

FRAKSIONASI METIL ESTER ASAM LEMAK (BIODIESEL) MENGGUNAKAN PELARUT UREA

Hendri Komang¹⁾, Zuchra Helwani²⁾, Ida Zahrina³⁾

1) Mahasiswa Program Studi Teknik Kimia, 2,3) Dosen Teknik Kimia
Laboratorium Teknologi Oleokimia
Program Studi Teknik Kimia S1, Fakultas Teknik Universitas Riau
Kampus Bina Widya Jl. HR. Soebrantas KM 12,5 Simpang Baru, Panam
Pekanbaru, 28293
E-mail : hendri.komang@student.unri.ac.id

ABSTRACT

Biodiesel / Fatty Acid Methyl Ester (FAME) is a renewable fuel. However, biodiesel circulating in the market has the disadvantage of low oxidation stability. To improve the quality of biodiesel, biodiesel fractions are separated. The saturated and monounsaturated fractions have ideal properties as biodiesel and the polyunsaturated fraction has a very low oxidation stability which is undesirable in biodiesel. Urea complexation is one of the ways separating biodiesel fractions, and methanol is one of the commonly used solvents. As a parameter of the success of separation iod numbers are tested. The optimum condition for biodiesel separation is determined by the effect of the FAME: urea ratio and the FAME: methanol ratio. At optimal separation, the biodiesel iodine was 58.13, ie at the FAME:urea ratio of 1:3 and the FAME:methanol ratio of 1:3. The separated polyunsaturated FAME fraction can be used in the oleochemical industry and other processes that require a high degree of unsaturation.

Keywords: *biodiesel/FAME, oxidation stability, urea complexation, saturated and unsaturated*

1. PENDAHULUAN

Biodiesel merupakan bahan bakar alternatif pengganti solar yang sangat potensial sebagai bahan bakar mesin diesel. Keunggulan biodiesel dibandingkan dengan bahan bakar solar yaitu dapat mengurangi emisi gas buang yang meliputi emisi hidrokarbon (HC), karbon monoksida (CO), sulfur oksida (SO), dan partikel-partikel lainnya (Joshi & Pegg, 2007), dan manfaat lain dari biodiesel adalah angka setana (CN) yang cukup tinggi, dan pelumasan yang sangat baik. Dengan titik nyala yang relatif tinggi 154°C, biodegradabilitas tinggi dan toksinitas rendah, biodiesel dianggap

sebagai bahan bakar yang ramah lingkungan dibanding dengan bahan bakar solar (Smith dkk., 2010).

Meskipun biodiesel memiliki banyak keunggulan, namun biodiesel masih memiliki beberapa kekurangan yaitu nilai kalori yang lebih rendah sehingga daya efektif mesin juga lebih rendah (Kegl, 2008), emisi NO_x sedikit lebih tinggi saat mengoperasikan mesin diesel dengan bahan bakar biodiesel (Knothe, 2005) dan stabilitas oksidasi yang buruk dibandingkan dengan bahan bakar solar (Wadumesthrige dkk., 2010). Kekurangan yang lain penggunaan biodiesel sebagai bahan bakar adalah bahwa viskositas

biodiesel menjadi lebih tinggi pada suhu rendah karena terjadinya kristalisasi metil ester minyak kelapa sawit. Pada suhu rendah, bahan bakar akan membeku di saluran bahan bakar sehingga akan menyumbat filter bahan bakar dan mengakibatkan tekanan injeksi bahan bakar yang lebih tinggi di operasi mesin pada suhu rendah sehingga dapat mematikan mesin (Tat & Van Gerpen, 1999).

Untuk meningkatkan mutu biodiesel tersebut maka diperlukan proses lebih lanjut. Salah satu pendekatan yang dapat diaplikasikan untuk memperbaiki karakteristik biodiesel adalah melalui modifikasi komposisi asam lemak dalam biodiesel antara lain melalui fraksinasi metil ester (ME) CPO. Dengan aplikasi teknologi tersebut maka dapat meningkatkan nilai jual biodiesel CPO Indonesia di pasar Internasional.

