
SINTESIS BIODIESEL DENGAN TEKNIK OZONASI: INVESTIGASI PRODUK OZONIDA ETIL-ESTER MINYAK KELAPA DAN MINYAK KEDELAI

Setijo Bismo, Linda, dan Sofia Loren Butarbutar
Departemen Teknik Gas dan Petrokimia, Fakultas Teknik
Universitas Indonesia
Kampus Baru UI, Depok 16424
Telp. (021) 7863156 - Email: bismo@che.ui.edu

Naskah diterima 23 Mei 2005, dinilai 8 Juni 2005, dan disetujui 26 Juli 2005

Abstrak

Biodiesel etil-ester minyak kelapa dan kedelai, seperti juga alkil-ester lainnya, memiliki beberapa kelemahan bila digunakan langsung atau sebagai aditif bahan bakar mesin diesel, seperti viskositas yang tinggi dan sifat penyalaannya yang kurang baik. Tujuan utama dari penelitian ini adalah mencari proses alternatif untuk memperbaiki kekurangan-kekurangan tersebut, yaitu mengkonversi sebagian etil-ester menjadi senyawa ozonida. Reaksi ozonolisis alkil-ester, baik katalitik maupun non-katalitik, menghasilkan senyawa-senyawa ozonida, asam karboksilat, dan senyawa-senyawa hidrokarbon yang lebih pendek rantai karbonnya, seperti aldehida dan keton sehingga dapat meningkatkan karakteristiknya sebagai bahan bakar. Kendala utama dalam konversi tersebut adalah efektifitas dari reaksi ozonasi itu sendiri. Sebagai investigasi awal dari reaksi ozonasi etil-ester minyak kelapa dan kedelai menjadi senyawa ozonida dan senyawa-senyawa lainnya, disajikan hasil-hasil pengujian parameter-parameter utama, seperti viskositas, densitas, bilangan asam, kadar air dan indeks setana. Perubahan sifat-sifat fisika dan kimiawi yang diuji setelah mengalami proses ozonasi adalah: kenaikan viskositas, bilangan asam, dan indeks setana, serta penurunan densitas dan kadar air. Sedangkan perubahan yang dapat diamati langsung adalah perubahan aroma/bau dari etil-ester kedelai dan kelapa setelah mengalami proses ozonasi. Perubahan parameter-parameter yang diuji ini menandakan telah terbentuknya senyawa baru akibat reaksi etil-ester dengan ozon.

Kata Kunci: Minyak Kelapa, Minyak Kedelai, Biodiesel, Metil-ester, Etil-ester, Ozonida, Ozonolisis

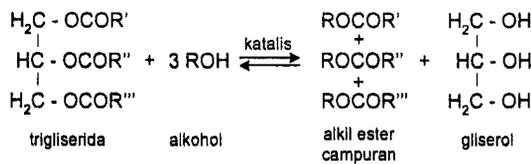
Abstract

Similarly with other alkyl-ester biodiesels, coconut oil and soybean oil ethyl-ester (COEE and SOEE) still retain some disadvantages to apply directly or used as diesel fuel additives, such as high viscosity and low ignition performance. The main objective of the research is to introduce an alternative process to improve such drawbacks, that is to convert a small portion of ethyl-ester to ozonide compounds. The ozonolysis of ethyl-esters, whether catalytic or non-catalytic processes, generally yields ozonides, carboxylic acids, and hydrocarbons with shorter carbon chain, e.g. aldehyde and ketone to improve their fuel characteristics. The main problem of such ozonolysis is the effectiveness of the ozonation process itself. Such a preliminary investigation of COEE and SOEE ozonation process to ozonides or other compounds, the presented results are the examination of main parameters such as, viscosity, density, total acid number, water content, and cetane index. The changes in the ethyl esters' physical and chemical properties were found to be: an increased in their viscosity, total acid number, and cetane index, and also a decreased in their density and water content. The visible change after ozonation process was the odor of the esters. These parameters changes was an indicator that new substances have been produced from the ozonation of ethyl esters.

Keywords: Coconut Oil, Soyabean Oil, Biodiesel, Methyl Ester, Ethyl Ester, Ozonide, Ozonolysis

1. Pendahuluan

Dewasa ini bahan bakar minyak masih digunakan oleh sebagian besar masyarakat. Namun, pemakaian BBM ini menyebabkan dampak buruk bagi lingkungan berupa pencemaran udara oleh emisi gas buang yang mengandung CO, SOx, NOx, hidrokarbon dan partikulat yang berbahaya bagi kesehatan manusia. Selain itu, sebagai sumber daya tak terbarukan suatu saat nanti minyak bumi ini akan habis. Oleh sebab itu, perlu dikembangkan bahan bakar alternatif yang lebih ramah lingkungan dan berasal dari sumber daya yang terbarukan, salah satunya adalah biodiesel. Biodiesel diperoleh melalui reaksi transesterifikasi trigliserida (Gambar 1) yang bersumber dari lemak hewan/minyak nabati dengan alkohol dan dibantu oleh suatu katalis menjadi metil/etil-ester (Schuchardt, U., *et al.*, 1998).



