



**SKRIPSI – TK 141581**

**PEMBUATAN BIODIESEL DARI DEDAK PADI  
SECARA IN SITU DENGAN GAS PENEKAN CO<sub>2</sub>  
DALAM AIR - METANOL SUBKRITIS: PENGARUH  
TEKANAN OPERASI TERHADAP KEMURNIAN  
DAN YIELD BIODIESEL**

**Oleh :**

**Fermi Dio Alfaty  
NRP. 2315 105 020**

**Hanindito Saktya Pradipta  
NRP. 2315 105 033**

**Dosen Pembimbing  
Siti Zullaikah, ST, MT, Ph.D.  
NIP.1978 07 16 2008 12 2002**

**Prof. Dr. Ir. H. M. Rachimoellah, Dipl.Est  
NIP.1949 11 17 1976 12 1001**

**DEPARTEMEN TEKNIK KIMIA  
FAKULTAS TEKNOLOGI INDUSTRI  
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER  
SURABAYA 2017**



**FINAL PROJECT – TK 141581**

**PRODUCTION OF BIODIESEL FROM RICE BRAIN  
IN SITU WITH CO<sub>2</sub> GAS PRESSURE IN WATER -  
SUBKRITIS METHANOL: EFFECT OF OPERATING  
PRESSURE TO PURITY AND YIELD BIODIESEL**

**Fermi Dio Alfaty**  
**NRP. 2315 105 020**

**Hanindito Saktya Pradipta**  
**NRP. 2315 105 033**

**Advisors**  
**Siti Zullaikah, ST, MT, Ph.D.**  
**NIP.1978 07 16 2008 12 2002**

**Prof. Dr. Ir. H. M. Rachimoellah, Dipl.Est**  
**NIP.1949 11 17 1976 12 1001**

**CHEMICAL ENGINEERING DEPARTMENT  
INDUSTRIAL TECHNOLOGY FACULTY  
SEPULUH NOPEMBER INSTITUT OF TECHNOLOGY  
SURABAYA 2017**

## LEMBAR PENGESAHAN

### “PEMBUATAN BIODIESEL DARI DEDAK PADI SECARA IN SITU DENGAN GAS PENEKAN CO<sub>2</sub> DALAM AIR - METANOL SUBKRITIS: PENGARUH TEKANAN OPERASI TERHADAP KEMURNIAN DAN YIELD BIODIESEL”

Diajukan untuk Memenuhi Salah Satu Syarat Memperoleh Gelar  
Sarjana Teknik pada Program Studi S-1 Departemen Teknik  
Kimia Institut Teknologi Sepuluh Nopember

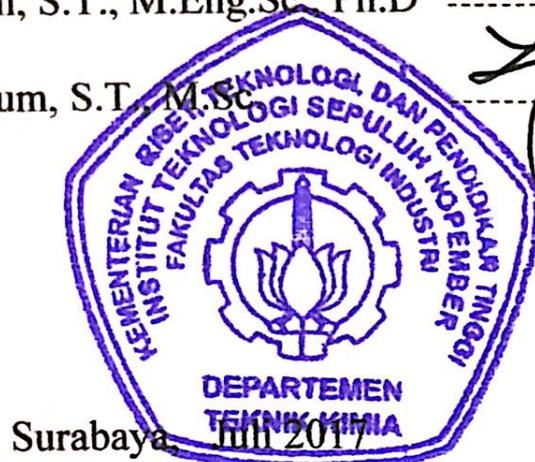
Oleh :

Fermi Dio Alfaty (2315 105 020)  
Hanindito Saktya Pradipta (2315 105 033)

Disetujui oleh Tim Penguji Tugas Akhir :

1. Siti Zullaikah, S.T, M.T, Ph.D.  
(Pembimbing I)
2. Prof. Dr. Ir. H. M. Rachimoella, Dipl. EST.  
(Pembimbing II)
3. Orchidea Rachmaniah, S.T., M.T.  
(Penguji I)
4. Firman Kurniawansyah, S.T., M.Eng.Sc. Ph.D  
(Penguji II)
5. Dr. Eva Oktavia Ningrum, S.T., M.Sc  
(Penguji III)

*Siti Zullaikah*  
-----  
*Rachmo*  
-----  
*Orchidea*  
-----  
*Firman Kurniawansyah*  
-----  
*Eva Oktavia Ningrum*  
-----



**PEMBUATAN BIODIESEL DARI DEDAK PADI SECARA  
IN SITU DENGAN GAS PENEKAN CO<sub>2</sub> DALAM AIR -  
METANOL SUBKRITIS: PENGARUH TEKANAN  
OPERASI TERHADAP KEMURNIAN DAN YIELD  
BODIESEL**