2. LANDASAN TEORI

The American Society for Testing and Materials (ASTM) (1998) mendefinisikan biodiesel sebagai mono-alkil ester yang terdiri dari asam lemak rantai panjang, didapat dari lemak terbarukan, seperti

minyak nabati atau lemak hewani. Alkil ester dapat berupa metil ester atau etil ester, tergantung dari sumber alkohol yang digunakan. Metil ester atau etil ester adalah senyawa yang relatif stabil, berwujud cairan pada suhu ruang (titik leleh antara 4°-18°C), nonkorosif, dan titik didihnya rendah (Swern, 1982). Alasan penggunaan metil ester sebagai pengganti minyak diesel diungkapkan oleh Swern (1982) yaitu karena metil ester menghasilkan proses pembakaran bersih tanpa emisi sulfur dioksida. Walaupun tingkat panas pembakarannya lebih rendah, tidak diperlukan penyesuaian mesin, dan efisien. Asam lemak sebagai penyusun utama minyak atau lemak sangat mempengaruhi karakteristik minyak atau lemak tersebut. Begitu pula dengan biodiesel yang berasal dari minyak, dipengaruhi oleh komposisi asam lemaknya. Menurut Tyson dkk. (2004), perbedaan susunan molekul pada asam lemak mempengaruhi kualitas pembakaran, viskositas, emisi NO_x, dan stabilitas biodiesel. Minyak yang banyak mengandung asam lemak dengan satu ikatan rangkap ditengarai sebagai pilihan terbaik untuk biodiesel.

Tabel 2.1 Sifat-sifat Fisik Terukur Beberapa Metil Ester

Metil ester	Angka setana	Viskositas kinematik 40°C [cSt]	Bilangan iodium, I.V., g-I ₂ /(100 g)	Titik leleh [°C]	Periode induksi rancimat, jam
Laurat, Me-C12:0	58,2	2,35	0	3,7	>20
Miristat, Me-C14:0	70,0	3,24	0	17,1	>20
Palmitat, Me-C16:0	79,8	4,35	0	28,8	>20
Stearat, Me-C18:0	90,6	5,66	0	39,0	>20
Oleat, Me-C18:1	58,5	4,42	85,6	-19,5	≈14
Linoleat, Me-C18:2	40,2	4,46	172,4	-35	1,0
Linolenat, Me-C18:3	22,0	3,11	260,3	-57	0,2
Batasan nilai	≥51,0	2,3-6,0	≤115	≤18	≥8,0

Tabel 2.1 memaparkan sifat fisik beberapa metil ester yang terdapat pada metil ester CPO

Biodiesel adalah bahan bakar alternatif mesin diesel yang dihasilkan dari reaksi kimia antara minyak nabati atau lemak hewan dengan alkohol dan menghasilkan senyawa baru yaitu metil ester. Biodiesel dengan kandungan metil ester C18:1 memiliki karakteristik yang paling baik untuk diaplikasikan sebagai bahan bakar. Kandungan asam lemak C16 minyak sawit cukup tinggi, sedikit lebih rendah dari kandungan asam lemak C18. Biodiesel dengan kandungan ikatan jenuh tinggi memiliki angka setana dan stabilitas oksidasi lebih tinggi namun memiliki karakteristik tidak baik pada suhu rendah, sementara itu biodiesel dengan kandungan metil ester dari asam lemak tidak jenuh, terutama asam lemak dengan ikatan rangkap >4, memiliki *melting point* rendah namun memiliki karakteristik angka setana dan stabilitas oksidasi rendah (Knothe, 2008).

