

PENGARUH PENAMBAHAN ADITIF ALKIL NITRAT YANG DISINTESIS DARI BIODIESEL MINYAK BIJI KAPUK (*Ceiba Pentandra*) TERHADAP KENAIKAN ANGKA SETANA SOLAR

THE EFFECT OF ADDITION ADDITIVE ALKYL NITRATE SYNTHESIZED BIODIESEL VALUE OF KAPUK SEEDS OIL (*Ceiba pentandra*) INCREASE OF CETANE NUMBER OF SOLAR

Eko Cahyono* dan Siti Tjahjani

Jurusan Kimia FMIPA, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam

Universitas Negeri Surabaya, Jl. Ketintang, Surabaya, 60231

e-mail: Eko_cahyo_cahyono@ymail.com

Abstrak. Telah dilakukan penelitian dengan tujuan untuk mengetahui karakteristik Alkil nitrat yang disintesis dari biodiesel minyak biji kapuk serta pengaruh penambahannya terhadap kenaikan angka setana solar. Penelitian ini terdiri dari dua tahap yaitu: 1) Tahap sintesis alkil nitrat dari biodiesel minyak biji kapuk. Pembuatan biodiesel minyak biji kapuk sesuai dengan penelitian [1], sedangkan sintesis aditif alkil nitrat dilakukan dengan cara menambahkan biodiesel minyak biji kapuk ke dalam campuran pereaksi asam nitrat dan asam sulfat selama 4 jam pada temperatur 10-15 °C. Karakterisasi gugus fungsinya menggunakan instrument Fourier Transform Infrared (FTIR) dan dianalisis secara deskriptif dengan membandingkan data FTIR metil ester sebelum nitrasi dan sesudah nitrasi 2) Peningkatan angka setana solar setelah penambahan alkil nitrat dengan variasi volume alkil nitrat terhadap solar sebesar 0%, 0,5%, 1%, 1,5% dan 2% dianalisis menggunakan analisis varian satu arah. Karakteristik alkil nitrat diketahui mengandung gugus nitro dan nitrat yang ditunjukkan oleh spektrum serapan pada bilangan gelombang 1545 cm^{-1} dan 1638 cm^{-1} . Peningkatan angka setana solar setelah penambahan alkil nitrat sebanyak 0%, 0,5%, 1%, 1,5%, 2%, berturut-turut ialah 0; 1,18; 2,01; 2,62; 3,46. Berdasarkan hasil analisis data diketahui bahwa: 1) Karakteristik gugus fungsi alkil nitrat menunjukkan adanya gugus nitro dan nitrat, 2) Penambahan alkil nitrat pada solar berpengaruh signifikan terhadap kenaikan angka setana solar.

Kata Kunci: alkil nitrat, biodiesel minyak biji kapuk, angka setana

Abstract. Research has been conducted in order to determine the characteristics of alkyl nitrate synthesized from cotton seed oil biodiesel as well as the effect of the addition to the increase in diesel cetane numbers. The study consisted of two phases: 1) Phase synthesis of alkyl nitrates from cotton seed oil biodiesel. Manufacture of cotton seed oil biodiesel according to research [1], while the additive synthesis of alkyl nitrates is done by adding cotton seed oil biodiesel into the reactant mixture of nitric acid and sulfuric acid for 4 hours at a temperature of 10-15 °C. Characterization of the instrument cluster functions using Fourier Transform Infrared (FTIR) and analyzed descriptively by comparing FTIR methyl ester of data before and after nitration. 2) Increasing the cetane number of diesel after the addition of alkyl nitrates with alkyl nitrates volume variation of the solar at 0%, 0.5%, 1%, 1.5% and 2% were analyzed using one-way analysis of variance. Characteristics of alkyl nitrate is known to contain nitro groups and nitrate indicated by the absorption spectra in the wave number 1545 cm^{-1} and 1638 cm^{-1} . Increasing cetane number of diesel after the addition of alkyl nitrates as 0%, 0.5%, 1%, 1.5%, 2%, a row is 0; 1.18; 2.01; 2.62; 3.46. Based on the results of data analysis found that: 1) Characteristics of alkyl groups showed nitrate and nitrate nitro groups, 2) Addition of alkyl nitrate in diesel significant effect on the increase in cetane number of diesel.