Dosen Pembimbing : Siti Zullaikah, S.T, M.T., Ph. D

Prof. Dr. Ir. H. M. Rachimoellah, Dipl. EST

Disusun oleh : Fermi Dio Alfaty NRP. 2315 105 020

Hanindito Saktya Pradipta NRP. 2315 105 033

**ABSTRAK**

*Pada penelitian ini biodiesel berhasil didapatkan dari dedak padi secara in-situ dalam air dan metanol subkritis dengan penambahan gas CO<sub>2</sub>. Faktor-faktor yang mempengaruhi kandungan biodiesel dari dedak padi secara in-situ dalam air dan metanol subkritis seperti waktu reaksi, suhu pemanas, dan penambahan CO<sub>2</sub>. Pada proses produksi dilakukan penambahan CO<sub>2</sub> untuk memberikan efek asam terhadap campuran didalam reaktor. Minyak dedak padi yang digunakan dalam penelitian ini mengandung 11,78% dengan free fatty acid (FFA) sebesar 40,42%. Biodiesel dibuat dari campuran dedak padi, air, dan metanol dimasukkan kedalam reaktor hydrothermal yang dilengkapi dengan pemanas, kontrol suhu, dan pressure gauge kemudian diberi tekanan dengan gas CO<sub>2</sub>. Setelah mencapai suhu yang diinginkan (200°C) maka waktu reaksi mulai dihitung dan dihentikan setelah waktu reaksi yang diinginkan (3 jam). Kemudian didapatkan produk dan dicuci menggunakan n-hexane. Selanjutnya n-hexane dipisahkan dengan rotary vacuum evaporator. Pada proses pembuatan biodiesel dari dedak padi dengan metode subkritis ini didapatkan % FAME terbaik yaitu 60,278% dengan %recovery minyak sebesar 232,17±12,60%, FFA akhir menunjukkan bahwa semakin bertambahnya tekanan maka hasilnya lebih sedikit yaitu 3,27%, serta yield crude biodiesel terbaik 27,35±1,48%. Kondisi operasi terbaik didapatkan saat*

*tekanan operasi 100 bar. Penelitian ini menunjukkan bahwa penambahan CO<sub>2</sub> juga berpengaruh terhadap kondisi operasi, dimana dengan penambahan CO<sub>2</sub> dapat menaikkan tekanan dalam reaktor sehingga kondisi air-methanol pada fase liquid meskipun pada reaksi tersebut terjadi pada suhu yang tinggi.*

***Kata Kunci:*** *biodiesel, dedak padi, minyak dedak padi, in-situ, subkritis*

**PRODUCTION OF BIODIESEL FROM RICE BRAIN IN  
SITU WITH CO<sub>2</sub> GAS PRESSURE IN WATER -  
SUBKRITIS METHANOL: EFFECT OF OPERATING  
PRESSURE TO PURITY AND YIELD BIODIESEL**

Supervisor : Siti Zullaikah, S.T, M.T, Ph. D  
Prof. Dr. Ir. H. M. Rachimoellah, Dipl. EST  
Name/NRP : Fermi Dio Alfaty NRP. 2315 105 020  
Hanindito Saktya Pradipta NRP. 2315 105 033

**ABSTRACT**

*In this study biodiesel was obtained from in-situ rice bran in water and subcritical methanol with the addition of CO<sub>2</sub> gas. Factors that affect the biodiesel content of in-situ rice bran in water and subcritical methanol such as reaction time, heating temperature, and CO<sub>2</sub> addition. In the production process, the addition of CO<sub>2</sub> to give the acid effect to the mixture inside the reactor. The rice bran oil used in this study contained 11.78% with free fatty acid (FFA) of 40.42%. Biodiesel is made from a mixture of rice bran, water, and methanol incorporated into a hydrothermal reactor equipped with heating, temperature control and pressure gauge and then pressurized with CO<sub>2</sub> gas. After reaching the desired temperature (200°C), the reaction time is calculated and stopped after the desired reaction time (3 hours). Then obtained the product and washed using n-hexane. Furthermore, n-hexane is separated by a rotary vacuum evaporator. In the process of making biodiesel from rice bran with subcritical method is obtained% best FAME 60,278% with% recovery oil equal to 232,17 ± 12,60%, FFA end indicate that progressively increase of pressure hence less result that is 3,27%, and Yield of best biodiesel crude 27.35 ± 1.48%. The best operating conditions are obtained when the operating pressure is 100 bar. This study shows that the addition of CO<sub>2</sub> also affects the operating conditions, which with the addition of CO<sub>2</sub> can increase the*

*pressure in the reactor so that the water-methanol condition in the liquid phase although the reaction occurs at high temperatures.*

***Keywords:*** *biodiesel, rice bran, rice bran oil, in-situ, subcritical, FAME*

## **KATA PENGANTAR**

Dengan mengucapkan puji dan syukur ke hadirat Allah SWT penulis akhirnya dapat menyelesaikan dengan baik penyusunan laporan skripsi dengan judul:

### **PEMBUATAN BIODIESEL DARI DEDAK PADI SECARA IN SITU DENGAN GAS PENEKAN CO<sub>2</sub> DALAM AIR - METANOL SUBKRITIS: PENGARUH TEKANAN OPERASI TERHADAP KEMURNIAN DAN YIELD BIODIESEL**

Laporan skripsi ini merupakan salah satu untuk kelulusan sehingga memperoleh gelar kesarjanaan di Jurusan Teknik Kimia FTI – ITS Surabaya.

Tak lupa itu penyusun mengucapkan terima kasih kepada pihak-pihak yang telah banyak membantu selama penyusunan laporan skripsi ini :

1. Tuhan Yang Maha Esa.
2. Bapak dan Ibu kami serta keluarga yang senantiasa mendoakan kami dan memberikan dukungan moril.
3. Bapak Juwari, S.T, M.Eng., selaku Ketua Jurusan Teknik Kimia FTI-ITS Surabaya.
4. Ibu Siti Zullaikah, S.T, M.T., Ph.D dan Bapak Prof. Dr. Ir. H. M. Rachimoellah, Dipl. EST, selaku Dosen Pembimbing yang selalu meluangkan waktu untuk memberikan saran, bimbingan dan dukungan kepada kami.
5. Bapak Prof. Dr. Ir. H. M. Rachimoellah, Dipl. EST selaku Kepala Laboratorium Biomassa dan Konversi Energi.
6. Ibu Orchidea Rachmaniah, S.T., M.T., Bapak Firman Kurniawansyah, S.T., M.Eng.Sc., Ph.D., dan Ibu Dr. Eva Oktavia Ningrum., S.T., M.Sc., sebagai penguji yang telah banyak memberikan masukan untuk penyempurnakan penelitian ini.
7. Bapak dan Ibu Dosen pengajar serta seluruh karyawan Jurusan Teknik Kimia.

