

**EFEK PENAMBAHAN ANTIOKSIDAN EKSTRAK METANOL KULIT BUAH MANGGIS
(*Garcinia mangostana* L.) TERHADAP PERUBAHAN KADAR FFA, BILANGAN ASAM, DAN
BILANGAN PEROKSIDA BIODIESEL**

Ni Made Suaniti^{1*}, Manuntun Manurung¹, dan Ni Made Meryana Utari¹

¹*Jurusan Kimia, FMIPA Universitas Udayana, Bukit Jimbaran*

**Email: madesuaniti@unud.ac.id*

ABSTRAK

Biodiesel merupakan salah satu bahan bakar alternatif yang beredar di pasaran. Agar stabil lebih lama maka kedalamnya ditambahkan antioksidan. Penambahan ekstrak metanol kulit buah (EMKB) manggis (*Garcinia mangostana* L.) sebagai antioksidan alami, diharapkan menjadi suatu pilihan. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui perubahan %FFA, BA, BP dari biodiesel akibat penambahan ekstrak metanol kulit buah manggis ke dalam biodiesel. Untuk maksud tersebut, biodiesel ditambahkan ekstrak metanol kulit buah manggis dengan variasi konsentrasi sebesar 0,01; 0,02; dan 0,03% b/v masing-masing sebagai A1; A2; dan A3. Biodiesel tersebut diuji nilai kadar FFA, bilangan asam, dan bilangan peroksida setiap minggu selama 6 minggu. Dari berbagai konsentrasi tersebut, biodiesel A1 merupakan konsentrasi terbaik dalam menghambat reaksi oksidasi biodiesel, dengan nilai kadar FFA, bilangan asam, dan bilangan peroksida paling rendah berturut-turut sebesar (0,24±0)%; (0,5252±0) mg KOH/g; dan (34,7511±0) meq peroksida/1000 g. Nilai bilangan asam tersebut telah sesuai dengan SNI 7182:2012.

Kata kunci: biodiesel, kulit buah manggis, antioksidan, reaksi oksidasi

ABSTRACT

Biodiesel is one of the alternative fuels in the market. Biodiesel requires antioxidants as preservative. The addition of methanol-extract of mangosteen rind as natural antioxidant into biodiesel is expected to be the best option. Biodiesel were enriched with the extract with various concentration of 0.01; 0.02; and 0.03 % w/v, and were labelled as A1; A2; and A3 respectively. The FFA, acid number, and peroxide number of the biodiesels were tested every week for 6 weeks. Among those, biodiesel A1 was the best in inhibiting the oxidation, with the lowest values of FFA, acid number, and peroxide number. The results were (0.24±0)% in FFA; (0.5252±0) mg KOH/g in acid number; and (34.7511±0) meq peroxide/1000 g in peroxide number. The acid numbers of those biodiesel were in accordance to the acid number allowed in SNI 7182:2012.

Keywords: biodiesel, mangosteen peel, antioxidant, oxidation reaction

PENDAHULUAN

Biodiesel dikenal sebagai bahan bakar mesin diesel pengganti minyak bumi yang lebih ramah lingkungan, dapat diperbaharui, dan umumnya dibuat melalui proses esterifikasi dan transesterifikasi dari minyak dan alkohol (Sumarsih, 2008).

Penyimpanan biodiesel yang cukup lama dapat menyebabkan sisa-sisa asam lemak tidak

jenuh yang masih terdapat di dalam biodiesel mengalami proses oksidasi sehingga dapat merusak sifat fisik-kimia dari biodiesel itu sendiri. Selain itu faktor eksternal berupa cahaya, udara, atau logam juga dapat mengakibatkan bilangan asam meningkat. Kondisi keasaman biodiesel yang tinggi dapat menyebabkan korosi pada mesin. Oleh karena itu untuk menjaga stabilitas oksidasi pada

biodiesel perlu ditambahkan antioksidan (Ketaren, 1986).