Gambar 1. Reaksi Transesterifikasi Minyak Nabati

Bahkan, di berbagai negara Eropa, Amerika Utara, Amerika Latin, Jepang, dan Malaysia, penggunaan biodiesel telah diterapkan secara resmi karena didukung oleh undang-undang ataupun peraturan pemerintah. Produksi biodiesel di negara-negara Eropa Barat sampai tahun 2003 yang lalu telah mencapai 2 juta ton per-tahun, dengan produsen terbesar berada di Jerman (sekitar 1 juta ton), Perancis (440.000 ton), dan Italia (350.000 ton) (Brunskill, 2001, Bockey, 2002).

Sumber minyak nabati dari biodiesel yang terbanyak digunakan di dunia saat ini adalah minyak kanola (*canola oil*, *rapseed oil*) dan minyak bunga matahari yang keduanya sebagian besar tersusun atas asam lemak tak jenuh. Secara teknis, ester-ester (terutama metil) asam lemak tak jenuh tersebut relatif lebih mudah dimurnikan dalam proses produksinya. Namun demikian, kelemahan dari biodiesel jenis ini adalah sifatnya yang rentan terhadap beberapa fenomena yang merugikan mesin, seperti: oksidasi, pembentukan asam dan formasi getah.

Di samping harga produksinya yang masih tinggi, biodiesel dianggap masih memiliki masalah dengan lingkungan karena emisinya mengandung senyawa-senyawa organik yang cukup berbahaya. Masalah-masalah yang timbul

dari sintesis biodiesel tersebut terutama adalah: (a). penggunaan bahan baku metanol atau etanol yang cukup besar, (b). harga konstruksi pabrik biodiesel dianggap masih lebih tinggi dibandingkan dengan nilai bakar dari bahan baku metanol (dan etanol), (c). masalah kewanasan dalam teknologi produksi biodiesel, (d). perolehan (*yield*) produk biodiesel yang belum maksimal (sekitar 70 % atau kurang), (e). biodiesel yang terlalu banyak mengandung metanol (dan etanol), termasuk B20 yang paling banyak digunakan, menghasilkan emisi senyawa-senyawa organik yang cukup berbahaya, seperti: formaldehida, akrolein, benzena dan turunannya sehingga tidak dapat dikategorikan sebagai bahan bakar yang bersih secara lingkungan (Matsumura, *et al.*, 2000; Murakami, *et al.*, 2002; Fitchet, *et al.*, 2003).

Masalah utama dari teknologi produksi biodiesel ozonida yang dianggap lebih unggul dari biodiesel konvensional tersebut adalah efektifitas dari reaksi ozonasi itu sendiri, seperti: kapasitas ozonator dan konsentrasi ozon yang digunakan, katalis ozonolisis, rancangan *diffuser* ozon, dan juga waktu reaksi ozonasi itu sendiri. Kendala-kendala yang ada tersebut sedang diteliti secara sistematis dalam penelitian kami.

Minyak nabati yang digunakan dalam penelitian ini adalah minyak kelapa dan minyak kedelai yang mempunyai perbedaan dalam hal komposisi asam lemak yang terkandung di dalamnya seperti terlihat pada Tabel 1. Minyak kelapa mengandung lebih dari 92% asam lemak jenuh, 5% asam lemak tak jenuh tunggal, dan 3% asam lemak tak jenuh ganda. Sedangkan, minyak kedelai mengandung 62% asam lemak tak jenuh ganda, 23% asam lemak tak jenuh tunggal dan 15% asam lemak jenuh (Knothe, G., *et al.*, 1997).

Tabel 1. Kandungan Asam Lemak dalam Minyak Kelapa Dan Minyak Kedelai

Asam Lemak	Minyak kelapa	Minyak Kedelai
Asam laurat (12:0)	44 - 51 %	
Asam miristat (14:0)	13 - 18,5 %	
Asam palmitat (16:0)	7,5 - 10,5%	2,3 - 11 %
Asam stearat (18:0)	1 - 3 %	2,4 - 6 %
Asam oleat/ omega-9 (18:1)	5 - 8,2 %	22 - 30,8%
Asam linoleat/ omega-6(18:2)	1 - 2,6 %	49 - 53 %
Asam linolenat/ omega-3 (18:3)		2 - 10,5 %

Sumber : Knothe, G., *et al.* (1997).