Keywords: alkyl nitrate, synthesized biodiesel value of kapuk seeds oil, cetane number

PENDAHULUAN

Angka setana merupakan bilangan yang menunjukkan kualitas dan waktu tunda penyalaan (*ignition delay*) suatu bahan bakar. Jarak waktu penyalaan diukur dari awal injeksi sampai mulai pembakaran bahan bakar. Angka setana yang tinggi menyebabkan waktu tunda penyalaan yang singkat sehingga menghasilkan pembakaran sempurna dan suara pembakaran (*noise*) lebih halus. Sebaliknya, semakin rendah angka setana menyebabkan mesin memerlukan waktu tunda penyalaan lebih panjang dan pembakaran kurang sempurna, boros bahan

bakar, serta mengeluarkan gas buang berbahaya dalam jumlah besar [1].

Peningkatan angka setana solar dapat dilakukan dengan cara penambahan zat aditif alkil nitrat seperti *Ethyl Hexyl Nitrate* (EHN) yang merupakan hasil sintesis turunan minyak bumi. Selain EHN, dapat juga ditambah dengan aditif alkil nitrat yang disintesis dari minyak nabati. Aditif alkil nitrat nabati disintesis dengan cara menitrasi metil ester atau biodiesel.

Proses nitration dapat terjadi karena adanya ion nitronium yang dihasilkan dari interaksi asam nitrat dengan asam sulfat sebagai katalis [2] atau sebagai hasil dari disosiasi asam nitrat itu sendiri [3].

Melalui nitrasi pada biodiesel, jumlah oksigen molekul komponen biodiesel menjadi bertambah sehingga biodiesel mempunyai oksigen lebih banyak yang sangat diperlukan dalam kesempurnaan proses pembakaran.

Beberapa penelitian terkait dengan aditif alkil nitrat nabati telah dilakukan. [4] melaporkan bahwa penambahan hasil nitrasi metil ester minyak goreng bekas pada solar, meningkatkan angka setana. penambahan aditif sebesar 0,5-2,5% menunjukkan peningkatan angka setana sekitar 0,296-3,796. Pengujian produk nitrasi metil ester berbahan baku minyak kelapa dan minyak jarak pagar hasil penelitian [5] sebanyak 2% (v/v) ditambahkan pada minyak solar menunjukkan adanya peningkatan angka setana sebesar 2,41 angka dari 48,71 menjadi 51,12 untuk aditif dari minyak kelapa. Sedangkan untuk aditif dari minyak jarak pagar, angka setana bertambah sebesar 3,04 angka dari 48,71 menjadi 51,75.

Tujuan penelitian ini adalah mengetahui karakteristik gugus fungsional aditif alkil nitrat yang disintesis dari biodiesel minyak biji kapuk dan mengetahui pengaruh penambahannya terhadap kenaikan angka setana solar.

METODE PENELITIAN

Alat:

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini yaitu peralatan gelas yang umum digunakan, labu leher tiga 1000 ml, *magnetic stirrer*, termometer 1100C, *hot plate*, neraca analitik, pH meter, alat uji distilasi BBM, *Hydrometer density*, termometer type ASTM 12C dan ASTM-IP *Petroleum Measurement Tables*.

Bahan:

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini yaitu Minyak biji kapuk mentah, asam fosfat 0,6%, metanol 98% dan asam sulfat 98%, KOH *pellet*, asam nitrat spesifikasi p.a. dan minyak solar.

PROSEDUR PENELITIAN

1. Tahap I

a. Tahap persiapan yaitu pembuatan biodiesel

1) *Degumming*

Minyak sebanyak 500 mL dimasukkan ke dalam gelas kimia 1000 mL dan dipanaskan pada suhu 70 °C diatas magnetik stirer. Ditambah asam fosfat 0,6% sebanyak 3% dari volume minyak kemudian penambahan aquades panas sebanyak 10% dari volume minyak. Proses pengadukan atau proses degumming dilakukan selama 30 menit. Minyak hasil degumming kemudian dimasukkan dalam corong pisah.