8. Orang tua dan saudara-saudara kami serta teman - teman, atas doa, bimbingan, perhatian, dan kasih sayang yang selalu tercurah selama ini.

Kami menyadari bahwa laporan ini masih terdapat kekurangan, oleh karena itu kami sangat mengharapkan saran dan kritik dari semua pihak. Dan akhirnya kami selaku penyusun mohon maaf kepada semua pihak, apabila dalam penyusunan laporan ini terdapat kesalahan. Kami berharap laporan ini dapat bermanfaat bagi kita semua.

Surabaya, 26 Juli 2017

Penyusun

## DAFTAR ISI

LEMBAR PENGESAHAN	
ABSTRAK .....	i
ABSTRACT .....	iii
KATA PENGANTAR.....	vi
DAFTAR ISI.....	vii
DAFTAR GAMBAR .....	x
DAFTAR TABEL .....	xi
<b>BAB I PENDAHULUAN</b>	
I.1 Latar Belakang .....	I-1
I.2 Perumusan Masalah.....	I-3
I.3 Tujuan Penelitian.....	I-4
I.4 Manfaat Penelitian.....	I-4
<b>BAB II TINJAUAN PUSTAKA</b>	
II.1 Biodiesel dari Minyak Dedak Padi .....	II-1
II.2 Air - Metanol Subkritis .....	II-7
II.3 Karbondioksida .....	II-12
II.4 Pengaruh Suhu dan Tekanan Operasi pada pH.....	II-13
<b>BAB III METODOLOGI PENELITIAN</b>	
III.1 Bahan Penelitian .....	III-1
III.2 Ekstraksi Minyak Dedak Padi .....	III-1
III.3 Pembuatan Biodiesel .....	III-1
III.4 Analisa Hasil Penelitian.....	III-5
III.5 Diagram Alir Penelitian.....	III-6
<b>BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN</b>	
IV.1 Pengaruh Tekanan Operasi terhadap pH .....	IV-1
IV.2 Pengaruh Tekanan Operasi terhadap %Recovery Minyak .....	IV-5
IV.3 Pengaruh Tekanan Operasi terhadap Yield Crude Biodiesel .....	IV-6
IV.4 Pengaruh Tekanan Operasi terhadap FAME (Fatty Acid Methyl Ester) .....	IV-8
IV.5 Pengaruh Tekanan Operasi terhadap FFA (Free Fatty Acid) .....	IV-10

DAFTAR NOTASI .....	xii
DAFTAR PUSTAKA.....	xiii
APPENDIKS	
LAMPIRAN	

## DAFTAR GAMBAR

<b>Gambar II.1</b>	Titik kritis air .....	II-5
<b>Gambar II.2</b>	Titik kritis metanol.....	II-7
<b>Gambar II.3</b>	Diagram Fase CO <sub>2</sub> .....	II-8
<b>Gambar II.4</b>	Korelasi pH terhadap Fraksi Mol CO <sub>2</sub> .....	II-11
<b>Gambar III.1</b>	Skema Rangkaian Reaktor Hidrotermal.....	III-3
<b>Gambar III.2</b>	Skema Reaktor Hidrotermal.....	III-4
<b>Gambar III.3</b>	Profil suhu pada alat Agilent 7890A GC.....	III-6
<b>Gambar IV.1</b>	Reaktor simulasi proses Hysys Aspen Plus .....	IV-2
<b>Gambar IV.2</b>	Fraksi CO <sub>2</sub> dalam H <sub>2</sub> O pada fase liquid.....	IV-3
<b>Gambar IV.3</b>	Pengaruh tekanan operasi terhadap pH air .....	IV-4
<b>Gambar IV.4</b>	Pengaruh tekanan operasi terhadap %recovery minyak selama 3 jam .....	IV-5
<b>Gambar IV.5</b>	Pengaruh tekanan operasi terhadap % <i>yield crude biodiesel</i> .....	IV-7
<b>Gambar IV.6</b>	Hubungan antara %FAME tehadap Tekanan Operasi .....	IV-9
<b>Gambar IV.7</b>	Hubungan antara %FFA tehadap Tekanan Operasi .....	IV-10

## DAFTAR TABEL

<b>Tabel II.1</b>	Komposisi asam lemak pada Minyak Dedak Padi ..	II-1
<b>Tabel II.2</b>	Suhu dan tekanan kritis dari beberapa zat .....	II-4
<b>Tabel II.3</b>	Beberapa karakteristik air superkritis dan Air subkritis .....	II-6
<b>Tabel II.4</b>	pH untuk Sistem CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O pada Temperatur T dan Tekanan P.....	II-6
<b>Tabel II.5</b>	Parameter untuk untuk persamaan (1) dan (2).....	II-9
<b>Tabel III.1</b>	kondisi operasi reaktor hidrotermal .....	III-2
<b>Tabel III.2</b>	Analisa FFA .....	III-5
<b>Tabel IV.1</b>	Hasil analisa tiap Parameter .....	IV-11