Stabilitas oksidasi biodiesel telah menjadi subjek penelitian yang cukup besar. Masalah ini mempengaruhi biodiesel terutama selama penyimpanan yang lama. Stabilitas oksidasi yang rendah akan menyebabkan mudahnya biodiesel teroksidasi. Alasan autoksidasi yang utama adalah adanya ikatan rangkap dalam rantai senyawa lemak. Autoksidasi senyawa lemak tak jenuh berlangsung dengan laju yang berbeda tergantung pada jumlah dan posisi ikatan rangkap. Laju oksidasi relatif yang diberikan dalam literatur adalah 1 untuk oleat (metil, etil ester), 41 untuk linoleat, dan 98 untuk linolenat. Ini penting karena sebagian besar bahan bakar biodiesel mengandung ester dalam jumlah besar dari asam oleat, linoleat atau linolenat, yang mempengaruhi stabilitas oksidatif bahan bakar. Spesies yang terbentuk selama proses oksidasi menyebabkan bahan bakar akhirnya

memburuk. Sejumlah kecil senyawa lemak tak jenuh lebih tinggi memiliki efek kuat yang tidak proporsional (Knothe, 2005).

Maka dalam memperoleh biodiesel yang baik diperlukan perpaduan antara asam lemak jenuh yang memiliki angka setana dan stabilitas oksidasi tinggi, dengan asam lemak tak jenuh tunggal yang memiliki *melting point* rendah. Sedangkan asam lemak tak jenuh ganda (linoleat-linolenat) meski memiliki *melting point* paling rendah tetapi memiliki kestabilan oksidasi yang rendah. Dengan demikian kekurangan pada asam lemak jenuh dapat diperbaiki dengan kelebihan asam lemak tak jenuh tunggal, dan sebaliknya. Meskipun asam lemak oleat memiliki ikatan rangkap (tak jenuh), angka kestabilan oksidasinya masih dalam batasan yang ditetapkan oleh SNI sebagai biodiesel.

3. METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Bahan Penelitian

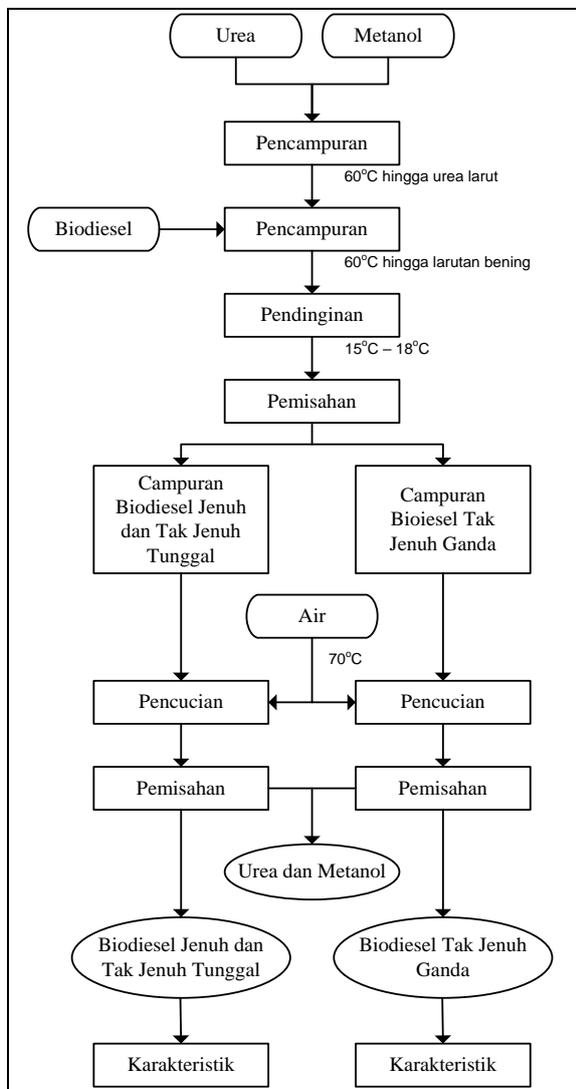
Biodiesel yang digunakan pada penelitian ini didapatkan dari PT. Wilmar Nabati Indonesia sebagai bahan utama, urea sebagai *separating agent*, metanol 96% dan aquades sebagai pelarut.