2) *Esterifikasi*

Minyak hasil degumming yang telah diketahui kadar fosfornya disiapkan sebanyak 500 mL dan dimasukkan ke dalam labu leher tiga 1000 mL untuk

dilakukan tahap esterifikasi. Ditambahkan metanol dengan perbandingan metanol ke minyak ialah 28% dan 1,43% v/v asam sulfat pekat dalam minyak biji kapuk.. Campuran diaduk selama 90 menit dengan kecepatan pengadukan 300 rpm dan dilakukan pada suhu 60°C. Pengadukan dilengkapi Minyak hasil esterifikasi ini dihitung kadar asam lemak bebas yaitu: menimbang minyak sebesar ± 1 g dimasukkan kedalam labu erlenmeyer 250 mL. Sebanyak 5 mL pelarut dietil eter dan etanol 95% dengan perbandingan 50% (v) : 50% (v). Campuran pelarut ditambahkan 3 tetes indikator fenolftalein kemudian dinetralkan dengan larutan KOH.

3) *Transesterifikasi*

Minyak biji kapuk sebanyak 100 mL yang telah didegumming dan diesterifikasi (kandungan asam lemak bebasnya kurang dari 2%) dimasukkan ke dalam labu leher tiga 1000 mL dan dipanaskan pada suhu 50-60°C dan kecepatan pengadukan 200 rpm. Ditambah larutan kalium metoksida yang terbuat dari metanol dan katalis KOH sesuai dengan variabel 1:6 dan suhu dijaga konstan pada 60°C. Proses transesterifikasi dilakukan selama 90 menit. Minyak hasil transesterifikasi dimasukkan dalam corong pisah dan diendapkan selama 24 jam hingga terjadi pemisahan. Lapisan bawah adalah gliserol dan lapisan atas adalah biodiesel.

b. Tahap nitrasi Biodiesel

Asam nitrat sebanyak 2,5 ml direaksikan dengan 7,5 ml asam sulfat dalam labu 500 ml. Selama penambahan asam sulfat ini, labu dimasukkan ke dalam air agar campuran tetap dingin (suhu dijaga tidak lebih dari 55°C). Metil ester sebanyak 16,5 ml ditambahkan ke dalam larutan nitrat-sulfat sedikit demi sedikit dan perlahan-lahan sambil dikocok. Alat untuk refluks disiapkan pada suhu 10-15°C. Larutan direfluks selama 4 jam disertai pengadukan oleh stirer. Produk yang dihasilkan dimasukkan ke dalam 30 ml air lalu diaduk. Sisa produk dicuci dengan air dan dicampurkan kembali. Senyawa organik nitrat yang dihasilkan dipisahkan dari air dan sisa asam dengan corong pisah.

2. Tahap II

Analisis angka setana

Sampel minyak solar yang akan diukur diambil sebanyak 100 mL dengan gelas ukur dan dituang ke dalam labu destilasi. Termometer dipasang pada labu destilasi dan pemanas dinyalakan. Destilasi dihentikan setelah volume tercapai dan nilai index setana dihitung berdasarkan ASTM D-976 [5]:

$$Cetane\ Index = 454,74 - 1641,416D + 774,74D^2 - 0,554B + 97,803 (\text{Log } B)^2$$

keterangan:

D = Densitas biodiesel hasil pengukuran pada 15°C (g/cm³)

B = *Mid boiling point* pada saat destilat tertampung 50%

Untuk menghitung CN digunakan korelasi CI yaitu $CN = CI - 2$. Perhitungan ini berlaku untuk menghitung CN dari minyak solar dan campuran alkil nitrat dengan minyak solar.