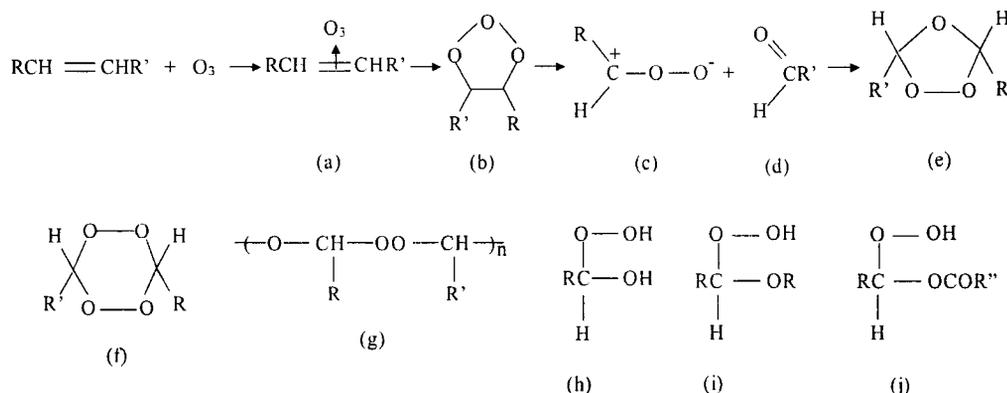
Jika dilihat dari bahan bakunya, saat ini metanol (sebagai bahan baku biodiesel metil-ester) sesungguhnya relatif lebih ekonomis dibandingkan dengan etanol yang digunakan sebagai bahan baku etil-ester. Namun, penggunaan metanol ini mengandung resiko karena sifatnya yang lebih beracun dibandingkan etanol. Di samping itu juga, di masa mendatang sebenarnya etanol lebih menjanjikan, mengingat alkohol jenis ini dapat diproduksi dari berbagai jenis umbi-umbian atau produk karbohidrat lainnya dengan proses fermentasi.

Dari uraian di atas, secara umum penelitian ini bertujuan memperbaiki teknologi proses sintesis biodiesel dengan menggunakan bahan-bahan baku yang lebih aman dan ramah

lingkungan, dapat diproduksi secara lokal dan atau secara sektor kecil, dengan bahan baku yang dapat diperbaharui, dan produk yang memiliki kelayakan ekonomi lebih baik.

2. Fundamental

Dalam penelitian ini, ikatan rangkap dari etil-ester dijenuhkan dengan ozon melalui mekanisme Criegee seperti terlihat pada Gambar 2 (Schuchardt, U., *et al.*, 1998; Knothe, G., *et al.*, 1997). Mekanisme ini melibatkan 1,3-sikloadisi dipolar ozon pada ikatan rangkap melalui senyawa kompleks- (a) untuk membentuk senyawa ozonida yang tak stabil, 1,2,3-trioxolane atau molozonida (b) (Salomon, 1996).



Gambar 2. Mekanisme Ozonasi Ikatan Rangkap

Molozonida ini terpecah menjadi senyawa karbonil (c) dan karbonil oksida atau zwitterion (d). Zwitterion ini dapat bereaksi dalam beberapa cara tergantung jenis pelarut dan struktur olefinnya. Dalam pelarut inert, jika senyawa karbonilnya sangat reaktif (seperti aldehida), zwitterion dapat bereaksi dengan senyawa karbonil membentuk ozonida normal atau 1,2,4-trioxolane yang relatif stabil. Jika senyawa karbonilnya kurang reaktif (misalnya keton), maka zwitterion dapat terdimerisasi menjadi siklik bisperoksida (f) atau terpolimerisasi menjadi peroksida linear (g). Senyawa intermediet (f) dan (g) ini dapat dihindari dengan melakukan reaksi dalam pelarut yang reaktif seperti metanol dan diikuti dengan hidrolisis (Salomon, 1996).

Ozonida adalah senyawa yang tidak stabil dan spesi dengan berat molekul yang rendah dapat meledak. Karenanya, senyawa ozonida ini biasanya direduksi dengan seng (Zn) dan air untuk menghasilkan aldehida dan/atau keton (Fitchett, 2003). Oksidasi ozonida dengan O_2 , H_2O_2 , dan *peracid* menghasilkan keton dan/atau asam karboksilat (Salomon, 1996).

Zwitterion dapat bereaksi dengan pelarut *protic* untuk menghasilkan berbagai macam produk. Reaksi dengan air menghasilkan hidroperoksi alkohol (h) yang dapat terdehidrasi menjadi asam karboksilat atau melepas H_2O_2 dan menghasilkan senyawa karbonil seperti aldehida atau keton. Reaksi zwitterion dengan alkohol menghasilkan hidroperoksi eter (i). Reaksi zwitterion dengan asam karboksilat untuk menghasilkan hidroperoksi ester (j) sangat penting karena dapat dioksidasi menjadi asam karboksilat yang lain (Salomon, 1996; Diaz, *et al.*, 2003).

Perubahan sifat-sifat fisika dan kimia yang merupakan sifat karakteristik dari bahan bakar diamati untuk mengetahui apakah telah terjadi reaksi antara ozon dengan etil-ester tersebut. Ada lima parameter yang diuji, yaitu: viskositas, densitas, bilangan asam, kadar air dan indeks setana.

3. Metodologi

Parameter-parameter utama yang akan diinvestigasi dalam penelitian ini sebenarnya sudah umum diketahui, seperti reaksi transesterifikasi, penentuan viskositas, penentuan bilangan asam, penentuan kadar asam, dan lain-lain. Namun, karena dalam studi ini diperkenalkan suatu teknik ozonasi yang berkaitan erat dengan reaksi transesterifikasi yang dilakukan, maka perubahan ataupun anomali pada parameter-parameter tersebut akan dijadikan tolok ukur sesuai dengan standar yang ada.