Urutan pengaruh jenis dan konsentrasi antioksidan terhadap efektivitas antioksidan dalam menghambat oksidasi biodiesel dari jarak pagar adalah TBHQ > BHT > Formula X, terhadap variabel viskositas kinematik, bilangan asam, dan bilangan peroksida (Anggraini, 2007). Pengaruh penambahan ekstrak kloroform kulit pisang kepok sebagai antioksidan terhadap biodiesel juga telah dilakukan Sanjiwani (2015) yang menunjukkan antioksidan kulit pisang kepok dapat menghambat proses oksidasi dibandingkan dengan biodiesel kontrol (tanpa penambahan antioksidan). Selain kulit pisang, kulit manggis dapat digunakan sebagai sumber antioksidan alami oleh karena mengandung senyawa flavonoid, tanin dan xanton (Jung dkk., 2006) yang mana ekstrak metanol kulit buah manggis mempunyai IC_{50} sebesar 44,49 mg/L (Stevi dkk., 2013).

Bilangan asam adalah salah satu parameter kualitas biodiesel, yang mana bilangan asam yang tinggi menunjukkan kualitas biodiesel yang rendah. Hasil uji pendahuluan menunjukan bilangan asam biodiesel komersial adalah sebesar 0,6565 mg KOH/g, dimana nilai ini tidak sesuai dengan standar mutu biodiesel SNI 7182:2012 yaitu maksimal 0,6 mg KOH/g. Oleh karena itu, penelitian ini sangat perlu dilakukan untuk mengetahui efek penambahan antioksidan ekstrak metanol kulit buah manggis terhadap sifat fisik-kimia biodiesel tersebut.

MATERI DAN METODE

Bahan

Bahan-bahan kimia yang digunakan dalam penelitian ini adalah akuades, metanol, kloroform, HCl 37%, KOH, etanol 96%, $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, indikator pp 1%, indikator amilum 1%, $Na_2S_2O_3$, KI, $NaHCO_3$, $K_2Cr_2O_7$, asam asetat glasial, aseton. Bahan baku yang digunakan dalam penelitian ini adalah biodiesel komersial dan kulit buah manggis yang berasal dari Banjar Basangbe, Desa Peraan Kangin, Baturiti, Tabanan, Bali.

Peralatan

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah seperangkat alat titrasi, pengaduk magnetik, lesung, ayakan, seperangkat alat gelas beker, gelas ukur, labu ukur, erlenmeyer, batang pengaduk, penangas, pipet volume, pipet ukur, pipet tetes, corong, piknometer, termometer, kertas saring, neraca analitik, aluminium foil, kain kasa, toples kaca, *rotatory vacuum evaporator*, botol kaca bening, dan bola penghisap karet.

Cara Kerja

Ekstraksi Kulit Buah Manggis

Kulit buah manggis dipisahkan bagian dalam dan bagian luarnya. Kulit bagian dalam terlebih dahulu dicelupkan ke dalam etanol dan dipotong kecil-kecil lalu dikering anginkan selama 3 minggu. Kulit buah manggis dihaluskan dengan cara ditumbuk lalu disaring dengan ayakan untuk mendapatkan serbuknya. Sebanyak 158 g serbuk kulit buah manggis dimaserasi dengan 4 L metanol dalam toples kaca selama 4 x 24 jam dengan beberapa kali pengadukan. Setelah itu larutan disaring untuk memisahkan ampas dan filtratnya. Kemudian filtrat diuapkan dengan *rotatory vacuum evaporator*. Sehingga diperoleh ekstrak kental metanol dari kulit buah manggis. Ekstrak kemudian ditimbang (Stevi dkk., 2013).