Proses pembuatan biodiesel ini berbahan baku minyak biji kapuk dengan melalui tiga tahapan yang hasilnya disajikan pada tabel 1.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Tabel 1. Hasil penelitian tahap 1 dan 2.

Tahapan	Hasil
1. <i>Degumming</i>	• Warna kuning minyak biji kapuk lebih jernih.
2. Esterifikasi	• Menurunkan FFA minyak dari 19,34% menjadi 12.78%.
3. Transesterifikasi	Menurunkan FFA minyak dari 12.78% menjadi 1.216%.
4. Nitration	Metil Ester minyak biji kapuk
	Metil Ester bergugus nitrat (alkil nitrat) yang ditunjukkan oleh spektra serapan FTIR pada bilangan gelombang 1545 cm^{-1} dan 1638 cm^{-1} .

1. Tahap I

a. Tahap I (Sintesis aditif alkil nitrat)

1) *Degumming*

Pada tahap *degumming* diperoleh nilai asam lemak bebas sebesar 12.78% sehingga tidak memungkinkan dilakukan transesterifikasi langsung untuk menghasilkan biodiesel. Minyak yang dapat diolah menjadi biodiesel harus berkadar asam lemak bebas kurang dari 2% [6] maka dilakukan tahap selanjutnya yaitu tahap esterifikasi untuk mengurangi kadar asam lemak bebas dalam pembuatan biodiesel.

2) Esterifikasi

Proses esterifikasi bertujuan untuk menurunkan kadar asam lemak bebas karena jika nilai asam lemak bebas >2% dapat membentuk proses saponifikasi dengan katalis KOH pada reaksi transesterifikasi. Adanya sabun pada reaksi transesterifikasi akan menghambat pembentukan produk yaitu metil ester. Selain itu, sabun juga akan meningkatkan viskositas dari biodiesel dan mengganggu proses pemisahan gliserol maka dilakukan reaksi esterifikasi dengan katalis asam untuk menurunkan kadar asam lemak bebas. Hasil yang diperoleh dari proses ini yaitu terdapat dua lapisan, lapisan bawah adalah campuran metanol, air, dan asam sulfat sedangkan lapisan atas adalah campuran minyak dan alkil ester. Hasil tahapan ini dapat menurunkan asam lemak bebas dari 12.78% menjadi 1.216% yang menunjukkan bahwa kadar asam lemak bebas <2% sehingga minyak hasil esterifikasi dapat digunakan untuk proses transesterifikasi.

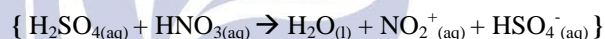
3) Esterifikasi

Proses transesterifikasi bertujuan untuk mengkonversi trigliserida menjadi metil ester dengan bantuan alkohol yaitu metanol dan katalis basa yaitu KOH. Proses ini merupakan reaksi reversibel yaitu trigliserida dikonversi secara bertahap menjadi digliserida, monogliserida, dan akhirnya menjadi gliserol. Hasil tahapan ini diperoleh produk berupa

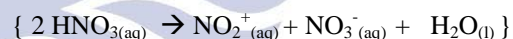
metil ester pada lapisan atas sedangkan pada lapisan bawah berupa gliserol, sisa metanol, dan katalis.

4) Tahap nitration Biodiesel

Tahap nitration bertujuan untuk memasukkan ion nitrit dan nitrat ke dalam biodiesel. Ion nitrit dapat dihasilkan dari interaksi asam nitrat dengan asam sulfat sebagai katalis [2]. Berikut reaksi yang terjadi:



Ion nitrit dan nitrat juga dapat dihasilkan dari disosiasi asam nitrat itu sendiri seperti reaksi di bawah ini [3]:



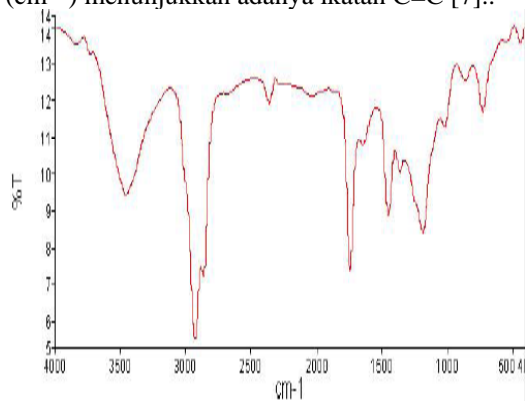
Melalui nitration pada biodiesel, jumlah oksigen molekul komponen biodiesel menjadi bertambah sehingga biodiesel mempunyai oksigen lebih banyak yang sangat diperlukan dalam kesempurnaan proses pembakaran.