# **BAB I**

## **PENDAHULUAN**

### **I.1 Latar Belakang**

Konsumsi bahan bakar nabati (BBN) sebagai energi terbarukan (renewable energy) di Indonesia saat ini masih rendah, yakni di bawah 10 persen dari konsumsi total energi. Energi fosil (minyak bumi, gas dan batu bara) diperkirakan masih akan dominan hingga 20-30 tahun ke depan. Guna mendorong pengembangan dan pemanfaatan BBN, pemerintah mengeluarkan berbagai kebijakan, termasuk aturan mengenai kewajiban pemakaian biodiesel. Menurut Ju dkk (2013), biodiesel merupakan salah satu bahan alternative yang ramah lingkungan, tidak mempunyai efek terhadap kesehatan dan bila dipakai sebagai bahan bakar kendaraan bermotor dapat menurunkan emisi jika dibandingkan dengan minyak diesel.

Biodiesel dapat dibuat dari berbagai bahan baku seperti minyak nabati dan lemak hewani yang berasal dari sumber daya yang dapat diperbarui. Namun kendala di dunia ada beberapa macam, salah satunya adalah biaya bahan baku untuk Biodiesel sangat mahal dapat mencapai 60-75% dari total produksi Biodiesel. Oleh karena itu diperlukan bahan baku yang memiliki biaya yang rendah. Dalam hal ini dapat digunakan dedak padi karena dedak padi merupakan limbah dari proses penggilingan padi, sehingga penggunaan dedak padi sangat mengurangi biaya bahan baku.

Beberapa penelitian telah menunjukkan bahwa dedak padi dapat dimanfaatkan sebagai biodiesel karena dedak padi mengandung minyak 15-23%, sehingga dedak padi cukup potensial untuk dijadikan biodiesel. Namun dedak padi memiliki kandungan asam lemak yang tinggi karena didalam dedak padi terdapat enzim lipase yang bergerak aktif ketika proses penggilingan padi dan enzim lipase mengkonversi asam secara cepat sehingga asam lemak pada dedak padi menjadi tinggi.

Produksi minyak dedak padi dihasilkan melalui ekstraksi soxhlet dengan menggunakan solvent N-Hexan, namun pada

proses ekstraksi secara konvensional ini dibutuhkan waktu ekstraksi yang lama dan dibutuhkan solvent dengan jumlah yang cukup banyak sehingga untuk produksi biodiesel menggunakan ekstraksi konvensional sangat membutuhkan biaya produksi yang cukup besar. Pada proses produksi juga diperlukan proses yang menghemat biaya produksi. Produksi biodiesel dari dedak padi telah dikembangkan, pada proses produksi ini digunakan kondisi superkritis dimana pada kondisi superkritis minyak dedak padi dan metanol menjadi satu fase jadi pencampuran sempurna telah tercapai untuk membuat biodiesel dan konversi tinggi (>95%) didapatkan dalam beberapa menit tanpa membutuhkan katalis (Saka and Kusdiana, 2001; Demirbas, 2008). Namun pada proses superkritis, temperatur tinggi (300°C - 350°C) dan tekanan tinggi (20 - 35 MPa) memerlukan alkohol berlebih, rasio molar alkohol dan minyak 40:1 - 42:1 (kasim dkk, 2010). Kemudian ketika kondisi operasi ini diturunkan dari 250°C - 280°C dan pada tekanan 15 - 20 Mpa, rasio molar alkohol dan minyak menjadi 24:1 dan 30:1 dengan menambahkan *co-solvent*. Akan tetapi penambahan *co-solvent* memberikan dampak negatif pada lingkungan dan kemurnian biodiesel yang dihasilkan. Teknik superkritis juga memerlukan energi yang besar sehingga biaya yang dibutuhkan juga besar (Ju dkk, 2013).

Pendekatan baru untuk produksi biodiesel telah dikembangkan dengan mereaksikan metanol dan bahan baku minyak dalam kondisi subkritis. Konversi biodiesel yang dihasilkan tinggi lebih dari 95% dapat dicapai dalam waktu yang relatif singkat dan tanpa katalis. Proses yang dilakukan lebih sederhana dan dapat dibandingkan dengan metode konvensional atau superkritis yang akan membuat produksi biodiesel lebih ekonomis dan berkelanjutan. Metode ini berlaku untuk minyak dengan kadar FFA tinggi (Ju dkk., 2013). Pembuatan biodiesel yang lebih ekonomis dapat ditingkatkan dengan menerapkan "proses in-situ", seperti esterifikasi asam in-situ (Ozgul-Yücel dan Türkyay, 2002;. Yustianingsih dkk, 2009).

Proses pengolahan dengan metode air subkritis adalah teknologi yang ramah lingkungan dengan berbagai aplikasinya, seperti ekstraksi, hidrolisis, dan oksidasi senyawa organik. Air subkritis didefinisikan sebagai air panas pada suhu berkisar antara 100 dan 374<sup>0</sup>C di bawah tekanan tinggi untuk mempertahankan air dalam kondisi liquid. Dielektrik konstan, yang dapat diubah oleh suhu, adalah faktor yang paling penting ketika menggunakan air sebagai pelarut ekstraksi; itu menurun dari 80 (pada suhu kamar) ke 27 (di 250<sup>0</sup>C) yang hampir sama dengan etanol pada suhu kamar. Di sisi lain, air subkritis telah banyak digunakan untuk hidrolisis senyawa organik. Baru-baru ini penelitian yang menggunakan air subkritis untuk hidrolisis dan konversi biomassa dan karbohidrat (*Pourali dkk., 2009*).