Skema rancangan percobaan yang dilakukan dalam penelitian ini dapat dilihat pada Gambar 3. Mula-mula 1,25 g KOH *flake* dilarutkan dalam 48 mL etanol teknis 96%, kemudian larutan ini dimasukkan ke dalam 200 mL minyak goreng yang telah dipanaskan hingga suhu 65°C sambil diaduk. Reaksi transesterifikasi berlangsung selama 120 menit pada suhu 65°C. Setelah itu, campuran reaksi dibiarkan dingin ±30 menit, lalu ditambahkan 5-6 mL cuka dan diaduk terus sampai ±1 jam sehingga terpisah menjadi dua

lapisan. Lapisan bawahnya dibuang, sedangkan lapisan atasnya (etil-ester) dicuci dengan aquadest hangat (50% volume etil-ester) sampai pH etil-ester netral. Lalu etil-ester dikeringkan dengan pemanasan hingga suhu 110°C selama ±30 menit. Etil-ester sebanyak 100 mL dimasukkan dalam erlenmeyer 100 mL dan dialirkan ozon dengan laju alir 75 L/jam dan konsentrasi 0,15% v, sambil disertai dengan pengadukan. Reaksi ozonasi ini berlangsung selama 30 menit, pada variasi suhu 30, 40, 50, dan 60°C.

Penentuan viskositas etil-ester dilakukan berdasarkan metode ASTM D-445 (Cannon Penske), dengan menggunakan viskometer petrotest seri 150 pada suhu 40°C. Penentuan densitas dilakukan dalam skala laboratorium, dengan menggunakan piknometer 10 mL, pada suhu 15°C.

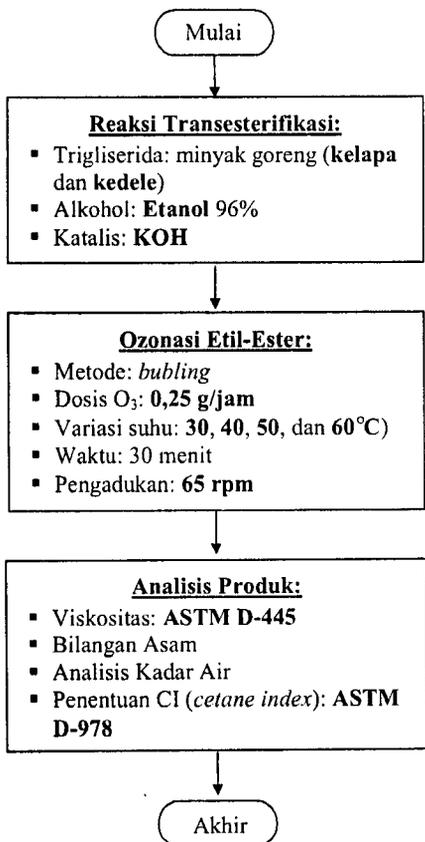
Penentuan bilangan asam dilakukan dengan metode titrasi. Satu gram sampel dilarutkan dalam 10 mL etanol teknis 96% dan dipanaskan hingga mendidih, lalu dititrasi dengan larutan KOH 2% dan indikator PP (phenolphthalein). Akhir titrasi tercapai apabila terbentuk warna merah muda yang tidak hilang selama setengah menit.

Analisis kadar air ini dilakukan dengan metode termogravimetri. Lima gram sampel dimasukkan ke dalam cawan porselin yang telah dikeringkan, lalu dipanaskan dalam oven bersuhu 105°C selama 30 menit, kemudian didinginkan dalam desikator selama 30 menit. Setelah itu ditimbang dan pengurangan berat yang terjadi adalah kandungan air yang menguap dari sampel.

Penentuan *cetane index* dilakukan dengan menggunakan kolom distilasi sederhana. Sampel sebanyak 10 mL dipanaskan hingga suhu 400°C, lalu ditunggu hingga distilatnya 50% dari volume awal sampel (5 mL), kemudian suhu yang terukur pada termokopel dicatat sebagai *mid-boiling temperature* (T_{50}).

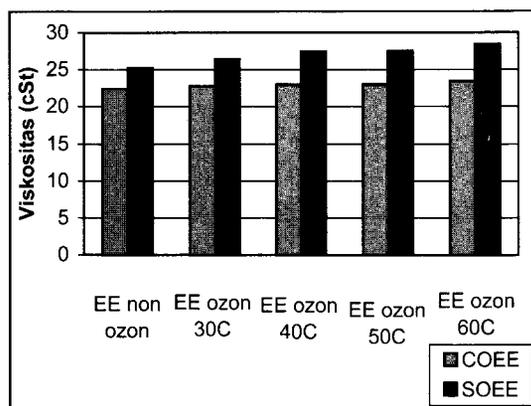
4. Hasil dan Pembahasan

Perubahan fisik yang dapat diamati secara langsung adalah perubahan bau/aroma dari etil-ester setelah mengalami proses ozonasi. Sedangkan perubahan warna yang signifikan tidak dapat diamati dengan jelas. Dari perubahan sifat fisik ini dapat diduga bahwa telah terbentuk senyawa baru. Untuk perubahan karakteristiknya yang lain dilakukan pengujian sifat-sifat fisika dan kimiawinya, seperti viskositas, densitas, bilangan asam, kadar air dan indeks setananya. Hasil pengujian selengkapnya disajikan pada Gambar 4 sampai 8.