Penambahan ekstrak metanol kulit buah manggis pada biodiesel

Biodiesel ditambahkan ekstrak metanol kulit buah manggis dengan variasi konsentrasi yaitu 0,01; 0,02; dan 0,03 % b/v diberi label berturut-turut A1, A2, dan A3, serta dibandingkan dengan biodiesel tanpa penambahan ekstrak di tempat gelap (A00) dan di tempat terbuka (A0). Biodiesel yang telah ditambahkan antioksidan disimpan dalam botol kaca bening dan ditutup dengan kain kasa selama 6 minggu pada suhu kamar. Dilakukan pengujian setiap minggu terhadap kadar FFA, bilangan asam, dan bilangan peroksida.

Efek Penambahan Antioksidan Ekstrak Metanol Kulit Buah Manggis (Garcinia mangostana l.) terhadap Perubahan Kadar FFA, Bilangan Asam, dan Bilangan Peroksida Biodiesel (Ni Made Suaniti, Manuntun Manurung, dan Ni Made Meryana Utari)

Analisis Kadar FFA, Bilangan Asam, dan Bilangan Peroksida pada Biodiesel
Kadar FFA dan Bilangan Asam

Sebanyak 2 mL biodiesel yang telah ditentukan densitasnya dipipet menggunakan pipet volum dimasukkan ke dalam erlenmeyer 250 mL dan ditambahkan etanol 96% sebanyak 2 mL. Larutan ditambahkan indikator pp (2-3 tetes), dititrasi dengan larutan standar KOH sampai berwarna merah muda konstan (tidak berubah selama 25 detik). Volume KOH yang digunakan dicatat untuk menghitung kadar FFA. Pengerjaan ini dilakukan sebanyak tiga kali (Sudarmadji dkk., 1984).

Perhitungan :

$$\text{Kadar FFA} = \frac{V \times N \times BM \text{ asam lemak} \times 100\%}{G \times 1000}$$

Bilangan asam =

$$\text{Kadar FFA} \times \frac{BM \text{ KOH}}{BM \text{ asam palmitat:10}}$$

Keterangan :

V = volume KOH untuk titrasi (mL)

N = normalitas larutan KOH

G = massa biodiesel (g)

Bilangan Peroksida

Sebanyak 0,5 mL biodiesel yang telah ditentukan densitasnya dimasukkan ke dalam erlenmeyer. Selanjutnya ditambahkan campuran asam asetat glasial dan kloroform sebanyak 5 mL dengan perbandingan 3 : 2 dan digoyangkan agar terlarut sempurna. Setelah larut ditambahkan dengan 0,25 mL KI jenuh dan didiamkan selama 2 menit, kemudian ditambahkan 5 mL air suling. Campuran dititrasi dengan larutan standar $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ sampai kuning muda. Campuran ditambahkan dengan indikator amilum 1% secukupnya kemudian dititrasi kembali dengan larutan standar $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ sampai warna kuning kehitaman hilang (Wildan, 2002). Pengerjaan ini dilakukan sebanyak tiga kali. Perhitungan :

$$\text{Bilangan Peroksida (meq peroksida/1000 g biodiesel)} = \frac{V \times N \times 1000}{G}$$

(Sudarmadji *et al.*, 1984)

Keterangan:

V = volume $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ untuk titrasi (mL)

N = normalitas $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

G = massa biodiesel (g)

HASIL DAN PEMBAHASAN

Kadar FFA dan Bilangan Asam Biodiesel Tanpa dan Dengan Penambahan Ekstrak Metanol Kulit Buah Manggis