Nitration biodiesel dilakukan dengan cara menambahkan tetes demi tetes biodiesel ke dalam campuran asam sulfat dan asam nitrat disertai pengadukan menggunakan stirrer selama 4 jam dengan kondisi suhu sekitar $10-15^\circ\text{C}$ karena reaksi yang terjadi sangat eksotermis. Hasil nitration biodiesel menunjukkan produk memiliki warna yang lebih gelap dibanding warna biodiesel sebelum nitration.

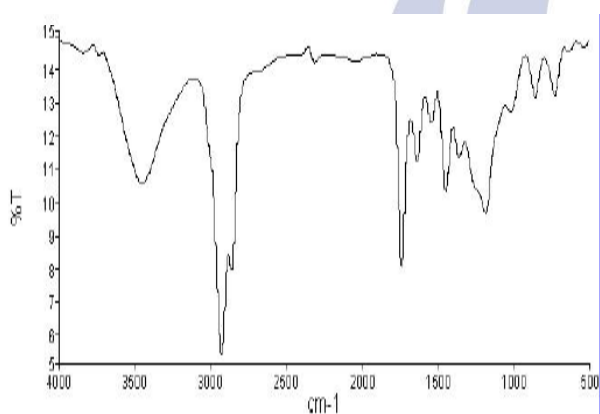
5. Karakterisasi Spektroskopi *Fourier Transform Infrared* (FTIR)

Pada senyawa hasil nitration dilakukan analisis dengan FTIR untuk mengetahui perubahan gugus yang terjadi sebelum dan sesudah proses nitration. Gambar 4.1. merupakan spektra FTIR untuk metil ester (biodiesel), terdapat spektra serapan pada bilangan gelombang 1741 cm^{-1} yang menunjukkan gugus karbonil (C=O) dari senyawa ester, 1165 dan

1018 (cm^{-1}) menunjukkan adanya ikatan C—O sedangkan pada bilangan gelombang sekitar 1650 (cm^{-1}) menunjukkan adanya ikatan C=C [7].



Gambar 1. Spektrum inframerah Metil Ester



Gambar 2. Spektrum inframerah Metil Ester Nitrat

Pada Gambar 2. terlihat adanya spektrum serapan pada bilangan gelombang 1545-1660 cm^{-1} yaitu pada *peak* 1545 cm^{-1} dan 1638 cm^{-1} yang diduga sebagai adanya ikatan C-NO₂ dan C-ONO₂ pada molekul biodiesel [8], [2]. Pada bilangan gelombang 1181 (1160-1210 cm^{-1}) menunjukkan masih adanya ikatan C-O ester namun menjadi lebih pendek yang menandakan berkurangnya ikatan C-O pada senyawa metil ester dan berganti dengan adanya ikatan C-NO₂ [9].

Pada gambar 2. terlihat juga spektrum pada bilangan gelombang sekitar 1638 cm^{-1} tidak muncul lagi, hal ini menunjukkan bahwa telah terjadi reaksi adisi pada atom C ikatan rangkap. Menurut [2] gugus NO₂⁺ ataupun NO₃⁻ dapat melekat pada atom karbon yang memiliki ikatan rangkap 2 melalui mekanisme adisi maupun substitusi elektrofilik. Berdasarkan data tersebut maka dapat disimpulkan bahwa nitrasasi pada biodiesel menghasilkan senyawa baru bergugus nitrit dan nitrat.

b. Tahap II (Perhitungan Nilai Angka Setana)