Gambar 3. Diagram Alir Rancangan Penelitian

Dari Gambar 4 dapat dilihat kecenderungan terjadinya kenaikan viskositas dari etil-ester dengan meningkatnya suhu ozonasi, baik kelapa maupun kedelai, setelah mengalami proses ozonasi walaupun kenaikannya relatif tidak signifikan. Walaupun kenaikan viskositas tersebut merupakan indikasi terbentuknya senyawa ozonida, yaitu melalui penjumlahan ikatan rangkap etil-ester dengan penyisipan atom oksigen dari ozon, namun perlu diperhatikan bahwa kenaikan suhu ozonasi cenderung menjauhan kualitas biodiesel standar (ASTM), sehingga dalam hal ini suhu ozonasi yang rendah tampaknya lebih disukai. Di sisi lain, senyawa ozonida yang memiliki berat molekul lebih besar daripada etil-ester, tampaknya berdampak cukup signifikan pada kenaikan kekentalan atau viskositasnya.



Gambar 4. Perbandingan Viskositas Etil-ester Sebelum dan Setelah Ozonasi

Fenomena lain yang cukup menarik adalah viskositas COEE (etil-ester minyak kelapa), sebelum dan setelah ozonasi, semuanya cenderung lebih rendah daripada SOEE (etil-ester minyak kedelai). Kemungkinan besar, fenomena ini adalah akibat dari komposisi asam lemak dalam minyak kelapa yang sebagian besar (44-51 %) terdiri dari asam laurat (12:0) yang memiliki rantai karbon

Lebih pendek daripada asam linoleat (18:2) sebagai komponen terbesar dari minyak kedelai (sekitar 49-53 %). Selain itu asam lemak dalam minyak kelapa sebagian besar adalah asam lemak jenuh, sedangkan minyak kedelai sebagian besar tersusun dari asam lemak tak jenuh. Akibatnya penyisipan atom oksigen lebih banyak terjadi pada ikatan rangkap dalam SOEE yang akhirnya menambah jumlah berat molekul dari SOEE ini.

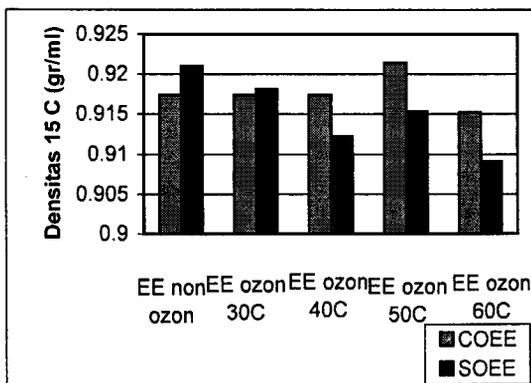
Meskipun demikian, nilai viskositas dari etil-ester yang dihasilkan umumnya di atas 22 cSt, sehingga masih jauh untuk memenuhi standar biodiesel berdasarkan standar Eropa (EN14214) atau Amerika (ASTM D6751) yaitu 3,5 - 5,0 cSt (EN) atau 1,9 - 6 cSt (ASTM), seperti dapat dilihat pada Tabel 2 di bawah. Nilai viskositas yang tinggi ini dapat terjadi kemungkinan karena kehadiran komponen lain dalam produk ester tersebut, seperti asam lemak dan gliserol, ataupun senyawa digliserida dan trigliserida yang belum terkonversi menjadi etil-ester. Dengan demikian sebaiknya etanol yang digunakan adalah etanol anhidrat agar reaksi transesterifikasi dapat berlangsung sempurna dan perolehan etil-esternya lebih tinggi.

Dari Gambar 5 terlihat densitas etil-ester, terutama untuk minyak kedelai, cenderung turun setelah mengalami proses ozonasi. Penurunan densitas dari etil-ester setelah mengalami proses ozonasi ini mengindikasikan terbentuknya senyawa dengan berat molekul yang lebih rendah, yaitu aldehida atau keton dengan rantai karbon lebih pendek dari etil-ester, yang terbentuk dari senyawa ozonida karena bereaksi dengan air. Namun, untuk minyak kelapa, penurunan densitas ini tidak begitu jelas dan cenderung tidak signifikan karena sangat kecil (dalam kisaran 0,01gr/mL). Secara umum, penurunan densitas yang kecil ini juga dapat diakibatkan oleh adanya sedikit senyawa ozonida yang bereaksi dengan air untuk membentuk aldehida dan atau keton.