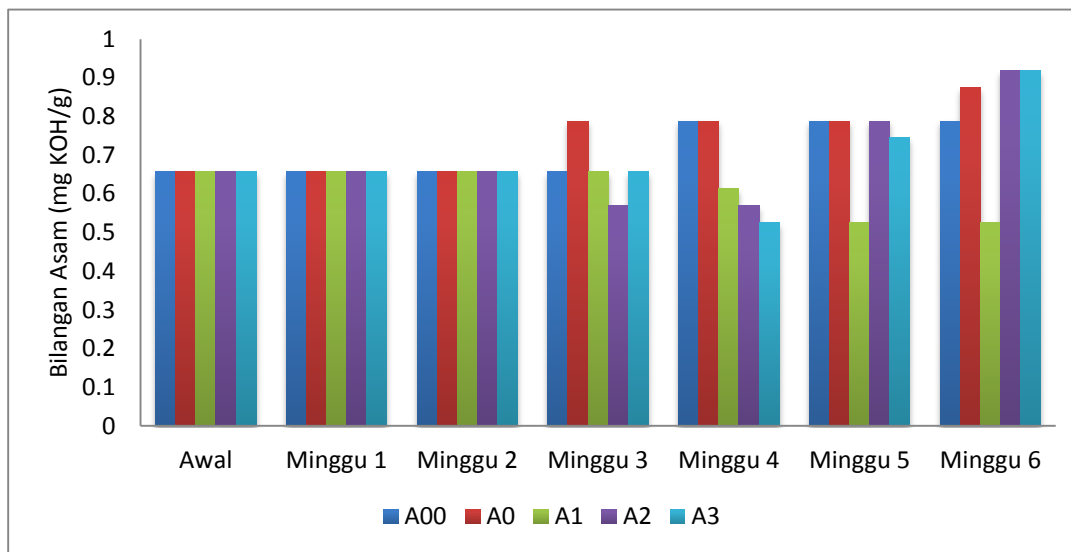
Hasil pengujian awal kadar FFA biodiesel sebesar $(0,30 \pm 0)\%$ dan setelah 6 minggu nilai kadar FFA biodiesel A00, A0, A1, A2, dan A3 berturut-turut sebesar $(0,36 \pm 0)$; $(0,40 \pm 0,03)$; $(0,24 \pm 0)$; $(0,42 \pm 0)$; dan $(0,42 \pm 0)\%$. Kadar FFA berbanding lurus dengan bilangan asam, semakin besar kadar FFA maka semakin besar pula bilangan asam. Kadar FFA menunjukkan kuantitas asam lemak bebas yang terdapat di dalam biodiesel. Sedangkan bilangan asam menunjukkan jumlah mg KOH yang diperlukan untuk menetralkan asam lemak bebas yang terdapat dalam satu gram biodiesel (Sudarmadji dkk., 1984).

Untuk hasil pengujian bilangan asam biodiesel awal, tanpa dan dengan penambahan ekstrak metanol kulit buah manggis setiap minggu selama 6 minggu dapat dilihat pada Gambar 1.

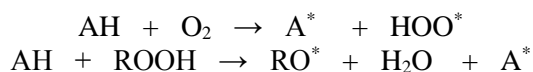
Pada Gambar 1 menunjukkan bahwa biodiesel A1 dari minggu ketiga sampai minggu kelima mengalami penurunan bilangan asam menjadi $(0,5252 \pm 0)$ mg KOH/g dan konstan pada minggu keenam. Sedangkan untuk A2 dan A3 mengalami penurunan dan kenaikan hingga mencapai $(0,9190 \pm 0)$ mg KOH/g pada minggu keenam. Nilai ini melebihi biodiesel A00 $(0,7878 \pm 0)$ mg KOH/g dan A0 $(0,8753 \pm 0,0758)$ mg KOH/g. Hal ini dikarenakan A2 dan A3 mengalami prooksidan. Prooksidan berasal dari antioksidan yang terakumulasi dalam konsentrasi

tinggi. Besar konsentrasi antioksidan yang ditambahkan dapat berpengaruh pada laju oksidasi. Pada konsentrasi tinggi, aktivitas antioksidan grup fenolik sering lenyap bahkan

bisa menjadi prooksidan (Gordon, 1990). Reaksi perubahan antioksidan menjadi prooksidan adalah sebagai berikut:



Gambar 1. Grafik Nilai Bilangan Asam Biodiesel Selama 6 Minggu



Keterangan :