3.2 Variabel Penelitian

Variabel yang diteliti adalah rasio massa biodiesel dan urea 1:1 ; 1:2 ; 1:3. Dan variasi rasio massa biodiesel dengan metanol yaitu 1:3 ; 1:6 ; 1:9 sebagai variabel berubah. Yang menjadi variabel tetap pada penelitian ini adalah volume biodiesel yang digunakan yaitu sebanyak 40 ml. Suhu fraksionasi biodiesel menjadi fraksi-fraksinya (jenuh-tak jenuh tunggal dan tak jenuh ganda) pada suhu 60°C hingga larutan bening. Suhu pendinginan dilakukan pada suhu 15°C – 18°C. Dan suhu air pencucian adalah 70°C.

3.3 Prosedur Penelitian

Urea dilarutkan dalam metanol pada suhu 65°C hingga larut sempurna. Kemudian ditambahkan biodiesel hingga larutan bening. Larutan kemudian didinginkan pada suhu 15-18°C. Setelah 1 jam, bahan disaring untuk memisahkan biodiesel terkomples dengan filtrat (biodiesel tak terkomples). Kedua fraksi dicuci dengan aquades 70°C. Lapisan biodiesel yang terbentuk dipisahkan menggunakan corong pisah. Prosedur kompleksasi urea terperinci yang digunakan oleh penelitian ini dirangkum dalam



Gambar 3.1 Diagram Alir Proses Pemisahan Biodiesel

4. HASIL DAN PEMBAHASAN

Komposisi asam lemak yang dikandung oleh biodiesel yang digunakan sebagai bahan baku, dapat diketahui melalui analisa GC-MS. Berikut hasil lengkap seperti yang ditampilkan pada Tabel 4.1

Tabel 4. 1 Uji GC-MS Biodiesel

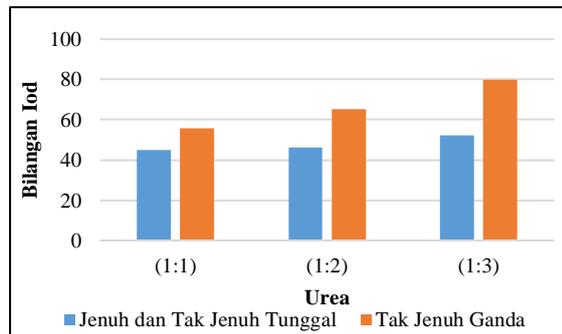
No	Komponen	%
1	Metil Laurat (C12:0)	1,24
2	Metil Miristat (C14:0)	4,11
3	Metil Palmitat (C16:0)	6,29
4	Metil Stearat (C18:0)	5,39
5	Metil Oleat (C18:1)	65,33
6	Metil Linoleat (C18:2)	11,67
7	Lain Lain	5,99
	Total	100

Bahan baku kemudian diuji bilangan iodnya sebagai parameter pembanding hasil biodiesel yang telah dipisahkan. Metode uji yang digunakan untuk mendeteksi angka iodium adalah AOCS Cd 1-25. Setelah dilakukan uji didapatkan bilangan iod bahan baku sebesar 57,22 (gr I₂/100 gr).

4.1 Pengaruh Jumlah Urea

Pengaruh rasio FAME dan urea terhadap keberhasilan pemisahan yang dilakukan bisa diketahui melalui hasil uji bilangan iod yang diperoleh. Semakin tinggi bilangan iod maka senyawa yang mengandung ikatan rangkap juga semakin besar jumlahnya. Hasil uji bilangan iod pada kondisi pemisahan dengan variasi FAME dan metanol 1:6 seperti yang ditampilkan pada Gambar 4.1 dapat

menentukan kondisi terbaik banyaknya urea yang digunakan.