Tabel 2. Perbandingan Beberapa Parameter Biodiesel Standar dan Etil-ester Hasil Penelitian

Sifat Fisika/Kimiawi Biodiesel (B100)	Metode Uji	Standar (ASTM/EN)	Etil-ester minyak kelapa	Etil-ester minyak kedelai
Densitas [g/mL (15 °C)]	ASTM D1298	0,860 - 0,890 (EN)	0,91 - 0,92	0,90 - 0,92
Viskositas [cSt (40 °C)]	ASTM D445	1,9 - 6,0 (ASTM), 3,5 - 5,0 (EN)	22,4 - 29,7	25,2 - 28,4
Bilangan Asam [mgKOH/g (maks.)]	ASTM D664	0,8 (ASTM)	6,5 - 6,7	6,5 - 7,1
Kandungan Air [%-b/b (maks.)]	ASTM D2709	0,05 (ASTM/EN)	0,23 - 0,73	0,14 - 0,82
Indeks Setana [- (min.)]	ASTM D978	48 (ASTM)		

Dari Gambar 5, secara umum terlihat bahwa dengan meningkatnya suhu ozonasi sampai 40°C ternyata dampak penurunan densitas etil-ester minyak kedelai lebih signifikan. Tampaknya, suhu ozonasi yang lebih tinggi dari 50°C tidak memberikan dampak cukup signifikan, di samping itu juga sifat asam lemak jenuh minyak kelapa yang relatif lebih stabil terhadap ozonasi sehingga senyawa ozonida yang terbentuk lebih sedikit bila dibandingkan dengan etil-ester kedelai. Oleh sebab itu, jumlah aldehida atau keton yang terbentuk dari senyawa ozonida pada COEE lebih sedikit daripada kedelai sehingga penurunan densitasnya juga lebih kecil.



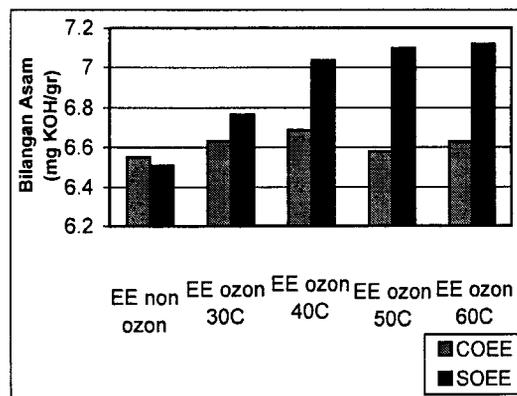
Gambar 5. Perbandingan Densitas Etil-ester Sebelum dan Setelah Ozonasi

Densitas dari bahan bakar diesel yang disarankan berdasarkan standar Eropa (EN14214), adalah sekitar 0,860-0,890 gr/mL (Tabel 2). Hasil analisis densitas dari etil-ester sebelum dan setelah ozonasi, yang umumnya di atas 0,9 gr/mL masih cukup tinggi dibandingkan dengan solar dan belum memenuhi standar yang ditetapkan. Hal ini dapat diatasi dengan meningkatkan konversi etil-ester dari minyak nabati atau dengan pemurnian etil-ester yang lebih baik lagi agar tidak terdapat komponen senyawa yang tidak diinginkan seperti air dan gliserol.

Dampak kenaikan suhu ozonasi terhadap bilangan asam, terutama etil-ester minyak kelapa, tampaknya kurang signifikan pada suhu di atas 40°C, seperti dilustrasikan pada Gambar 6. Kenaikan bilangan asam dari etil-ester setelah proses ozonasi ini mengindikasikan terbentuknya senyawa asam karboksilat yang baru dalam campuran reaksi. Senyawa asam karboksilat ini dapat terbentuk oleh oksidasi senyawa aldehida atau keton oleh ozon yang merupakan oksidator kuat.

Dari Gambar 6, tampak bahwa kenaikan bilangan asam yang lebih besar pada SOEE adalah akibat dari ikatan rangkap dalam

SOEE yang lebih banyak daripada COEE sehingga lebih banyak senyawa ozonida yang terbentuk karena proses ozonasi pada SOEE. Senyawa ozonida ini bereaksi dengan air dan menghasilkan senyawa aldehida dan atau keton yang selanjutnya teroksidasi lebih lanjut oleh ozon menjadi asam karboksilat. Dengan demikian, senyawa asam karboksilat dari SOEE yang terbentuk lebih banyak daripada COEE sehingga kenaikan bilangan asamnya lebih besar.



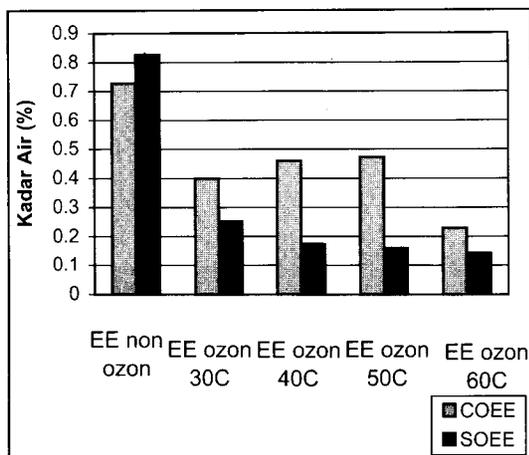
Gambar 6. Perbandingan Bilangan Asam Etil-ester Sebelum dan Setelah Ozonasi