Dalam penelitian ini akan dipelajari produksi biodiesel secara in situ dari dedak padi dalam air - metanol subkritis tanpa menggunakan katalis dan pengaruh gas penekan CO<sub>2</sub> terhadap kemurnian dan *yield* dari produk biodiesel yang dihasilkan. Penggunaan air subkritis dalam penelitian ini adalah sebagai pelarut atau *solvent* kemudian metanol subkritis bereaksi dengan minyak dedak padi yang terbentuk biodiesel secara langsung. Dari dasar ini penelitian produksi biodiesel dari dedak padi secara in situ dalam air -metanol subkritis perlu dilakukan. Selain untuk meningkatkan nilai ekonomis dari dedak padi, dalam penelitian ini juga untuk mempelajari pengaruh waktu, tekanan dan suhu yang terbaik.

## **I.2 Perumusan Masalah**

Proses pembuatan Biodiesel secara In situ sangat dipengaruhi oleh waktu reaksi, dimana apabila waktu reaksi yang terlalu lama akan membuat ekstraksi yang terjadi kurang maksimal, sehingga waktu reaksi ditetapkan dengan rentang waktu yang pendek dan mengubah tekanan operasi menjadi lebih tinggi.

### **I.3 Tujuan Penelitian**

Mempelajari pengaruh gas penekan CO<sub>2</sub> pada air - metanol subkritis pada suhu 200°C dan waktu 180 menit terhadap kemurnian (%FAME), *yield crude* biodiesel, %*recovery* minyak, FFA dan komposisi dari dedak padi yang dihasilkan.

### **I.4 Manfaat Penelitian**

Manfaat yang diharapkan dari penelitian ini adalah hasil penelitian ini diharapkan memberikan informasi tentang produksi biodiesel dari dedak padi menggunakan air - metanol subkritis. Sebagai bahan referensi dan informasi bagi penulis selanjutnya yang tertarik untuk mengkaji dan meneliti untuk mencari kondisi optimum pada pembuatan biodiesel menggunakan air subkritis. Selain itu, diharapkan dapat memperoleh bahan bakar alternatif yang lebih ramah lingkungan dan aman karena tidak mengandung racun serta mampu mengembangkan teknologi-teknologi baru didalam proses pembuatan bahan bakar nabati yang dapat memberikan hasil yang paling baik dari segi kualitas dan kuantitas

## BAB II TINJAUAN PUSTAKA

### II.1 Biodiesel Dari Minyak Dedak Padi

Dengan kadar FFA maksimal 77%, cara terbaik untuk mengambil minyak dedak adalah melalui ekstraksi menggunakan pelarut mudah menguap, seperti metanol, heksan atau Isopropil Alkohol. *Vegetable oil* yang mengandung trigliserida dan atau *Free Fatty Acid* biasanya diekstrak dengan hexane atau metanol. Minyak dedak hasil ekstraksi (minyak dedak mentah) dipisahkan dari pelarut melalui proses penguapan. Komposisi asam lemak minyak dedak padi (**Tabel II.1**) paling mirip dengan kacang tanah. Senyawa utamanya adalah palmitic, Linolenat-oleat, oleat-linoleat-palmitat, palmitat-linoleat-linoleat, linolenat-linoleat- Palmitic, dan trioleic (*Bailey, 2005*).

**Tabel II.1** Komposisi asam lemak pada Minyak Dedak Padi

<b>Fatty acid composition</b>	<b>Percent</b>
C14:0	0.6
C16:0	21.5
C18:0	2.9
C18:1	38.4
C18:2	34.4
C18:3	2.2

*C14:0 – myristate, C16:0 – palmitate, C18:0 – stearate, C18:1 – oleate, C18:2 – linoleate, C18:3 – linolenate,*  
(*Bailey, 2005*)

Esterifikasi adalah reaksi asam lemak bebas dengan alkohol membentuk ester dan air. Esterifikasi biasanya dilakukan jika minyak yang diumpankan mengandung asam lemak bebas tinggi. Dengan esterifikasi, kandungan asam lemak bebas dapat dikonversi menghasilkan ester. Reaksi ini dilaksanakan dengan menggunakan katalis padat (heterogen) atau katalis cair (homogen).

Reaksi Esterifikasi :



Faktor-faktor yang berpengaruh pada reaksi esterifikasi antara lain :

a. Waktu reaksi

Semakin lama waktu reaksi maka kemungkinan kontak antar zat semakin besar sehingga akan menghasilkan konversi yang besar. Jika kesetimbangan reaksi sudah tercapai maka dengan bertambahnya waktu reaksi tidak akan menguntungkan karena tidak memperbesar hasil.

b. Pengadukan

Pengadukan akan menambah frekuensi tumbukan antara molekul zat pereaksi dengan zat yang bereaksi makin baik sehingga mempercepat reaksi dan reaksi terjadi sempurna.