- AH : antioksidan
- A* : radikal antioksidan
- HOO* : radikal bebas (radikal hidroperoksida)
- ROOH : hidroperoksida
- RO* : radikal bebas

Nilai bilangan asam dan kadar FFA untuk biodiesel A00 (di tempat gelap) lebih rendah daripada biodiesel A0 (di tempat terbuka). Hal ini dikarenakan adanya pengaruh dari cahaya sehingga A0 lebih cepat mengalami oksidasi yang menyebabkan nilai bilangan asam dan kadar FFA lebih tinggi. Nilai bilangan asam yang meningkat seiring dengan bertambahnya waktu disebabkan karena senyawa peroksida dari hasil oksidasi asam lemak tidak jenuh teroksidasi membentuk senyawa aldehid. Aldehid akan teroksidasi lebih lanjut membentuk

senyawa asam karboksilat yang menyebabkan bilangan asam pada biodiesel A00, A0, A2, dan A3 mengalami peningkatan.

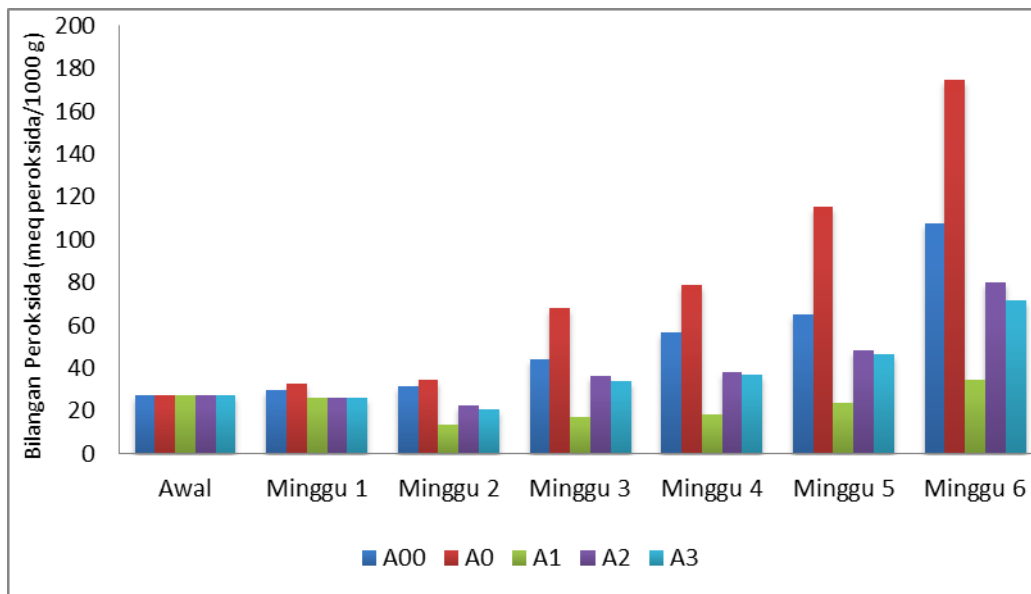
Bilangan asam biodiesel A1 (0,5252±0) mg KOH/g paling rendah menunjukkan bahwa ekstrak metanol kulit buah manggis pada konsentrasi 0,01% b/v paling efektif menghambat oksidasi pada biodiesel dan telah sesuai dengan nilai SNI 7182:2012, yaitu maksimal 0,6 mg KOH/g. Nilai bilangan asam biodiesel A00 (di tempat gelap) lebih besar daripada biodiesel A1 (di tempat terbuka), hal ini dikarenakan walaupun biodiesel A00 diletakkan di tempat yang gelap, namun antioksidan yang terdapat di dalam biodiesel A1 dapat menghambat proses oksidasi pada senyawa peroksida yang terdapat di dalam biodiesel sehingga nilai bilangan asam menjadi lebih rendah.