Data-data bilangan asam dari etil-ester sebelum ozonasi yang dihasilkan cukup besar dan tidak memenuhi standar biodiesel menurut ASTM D-6751 yaitu 0,5 mg KOH/gr. Bilangan asam yang tinggi ini disebabkan karena penambahan asam (cuka) pada saat pencucian etil-ester. Hal ini dilakukan karena adanya surfaktan sebagai hasil dari reaksi penyabunan (RCOOK) yang memiliki ekor hidrofobik (non polar) dan kepala hidrofilik (polar) yang bertindak mengikat (larut) antara etil-ester dan gliserol serta etanol sehingga menyulitkan pemisahannya dengan menggunakan air saja. Fungsi penambahan larutan asam adalah untuk melarutkan ion K^+ pada surfaktan sehingga terjadi pemisahan dua fase untuk etil-ester serta gliserol dan etanol. Ekor hidrofobik dari surfaktan membentuk asam lemak bebas yang menaikkan bilangan asam dari etil-ester.

Kandungan air dalam bahan bakar mesin diesel disyaratkan seminimal mungkin, karena keberadaannya dapat mengakibatkan terjadinya penyumbatan saluran bahan bakar, terutama karena kondensasi air bila dioperasikan pada suhu yang relatif lebih rendah. Disamping itu, tumbuhnya mikroorganisme seperti bakteri dan jamur akan mengakibatkan korosi, menyumbat filter dan atau saluran bahan bakar. Oleh karena itu, kandungan air dalam bahan bakar diesel harus

Seminimal mungkin. Berdasarkan standar yang ada (Tabel 2), kandungan air yang diperkenankan adalah 0,05 % berat baik menurut ASTM D-6751 (biodiesel), ASTM D-93 (petrodiesel), maupun EN14214 (biodiesel *Fatty Acid Methyl Esters*, FAME, standard Eropa).

Dari Gambar 7 terlihat bahwa kadar air dari etil-ester, baik kelapa maupun kedelai, cenderung turun setelah mengalami proses ozonasi. Penurunan kadar air dalam etil-ester setelah mengalami proses ozonasi ini dapat disebabkan karena terbentuknya senyawa-senyawa baru yang mengurangi konsentrasi air dalam campuran reaksi, seperti pembentukan senyawa aldehida dan keton karena reaksi antara senyawa ozonida dengan air. Kandungan air dalam etil-ester yang cukup tinggi ini mungkin disebabkan karena pengeringan etil-ester yang dilakukan kurang maksimal, walaupun telah melalui pemanasan selama 30 menit pada suhu di atas 100 °C. Oleh sebab itu, sebaiknya pengendapan air dilakukan lebih lama lagi (di atas 24 jam) dan waktu pemanasan lebih lama dari 30 menit.



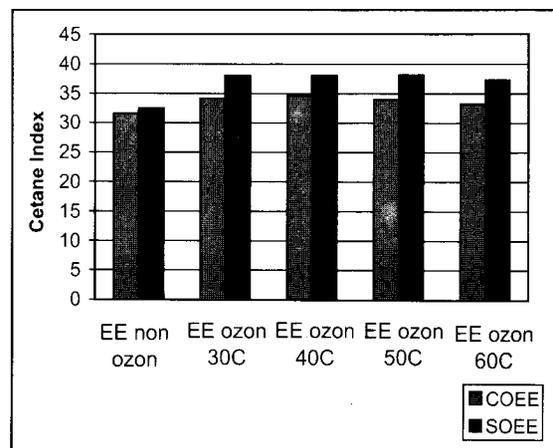
Gambar 7. Perbandingan Kadar Air Etil-ester Sebelum dan Setelah Ozonasi

Indeks setana menunjukkan mutu penyalaan pada bahan bakar mesin diesel. Indeks setana diesel menunjukkan mudah tidaknya dilakukan *start* terhadap mesin pada suhu dan tekanan mesin yang rendah pada operasi pembakaran sempurna. Dari Gambar 8 terlihat bahwa indeks setana dari etil-ester, baik kelapa maupun kedelai, cenderung naik setelah mengalami proses ozonasi. Kenaikan indeks setana dari etil-ester setelah mengalami proses ozonasi ini dapat disebabkan oleh adanya penyisipan atom oksigen dalam ikatan rangkap etil-ester sehingga menjadi ikatan jenuh. Sebaliknya, ketidak jenuhan dalam rantai asam

Lemak dari etil-ester menyebabkan penurunan angka setana (Knothe, G., *et al*, 1997; Knothe, G., *et al*, 2003).

Dari Gambar 8 terlihat bahwa indeks setana untuk SOEE sebelum dan setelah mengalami ozonasi lebih tinggi dibandingkan dengan etil-ester kelapa. Hal ini disebabkan oleh rantai karbon asam lemak yang lebih panjang pada SOEE, C16-18, sedangkan COEE sebagian besar terdiri dari C12-16. Semakin panjang rantai karbon pada *fatty ester*, maka angka setananya semakin besar (Knothe, G., *et al*, 1997; Knothe, G., *et al*, 2003).