Semakin besar tumbukan maka semakin besar pula harga konstanta kecepatan reaksi. Sehingga dalam hal ini pengadukan sangat penting mengingat larutan minyak-katalis-metanol merupakan larutan yang *immiscible*.

c. Katalisator

Katalisator berfungsi untuk mengurangi tenaga aktivasi pada suatu reaksi sehingga pada suhu tertentu harga konstanta kecepatan reaksi semakin besar. Pada reaksi esterifikasi yang sudah dilakukan biasanya menggunakan konsentrasi katalis antara 1 - 4 % berat sampai 10 % berat campuran pereaksi (Widi, 2013).

d. Suhu Reaksi

Semakin tinggi suhu yang dioperasikan maka semakin banyak konversi yang dihasilkan, hal ini sesuai dengan persamaan Arrhenius. Bila suhu naik maka harga K makin besar sehingga reaksi berjalan cepat dan hasil konversi makin besar. Tujuan penelitian ini adalah untuk mengetahui kondisi operasi optimum (suhu dan penambahan katalis) pada reaksi esterifikasi dalam menghasilkan metil ester sebagai biodiesel dengan umpan dari hasil proses ekstraksi minyak dedak.

Dari penelitian Simatupang dan Siregar (2013), didapatkan kemurnian biodiesel tertinggi sebesar 89,07% pada kondisi operasi 200°C dengan penambahan CO<sub>2</sub> (5bar) dan waktu reaksi 3 jam. Sedangkan untuk Yield biodiesel tertinggi didapat sebesar 94,16% pada kondisi operasi 200°C dengan penambahan CO<sub>2</sub> (5 bar) dan waktu reaksi 1 jam.

Ekstraksi minyak dedak padi menurut Zullaikah dkk (2017) dapat dicapai dalam 3 jam pada 200°C, 4 MPa (di bawah CO<sub>2</sub> Atmosfer) dan konsentrasi metanol 43,8% berat. Biodiesel tertinggi juga dapat dicapai pada kondisi operasi tersebut. Data percobaan menunjukkan bahwa hidrolisis minyak dedak padi. Air-metanol subkritis juga mampu memecah karbohidrat kompleks dalam dedak padi menjadi gula sederhana yang larut dalam fasa aquos sehingga bisa dipisahkan dari biodiesel.

Menurut Kasim dkk, (2010) menyebutkan pembuatan biodiesel dengan dua tahap in-situ didapatkan %FAME menggunakan dedak padi jenis A dan B sebesar 96,8% dan 97,4%. Tahap pertama esterifikasi menggunakan katalis asam dan dilanjutkan dengan transesterifikasi menggunakan katalis basa. FFA dari dedak padi A didapatkan sebesar 3% sedangkan FFA dari dedak padi B sebesar 30%.

Proses pembuatan biodiesel menurut Zullaikah dkk (2005), dengan katalis asam dua tahap didapatkan konversi yang efisien dari minyak dedak padi menjadi metil ester asam lemak (FAME). Kadar FAME 55-90% dalam produk reaksi diperoleh. Lebih dari 98% FFA bereaksi dalam 2 jam. Fasa organik dari produk reaksi step pertama digunakan sebagai substrat untuk katalis asam kedua pada 100°C. Dengan reaksi metanolisa dua langkah ini, lebih dari 98% FAME dalam produk dapat diperoleh dalam waktu kurang dari 8 jam.

## **II.2 Air-Metanol Subkritis**

### **II.2.1 Air Subkritis**

Ketika substansi mencapai sifat titik kritis dari fase cair dan gas berkumpul maka akan membuat satufase fluida superkritis

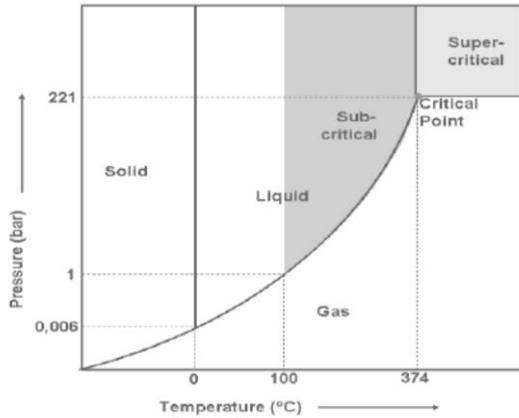
homogen. Tekanan kritis adalah sama dengan tekanan uap pada suhu kritis. Ada Juga volume molar kritis yang volume molarnya setara satu mol zat pada titik kritis. Keadaan zat di bawah titik kritis yang disebut sebagai "cairan subkritis", sedangkan di atas titik kritis ini disebut sebagai "fluida superkritis" (Cengel, Y.A., Boles, M.A. 2002). Beberapa suhu dan tekanan kritis zat yang tercantum dalam **Tabel II.2**.

**Tabel II.2** Suhu dan tekanan kritis dari beberapa zat

Substance	Critical temperature (°C)	Critical pressure (atm)
NH <sub>3</sub>	132	111.5
O <sub>2</sub>	-119	49.7
CO <sub>2</sub>	31.2	73.0
H	-239.95	12.8
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	241	62.18
CH <sub>4</sub>	-82.3	45.79
H <sub>2</sub> O	374	217.7

*Cengel, Y.A., Boles, M.A. 2002*

Seperti diketahui, air dapat dalam bentuk fase padat, cair dan gas. Ini berarti bahwa sifat fisika kimia air seperti dielektrik konstan, kepadatan, tegangan permukaan, entalpi, dll dapat berubah tergantung pada suhu atau tekanan. Sebagai tambahan air juga memiliki kapasitas panas spesifik yang tinggi. Fenomena ini membuat air berguna dalam beberapa aplikasi. Seperti yang disebutkan sebelumnya, titik kritis air 374°C dan 22,1 MPa dan di bawah titik air ini memiliki keadaan cair subkritis sementara di atas titik ini disebut sebagai kondisi fluida superkritis (Hendry, 2012). Daerah utama kondisi dari air bersamaan dengan suhu dan tekanan yang ditunjukkan pada **Gambar II.1**



**Gambar II.1** Titik kritis air (Nasrullah, 2014)

Subkritis dan superkritis air secara luas digunakan dalam berbagai aplikasi dari ekstraksi fluida superkritis, pengolahan hidrotermal pada degradasi limbah berbahaya. Keunikan dari cairan superkritis terutama timbul dari sifat gas dan cair mereka. Sifat difusivitas tinggi dan viskositas rendah seperti gas, sedangkan kepadatan tinggi yang tidak normal untuk senyawa gas adalah seperti cairan.