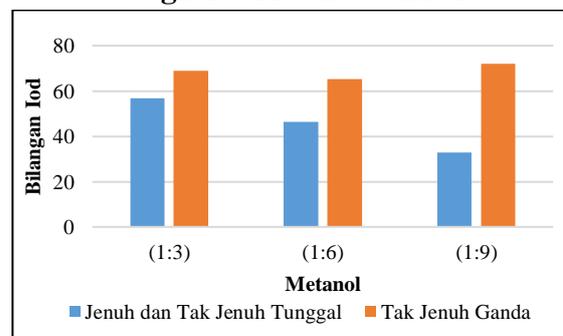


Gambar 4.1 Pengaruh Rasio Urea terhadap Bilangan Iod pada Rasio FAME:metanol 1:6

Dari gambar di atas dapat dilihat bahwa bilangan iod mengalami peningkatan seiring dengan bertambahnya urea yang digunakan. Pada fraksi terkompleks (metil ester jenuh dan tak jenuh tunggal) bilangan iod meningkat dikarenakan konsentrasi metil ester tak jenuh tunggal bertambah pada fraksi tersebut seiring bertambahnya banyak urea. Bertambahnya jumlah urea meningkatkan kemampuan urea membentuk kompleks dengan metil ester tak jenuh tunggal, sehingga konsentrasi metil ester tak jenuh tunggal meningkat (Hayes dkk., 1998). Peningkatan konsentrasi metil ester tak jenuh tunggal ini juga disampaikan oleh beberapa penulis, misalnya Crexi dkk. (2012) menemukan peningkatan 31,4% FA tak jenuh ganda (PUFA) dan penurunan 75% pada FA jenuh dan tak jenuh tunggal di fraksi tak terkompleks. Sedangkan Wanasundara & Shahidi (1999) menemukan peningkatan omega 3 (PUFA) menjadi 88,2% pada fraksi tak terkompleks. Peningkatan PUFA pada fraksi terkompleks juga mengindikasikan bahwa metil ester jenuh dan tak jenuh tunggal mengalami peningkatan pada fraksi terkompleks.

Pada fraksi tak terkompleks (metil ester tak jenuh ganda) bilangan iod juga mengalami kenaikan. Ini dikarenakan tak jenuh tunggal yang terkandung pada fraksi tersebut mengalami penurunan (Magallanes dkk., 2018). Pada fraksi ini keberadaan metil ester tak jenuh tunggal mengurangi bilangan iod larutannya. Penurunan ini terjadi karena bilangan iod metil ester tak jenuh tunggal lebih kecil daripada metil ester tak jenuh ganda yang memiliki bilangan iod 172,4, sedangkan metil ester tak jenuh tunggal memiliki bilangan iod 85,2.

4.2 Pengaruh Jumlah Metanol



Gambar 4.2 Pengaruh Rasio Metanol terhadap Bilangan Iod pada Rasio FAME:urea 1:2

Dari gambar di atas dapat dilihat bahwa bilangan iod mengalami penurunan seiring dengan bertambahnya metanol yang digunakan. Ini menandakan bahwa semakin banyak metanol yang digunakan akan menurunkan kemampuan urea untuk membentuk kompleks (Hayes dkk., 1998). Kemampuan urea membentuk kompleks berkurang diindikasikan karena konsentrasi urea semakin kecil seiring bertambahnya metanol yang digunakan. Sehingga menurunkan kontak antara urea dan metil ester. Dari data yang diperoleh, bilangan iod tertinggi terdapat pada rasio FAME:metanol 1:3 sebesar 56,70 dan terus menurun sebesar 46,32 dan 32,78 pada rasio 1:6 dan 1:9.

5. KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian yang dilakukan, maka dapat disimpulkan sebagai berikut:

1. Kompleksasi urea dapat memisahkan metil ester jenuh dan tak jenuh tunggal dari campuran metil ester.
2. Kondisi optimal dalam fraksionasi metil ester ini didapat pada rasio massa FAME:urea 1:3 dan FAME:metanol 1:3, dengan bilangan iod yang dihasilkan sebesar 58,13.

5.2 Saran

Berdasarkan penelitian yang dilakukan, saran dalam rangka pengembangan hasil penelitian adalah diperlukan penelitian lebih lanjut untuk mendapatkan kondisi optimum pada suhu dan waktu pengompleksan urea.

DAFTAR PUSTAKA

- American Standard Technical Material. (1998). *Standard Test Method of Petroleum Products*. In: *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 05.01, 76-79, 845-847, ASTM Philadelphia.
- Crexi, V. T., Monte, M. L., Monte, M. L., & Pinto, L. A. A. (2012). Polyunsaturated fatty acid concentrates of carp oil: Chemical hydrolysis and urea complexation. *JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 89(2), 329–334. <https://doi.org/10.1007/s11746-011-1899-4>
- Hayes, D. G., Bengtsson, Y. C., Alstine, J. M. Van, & Setterwall, F. (1998). *Urea Complexation for the Rapid, Ecologically Responsible Fractionation of Fatty Acids from Seed Oil*. 75(10), 7.
- Joshi, R. M., & Pegg, M. J. (2007). Flow properties of biodiesel fuel blends at low temperatures. *Fuel*, 86(1–2), 143–151. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.06.005>
- Kegl, B. (2008). Effects of biodiesel on emissions of a bus diesel engine. *Bioresource Technology*, 99(4), 863–873. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.01.021>
- Knothe, G. (2005). Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. *Fuel Processing Technology*, 86(10), 1059–1070. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2004.11.002>
- Knothe, G. (2008). “Designer” Biodiesel: Optimizing Fatty Ester Composition to Improve Fuel Properties. *Energy & Fuels*, 22(2), 1358–1364. <https://doi.org/10.1021/ef700639e>
- Magallanes, L. M., Tarditto, L. V, Grosso, N. R., Pramparo, M. C., & Gayol, M. F. (2018). *Highly concentrated omega-3 fatty acid ethyl esters by urea complexation and molecular distillation*. August. <https://doi.org/10.1002/jsfa.9258>
- Smith, P. C., Ngothai, Y., Dzuy Nguyen, Q., & O’Neill, B. K. (2010). Improving the low-temperature properties of biodiesel: Methods and consequences. *Renewable Energy*, 35(6), 1145–1151. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2009.12.007>

- Swern, D. (1982). *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, Ed ke-4, Volume ke-2, John Wiley & Sons, New York.
- Tat, M. E., & Van Gerpen, J. H. (1999). The kinematic viscosity of biodiesel and its blends with diesel fuel. *JAACS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 76(12), 1511–1513.
<https://doi.org/10.1007/s11746-999-0194-0>
- Tyson, K. S., J. Bozell, R. Wallace, E. Petersen, dan L. Moens. (2004). *Biomass Oil Analysis: Research Needs and Recommendations*, TP-510-34796, US National Renewable Energy Laboratory.
10.2172/15009676.
- Wadumesthrige, K., Johnson, N., Winston-Galant, M., Sattler, E., Bezaire, N., Zeng, S., Salley, S., & Ng, K. Y. (2010). Performance, durability, and stability of a power generator fueled with ULSD, S-8, JP-8, and biodiesel. *SAE Technical Papers*.
<https://doi.org/10.4271/2010-01-0636>
- Wanasundara, U. N., & Shahidi, F. (1999). Concentration of omega 3-polyunsaturated fatty acids of seal blubber oil by urea complexation: Optimization of reaction conditions. *Food Chemistry*, 65(1), 41–49.
[https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(98\)00153-8](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(98)00153-8)