co. Inc.,
- Caleja, C., Barros, L., Antonio, A. L., Oliveira, M. B. P. P., dan Ferreira, I. C. F. R. 2017. A Comparative Study between Natural and Synthetic Antioxidants: Evaluation of their Performance after Incorporation into

- Biscuits. *Food Chemistry*. Vol. 105(3): 908-916.
- Christensen, E., dan McCormick, R. L. 2014. Long-Term Storage Stability of Biodiesel and Biodiesel Blends. *Fuel Processing Technology*. Vol. 128(2014): 339-348.
- Dodos, G. S., Tsesmeli, C. E., dan Zannikos, F. 2017. Evaluation of the Antimicrobial Activity of Synthetic and Natural Phenolic Type Antioxidants in Biodiesel Fuel. *Fuel*. Vol. 209(2017): 150-161.
- Firdaus, M. Luthfi dkk. 2013. *Determination of Chromium and Iron Using Digital Image-based Colorimetry*. Hal 298-304.
- Formo, M. W. 1954. Ester Reactions of Fatty Materials. *The Journal of the American Oil Chemists' Society*. Vol. 31(11) : 548-599.
- Fotouo-M, H., DuToit, E. S., dan Robbertse, P. J. 2016. Effect of Storage Conditions on Moringa oleifera Lam. Seed oil: Biodiesel Feedstock Quality. *Industrial Crops and Products*. Vol. 84(2016): 80-86.
- Harjadi, W. 1990. *Ilmu Kimia Analitik Dasar*. Jakarta: Penerbit Gramedia.
- Harvey, David. 2000. *Modern Analytical Chemistry*. The McGraw-Hill, Inc: USA.
- Indra, F. 2008. *Stainless Steel*. Institut Pertanian Bogor: Fakultas Teknologi Pertanian.
- Jain, S., dan Sharma, M. P. 2011. Thermal Stability of Biodiesel and its Blends: A Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Vol. 15(2011): 438-448.
- Karavalakis, G., Hilari, D., Givalou, L., Karonis, D., dan Stournas S. 2011. Storage Stability and Ageing Effect of Biodiesel Blends Treated with Different Antioxidants. *Energy*. Vol. 36(2011): 369-374.
- Khopkar, S. M. 1990. *Konsep Dasar Kimia Analitik*. Jakarta: UI Press.
- Lapuerta, M., Oliva, F., Agudelo, J.R. and Boehman, A.L., 2012. Effect of fuel on the soot nanostructure and consequences on loading and regeneration of diesel particulate filters. *Combustion and Flame*, 159(2), pp.844-853.
- Laila, L., dan Oktavia, L. 2017. Kaji Eksperimen Angka Asam dan Viskositas Biodiesel Berbahan Baku Minyak Kelapa Sawit dari PT. Smart Tbk. *Jurnal Teknologi Proses dan Inovasi Industri*. Vol. 2(1): 27-31.
- Leung, D. Y. C., Koo, B. C. P., dan Guo, Y. 2006. Degradation of Biodiesel under Different Storage Conditions. *Bioresource Technology*. Vol. 97(2006): 250-256.
- Luo, J., Pan, H., dan Kinzel, E. C. 2014. Additive Manufacturing of Glass. *Journal of Manufacturing Science and Engineering*. Vol. 136(6): 1-6.
- Panggabean, A.G. 2009. *Penentuan Bilangan Iodin Dalam Crude Palm Stearin dan Refined Bleached Deodorized Palm Stearing*. Kimia Analis. FMIPA-Universitas Sumatera Utara. Medan (Karya Ilmian Program Studi D-III).
- Silalahi, R. L. R., Sari, D. P., dan Dewi, I. A. 2017. Pengujian Free Fatty Acid (FFA) dan Colour untuk Mengendalikan Mutu Minyak Goreng Produksi PT.XYZ. *Industria: Jurnal Teknologi dan Manajemen Agroindustri*. Vol. 6(1): 41-50.
- Suparno. 2006. *Ester dari Asam Lemak*. Medan: USU.
- Underwood, A. L., dan Day, R. A. 2001. *Analisis Kimia Kuantitatif*. Jakarta: Penerbit Erlangga.