Tabel 2. Angka setana campuran solar dan alkil nitrat pada % volume

No	Sample		Angka Setana				Perubahan Angka Setana
	Solar (ml)	Alkil nitrat (% Vol)	1	2	3	Rerata	
1.	100	0	48,71	48,56	48,63	48,63	0
2.	100	0,5	49,73	49,94	49,76	49,81	1,18
3.	100	1	50,72	50,84	50,36	50,64	2,01
4.	100	1,5	50,96	51,44	51,37	51,25	2,62
5.	100	2	52,23	52,15	51,89	52,09	3,46

Hasil perhitungan CN dapat dilihat pada Tabel 2. Perhitungan angka setana dilakukan dengan mengurangi hasil CI dengan angka 2. Dari hasil perhitungan CN yang diperoleh, dapat dilihat bahwa angka setana solar meningkat dengan ditambahkan alkil nitrat pada solar.

PENUTUP

Simpulan

Berdasarkan hasil analisis data dan pembahasan, didapatkan simpulan sebagai berikut:

1. Hasil karakteristik spektrometer FTIR alkil nitrat yang disintesis dari biodiesel minyak biji kapuk menunjukkan adanya gugus nitro dan nitrat yang ditunjukkan spektrum serapan pada bilangan gelombang 1545 cm^{-1} dan 1638 cm^{-1} .
2. Penambahan aditif alkil nitrat pada solar menyebabkan kenaikan angka setana solar. Besar kenaikan angka setana solar setelah penambahan alkil nitrat sebanyak 0%, 0,5%, 1%, 1,5%, 2%, berturut-turut ialah 0; 1,18; 2,01; 2,62; 3,46.

Saran

Perlu dilakukan penelitian lebih lanjut terhadap pengujian emisi gas buang solar yang telah ditambah metil ester nitrat.

DAFTAR PUSTAKA

1. Nasikin, M., dan Makhdiyanti, A. 2003. Sintesis *Metil Ester Sebagai Aditif Bahan Bakar Solar dari Minyak Sawit*, Jurnal Teknologi, 1, 45-50.
2. Suppes, G.J dan Dasari, M.A.. 2003. Synthesis and Evaluation of Alkyl Nitrates from Triglycerides as Cetane Improvers *Ind Eng Chem Res. Prod.* 42. 5042-5053.
3. Lewis, R.J. dan Modie, R.B.. 1997. The Nitration of Styrenes by Nitric Acid in Dichlorometane from *J Chem Soc. Prod.* 2. 563-567.
4. Ronggo, Much. Aditya, dan Fikri, M. Fakhruddin. 2011. *Pembuatan Metil Ester Nitrat sebagai Zat*

- Aditif untuk Meningkatkan Angka Setana Solar.* Surabaya: Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
5. AUFAR, ARIES. dan KHARISMA, H. RANDI. 2011. Sintesis Metil Ester Nitrat Sebagai Aditif Bahan Bakar Solar Untuk Meningkatkan *Cetane Number*. Surabaya: Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
 6. Dewajani, Heny. 2008. Potensi Minyak Biji Randu (*Ceiba Pentandra*) Sebagai Alternatif Bahan Baku Biodiesel. Malang. Politeknik Negeri Malang.
 7. Fessenden, R. J. dan Fessenden, J. S. 1982. *Kimia Organik*. Jilid 2. Edisi III. Penterjemah A. H. Pudjaatmaka. Jakarta: Erlangga
 8. Nasikin, M., Arbianti, R., dan Azis, A.. 2002. Aditif Peningkat Angka Setana Bahan Bakar Solar yang Disintesis dari Minyak Kelapa. *Jurnal Makara Teknologi*. Volume 6. Nomor 2. Teknik Kimia, UI. Jakarta.
 9. Rengga, W. D. P.,. 2008. *Sintesis Alkil Nitrat dari Minyak Sawit Sebagai Bahan Aditif Alternatif untuk Meningkatkan Nilai Cetana Solar*, *Jurnal Teknologi Proses*, 7(1), 1-10.