Perubahan substansial dalam sifat air terjadi di sekitar titik kritis. Misalnya, di dekat titik kritis air mempunyai sifat kompresibilitas yang tinggi. Densitasnya hampir tidak ada perubahan dalam fase dari cair seperti gas ke padat ketika suhu naik dari 300 sampai 450°C. Perubahan ini mencerminkan sifat-sifat lainnya seperti viskositas, polaritas, energi solvasi, tingkat ikatan hidrogen, kekuatan dielektrik, dll (Peterson, 2008).

Karakteristik air seperti ikatan hidrogen membuatnya menjadi pelarut non-organik yang cukup baik. Sebagian besar bahan organik sukar untuk membuat ikatan hidrogen dan itulah mengapa mereka tidak larut dalam air dengan mudah. Polaritas air juga memainkan peran awal. Kemampuan diferensial dalam

molekul air, salah satu ujung memiliki muatan positif dan ujung lainnya memiliki muatan negatif, memiliki kemampuan untuk menarik molekul polar lainnya, kemudian membantu untuk melarutkan zat polar lainnya. Namun, sebagian dari molekul organik adalah nonpolar sehingga mereka tidak dapat larut dalam air. Ikatan hidrogen juga penting dalam kapasitas panas air. Jika suhu air meningkat, interaksi hidrogen yang meluas akan pecah dan dibutuhkan energi ekstra untuk dimasukkan ke dalam untuk memecah ikatan tersebut.

Sifat subkritis dan superkritis air ditunjukkan pada **Tabel II.3**. Dengan demikian, air di kondisi subkritis dan superkritis menunjukkan karakteristik yang berbeda. Keduanya memiliki aplikasi khusus mereka sendiri tergantung pada produk yang diinginkan. Penggunaan metode subkritis ini lebih menghemat energy karena dilakukan pada suhu dan tekanan subkritisnya, lebih menghemat penggunaan reaktan karena bercampur dengan air dan tidak menggunakan katalis sehingga menghemat biaya produksi.

**Tabel II.3** Beberapa karakteristik air superkritis dan air subkritis

State	Temperature (°C)	Pressure (MPa)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Ionic product log $K_w$ (mol <sup>2</sup> /l <sup>2</sup> )	Dielectric constant
Supercritical water	400	40	0.5	-12.8	9.6
Subcritical water	280	40	0.8	-10.9	25.2

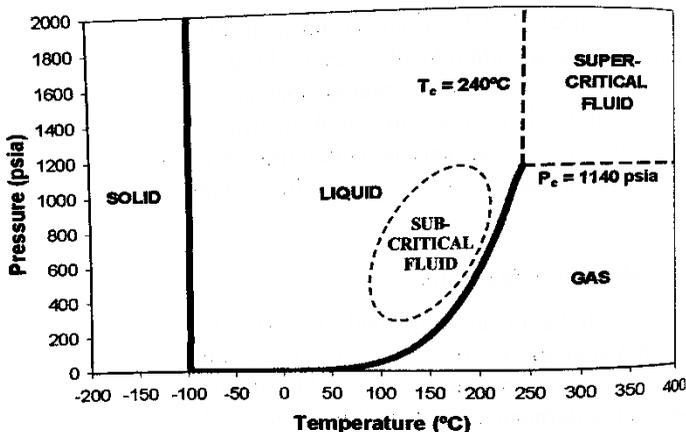
## II.2.2 Metanol Subkritis

Metanol atau dikenal dengan Metil Alkohol merupakan senyawa organik yang terdiri dari atom C, H dan O. Metanol merupakan bentuk alcohol sederhana dengan rumus kimia CH<sub>3</sub>OH. Metanol juga merupakan turunan senyawa hidrokarbon yang mempunyai gugus hidroksil sehingga dapat dioksidasi atau esterifikasi. Pada kondisi ruangan, metanol berbentuk cairan ringan yang mudah menguap, tidak berwarna, mudah terbakar dan beracun dengan bau yang khas. Metanol biasanya digunakan

sebagai pendingin anti beku, pelarut, bahan bakar dan sebagai adiktif bagi ethanol di industri.

Metanol diproduksi secara alami oleh metabolisme anaerobik oleh bakteri. Hasil dari proses tersebut adalah uap metanol yang setelah beberapa hari akan menguap, teroksidasi dengan bantuan sinar matahari menjadi karbon dioksida dan air.