Bilangan Peroksida Biodiesel Tanpa dan Dengan Penambahan Ekstrak Metanol Kulit Buah Manggis

Hasil pengujian bilangan peroksida biodiesel awal, tanpa dan dengan penambahan ekstrak metanol kulit buah manggis setiap minggu selama 6 minggu dapat dilihat pada Gambar 2.

Gambar 2 menunjukkan bahwa biodiesel tanpa penambahan konsentrasi (A00 dan A0) mengalami kenaikan yang tajam dari minggu pertama sampai minggu keenam. Sedangkan

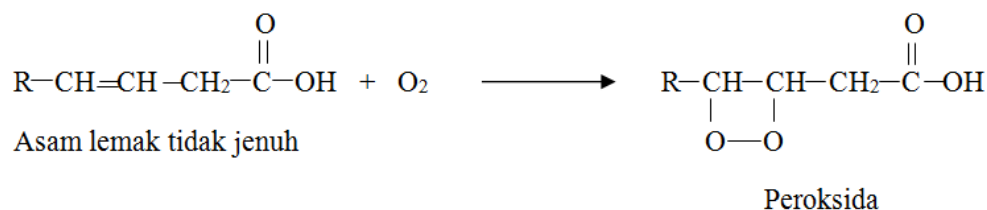
biodiesel dengan penambahan konsentrasi (A1, A2, dan A3) mengalami penurunan sampai minggu kedua, namun pada minggu ketiga sampai keenam mengalami kenaikan yang tidak terlalu tajam. Bilangan peroksida adalah derajat kerusakan/ketengikan pada minyak atau lemak. Asam lemak tidak jenuh dapat mengikat oksigen pada ikatan rangkapnya (mengalami reaksi oksidasi) sehingga membentuk senyawa peroksida (Ketaren, 1986).



Gambar 2. Grafik Nilai Bilangan Peroksida Biodiesel selama 6 Minggu

Biodiesel A0 memiliki nilai bilangan peroksida paling tinggi sebesar $(174,8081 \pm 1,2512)$ meq peroksida/1000 g biodiesel. Hal ini membuktikan bahwa biodiesel A0 mengalami reaksi oksidasi paling tinggi. Biodiesel A00 $(107,7514 \pm 1,2526)$ meq peroksida/1000 g biodiesel memiliki nilai peroksida yang lebih rendah daripada A0, hal ini

dikarenakan biodiesel A0 yang diletakkan di tempat terbuka mengalami proses oksidasi lebih cepat dibandingkan A00 yang diletakkan di tempat gelap yang disebabkan oleh pengaruh dari cahaya. Mekanisme terjadinya reaksi oksidasi pada asam lemak tidak jenuh dapat dilihat pada Gambar 3 (Fessenden dan Fessenden, 1992).



Gambar 3. Mekanisme Reaksi Oksidasi pada Asam Lemak Tidak Jenuh

Biodiesel A1 memiliki nilai bilangan peroksida paling rendah sebesar (34,7511±0) meq peroksida/1000 g biodiesel, yang berarti ekstrak metanol kulit buah manggis paling efektif menghambat reaksi oksidasi biodiesel pada konsentrasi 0,01 % b/v. Biodiesel A00 yang diletakkan di tempat gelap memiliki nilai bilangan peroksida yang lebih besar daripada A1 yang diletakkan di tempat terbuka, hal ini dikarenakan adanya pengaruh dari antioksidan yang ditambahkan ke dalam biodiesel A1 sehingga dapat mencegah pembentukan radikal bebas (peroksida) dengan cara memberikan atom hidrogen ke senyawa radikal atau mengubahnya ke bentuk yang lebih stabil.