Indeks setana minimum untuk solar menurut ASTM D-976 adalah 48. Bila dilihat dari Gambar 8, indeks setana dari COEE dan SOEE sebelum dan setelah proses ozonasi, yang berada pada rentang harga 31,5- 38,1 masih di bawah Batas minimum standar yang ditentukan. Hal ini dapat disebabkan karena konversi etil-ester yang masih kurang sempurna pada saat reaksi transesterifikasi sehingga etil-ester yang terbentuk masih sedikit dan sebagian lainnya masih berupa digliserida atau monogliserida.



Gambar 8. Perbandingan Indeks Setana Etil-ester Sebelum dan Setelah Ozonasi

5. Kesimpulan

Beberapa perubahan signifikan pada pengujian parameter utama, terutama kenaikan viskositas dan indeks setana merupakan identifikasi awal terbentuknya senyawa ozonida. Sedangkan penurunan densitas etil-ester mengindikasikan terbentuknya senyawa aldehida dan atau keton. Di samping itu, kenaikan bilangan asam dan penurunan kadar air sebagai fungsi dari suhu reaksi ozonasi, dapat dianggap sebagai parameter indikasi terbentuknya senyawa-senyawa baru berupa asam karboksilat, aldehida, keton, dan senyawa lainnya seperti hidroperoksida.

Waktu ozonasi yang diaplikasikan dalam penelitian ini perlu diperpanjang, mengingat hasil investigasi produk-produk biodiesel dalam penelitian ini umumnya masih belum memenuhi standard. Di samping itu juga, penelitian tentang ozonolisis dari alkil-alkil ester yang dihasilkan dari sumber hayati utama yang ada di Indonesia, seperti tumbuh-tumbuhan kelapa sawit (*Elaeis guineensis*) dan jarak pagar (*Jatropha curcas*) perlu mendapat perhatian yang lebih intensif. Dari segi teknik investigasinya, dalam penelitian selanjutnya identifikasi senyawa-senyawa yang dihasilkan oleh proses ozonasi akan diintensifkan dan di antaranya dilakukan analisis menggunakan FTIR dan atau NMR untuk memperoleh kepastiannya.

Dari hasil penelitian ini, secara umum proses ozonasi yang optimal untuk COEE dan SOEE adalah pada suhu di bawah 50 °C, sehingga untuk membuat aditif/bahan bakar dari etil-ester minyak kelapa dan kedelai, maka kondisi reaksi transesterifikasi dan ozonasi harus dioptimisasi lebih baik lagi.

Daftar Pustaka

- [1] _____, ASTM International, (2002), "ASTM Biodiesel (B100) Standard D6751", <http://www.astm.org>
- [2] _____, CEN - Comité Européen de Normalisation, (2004), "EN 14214:2003 Automotive fuels - Fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines - Requirements and test methods", ICS: 75.160.20 Liquid fuels, <http://www.cen.be>
- [3] Bockey, D., (2002), "Biodiesel Production and Marketing in Germany", UFOP, http://www.biodiesel.org/resources/reports_database/reports/gen/071002_biod_in_germany.pdf
- [4] Brunskill, A., (2001), "World Oleochemicals and Oil Prices Cause or Effect". Asean Oleochemicals Manufacturers Group. <http://www.aomg.org>
- [5] Diaz, Maritza F., et. al., (2003), "H NMR Study of Methyl Linoleate Ozonation," *Ozone Science & Engineering*, Vol.25
- [6] Fitchett, Colin, et. al., (2003), "Oil Ozonolysis", (International Patent No. WO 03/050081 A1), 69 pages
- [7] Kirk, R.E., dan D.F. Othmer, (1996), "Encyclopedia of Chemical Technology," Vol. 17, 4th Ed., John Wiley&Sons, New York
- [8] Knothe, G., A.C. Matheaus, T.W. Ryan III, (2003), "Cetane Numbers of Branched and Straight Chain Fatty Esters Determined in an Ignition Quality Tester," *Fuel*, 82, 971-975
- [9] Knothe, G., R.O. Dunn, and M.O. Bagby, (1997), "Biodiesel: The Use of Vegetable Oils and Their Derivatives as Alternative Diesel Fuels, in *Fuels and Chemicals from Biomass*", edited by B.C. Saha and J. Woodward, ACS Symposium Series 666, American Chemical Society, Washington, DC, pp.172208
- [10] Matsumura, Masatoshi and Seishiro Murakami, (2000), "Method and Equipment of Refining Plant Oil and Waste Vegetable Oil Into Diesel Engine Fuel", (European Patent No. EP 1-026-224-A1), 35 halaman
- [11] Murakami, Seishiro and Hideyuki Fujita, (2002), "Process for Producing Fuel for Diesel Engine", (International Patent, No. WO 02/38708 A1), 29 halaman
- [12] Salomon, T.W. Graham, (1996), "Organic Chemistry", 6th Ed., John Wiley&Sons, New York
- [13] Schuchardt, U., et. al., (1998) "Transesterification Of Vegetable Oils: A Review", *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 9, No. 1, 199-210
- [14] Sheedy, D., (2003), "Proposed Standard for Fuel Parameters (Biodiesel)", CANBERRA ACT 2601, Commonwealth Position Paper, Department of the Environment and Heritage, Canberra