SIMPULAN DAN SARAN

Simpulan

Biodiesel dengan penambahan ekstrak metanol kulit buah manggis 0,01% b/v memiliki nilai kadar FFA (0,24±0)%, bilangan asam (0,5252±0) mg KOH/g, dan bilangan peroksida (34,7511±0) meq peroksida/1000 g yang paling rendah, sehingga merupakan konsentrasi terbaik dalam menghambat proses oksidasi.

Saran

Berdasarkan hasil penelitian dari percobaan yang telah dilakukan, perlu dilakukan penelitian lebih lanjut menggunakan konsentrasi ekstrak metanol kulit buah manggis yang lain, sehingga bisa dihasilkan konsentrasi yang lebih efektif.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Bapak Dr. Drs. I Made Sukadana, M.Si., Bapak I Wayan Sudiarta, S.Si., M.Si., dan Bapak I Made Sutha Negara, S.Si., M.Si. atas segala bimbingan dan masukannya, serta pihak-pihak lain yang turut membantu sehingga penelitian ini dapat terselesaikan dengan baik.

DAFTAR PUSTAKA

- Anggraini, Arum, 2007, *Pengaruh Jenis dan Konsentrasi Antioksidan Terhadap Ketahanan Oksidasi Biodiesel dari Jarak Pagar (Jatropha Curcas, L.)*, Bogor: Fakultas Teknologi Pertanian Institut Pertanian Bogor
- BSN (Badan Standardisasi Nasional), 2012, *SNI 7182:2012 Biodiesel*, http://sisni.bsn.go.id/index.php/sni_main/sni/detail_sni/15011, Diunduh pada tanggal 14 Mei 2015
- Fessenden, R. J. dan Fessenden, J. S., 1992, *Kimia Organik*, Edisi Ketiga, a.b. Pudjatkama, H., Jakarta: Gramedia
- Gordon, M. H., 1990, *The mechanism of antioxidants action in vitro*, di dalam B.J.F. Hudson, *Food Antioxidants*, London: Elsevier Applied Science
- Jung, H. A., Su, B. N. Keller, W. J. Mehta, R. G. Kinghorn, A. D., 2006, *Antioxidant Xanthones from The Pericarp of Garcinia mangostana (Mangosteen)*. *J Agric. Food. Chem.*, 54, 2077-2082

Efek Penambahan Antioksidan Ekstrak Metanol Kulit Buah Manggis (Garcinia mangostana l.) terhadap Perubahan Kadar FFA, Bilangan Asam, dan Bilangan Peroksida Biodiesel (Ni Made Suaniti, Manuntun Manurung, dan Ni Made Meryana Utari)

- Ketaren, S., 1986, *Pengantar Teknologi Minyak dan Lemak Pangan*, Jakarta: Universitas Indonesia Press
- Sanjiwani, N. M. S., Suaniti, N. M., dan Rustini, N. L., 2015, Bilangan Peroksida, Bilangan Asam, dan Kadar FFA Biodiesel dengan Penambahan Antioksidan dari Kulit Buah Pisang Kepok (*Musa Paradisiaca* Linn.), *Jurnal Kimia*, 9 (2): 259-266
- Stevi, G. D., Dewa, G. K., dan Vanda, S. K., 2013, Aktivitas Antioksidan Ekstrak Fenolik dari Kulit Buah Manggis (*Garcinia mangostana* L.), *Jurnal Kimia*, MIPA, Unsrat, Manado, 1(1): 11-15
- Sudarmadji, S., Haryono, B., dan Suhardi, 1984, *Analisa Bahan Makanan dan Pertanian*, Yogyakarta: Liberty
- Sumarsih, 2008, *Proses Pembuatan Biodiesel (Proses Trans-Esterifikasi)*, <http://sumarsih07.files.wordpress.com/2008/07/>, Diunduh pada tanggal 10 Mei 2015
- Wildan, F., 2002, Penentuan Bilangan Peroksida dalam Minyak Nabati dengan Cara Titrasi, *Temu Teknis Fungsional Non Peneliti*, Bogor: Balai Penelitian Ternak Ciawi