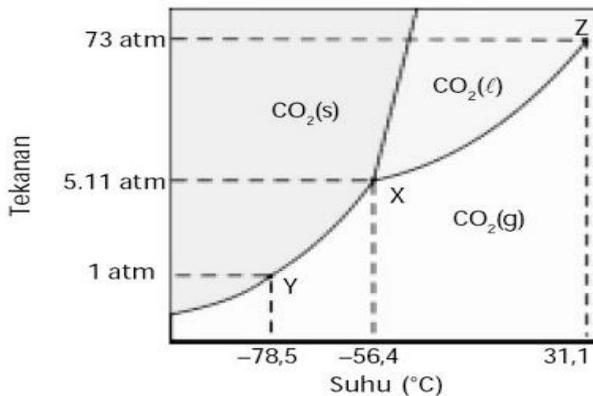
Dalam pembuatan biodiesel secara konvensional, metanol berperan sebagai reaktan dengan trigliserida. Akan tetapi reaksi hanya akan berjalan jika ditambahkan katalis dan membutuhkan metanol yang banyak. Untuk menghindari hal tersebut maka digunakanlah metanol dan air pada kondisi subkritis. Kondisi subkritis ini adalah kondisi pada saat berada pada suhu dan tekanan di atas titik didihnya dan di bawah titik kritisnya, sehingga berada pada fase cair, sebagaimana terdapat pada **gambar II.2**. Metanol memiliki titik didih  $64,7^{\circ}\text{C}$  pada tekanan atmosfer dengan  $P_c = 7,86 \text{ MPa}$  dan  $T_c = 240^{\circ}\text{C}$ .



**Gambar II.2** Titik kritis metanol (Nasrullah, 2014)

### II.3 Karbondioksida

Karbondioksida ( $\text{CO}_2$ ) atau zat asam arang adalah sejenis senyawa kimia yang terdiri dari dua atom oksigen yang terikat secara kovalen dengan sebuah atom karbon.  $\text{CO}_2$  berada pada fase gas pada suhu dan tekanan atmosfer standart bumi. Konsentrasi rata-rata  $\text{CO}_2$  di atmosfer adalah 387 ppm berdasarkan volume dan bervariasi untuk setiap lokasi di Bumi. Sebagai mana ditunjukkan pada **Gambar II.3**, titik *triple*  $\text{CO}_2$  berkisar antara 518 kPa dan 216,5 K. Pada tekanan dbawah 5,1 atm  $\text{CO}_2$  berada pada fase gas dan pada temperature dibawah  $-78,51^\circ\text{C}$  berada pada fase padat yang biasanya dikenal dengan nama dry ice. Titik kritis  $\text{CO}_2$  adalah 7,38 MPa dan  $30,43^\circ\text{C}$ . Pada  $\text{CO}_2$  cair mengubah warna lakmus biru menjadi merah muda, artinya  $\text{CO}_2$  bersifat asam. Pada keadaan STP, kerapatan  $\text{CO}_2$  berkisar  $1,98 \text{ kg/m}^3$  atau kurang lebih 1,5 kali lebih berat dari udara.



**Gambar II.3** Diagram Fase  $\text{CO}_2$  (Nasrullah, 2014)

Pada proses produksi biodiesel dalam air subkritis ini, dilakukan penambahan karbondioksida untuk memberikan efek asam terhadap campuran didalam reaktor. Karena dalam beberapa penelitian yang telah dilakukan dalam proses produksi dilakukan dalam keadaan asam khususnya penggunaan katalis yang cukup

mahal. Sehingga diharapkan gas penekan CO<sub>2</sub> dapat dimanfaatkan sebagai pengganti katalis asam dimana di dalam reaksi.

## II.4 Pengaruh Suhu dan Tekanan Operasi pada pH

Penelitian untuk sistem CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O dipelajari didalam beberapa variable dengan range (308,8-423,2)K pada tekanan samapi 15,4 MPa. Hasil eksperimen disimpulkan dalam **Tabel II.4**. Beberapa literature yang didapatkan pada kondisi yang sama juga dibandingkan dengan data dari penelitian ini.

**Tabel II.4** pH untuk Sistem CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O pada Temperatur T dan Tekanan P

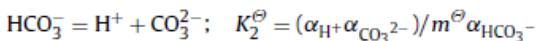
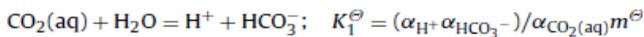
T/K	p/MPa	pH	px
308.3	0.38	3.71	2.78
308.3	0.61	3.58	2.58
308.3	0.97	3.46	2.38
308.3	2.43	3.22	2.00
308.3	6.23	3.05	1.69
308.3	9.28	3.01	1.63
308.3	15.38	2.97	1.61
323.0	0.38	3.76	2.93
323.0	0.61	3.63	2.69
323.0	0.98	3.52	2.48
323.0	2.43	3.36	2.11
323.0	6.23	3.14	1.80
323.0	9.28	3.07	1.71
323.0	15.36	3.04	1.66
343.0	0.38	3.89	3.06
343.0	0.61	3.72	2.85
343.0	0.99	3.59	2.63
343.0	2.43	3.42	2.26
343.0	6.22	3.25	1.91
343.0	9.28	3.18	1.79
343.0	15.39	3.12	1.70
368.1	0.6	3.97	3.01
368.1	1.00	3.77	2.77
368.1	2.42	3.56	2.38
368.1	6.36	3.35	1.99
368.1	9.3	3.28	1.87
368.1	15.41	3.23	1.74
398.3	1.00	3.97	2.92
398.3	2.44	3.63	2.48
398.3	6.29	3.47	2.07
398.3	9.36	3.34	1.92
398.3	15.36	3.32	1.76
423.2	1.00	4.11	3.12
423.2	2.44	3.78	2.55
423.2	6.29	3.59	2.11
423.2	9.36	3.54	1.94
423.2	15.37	3.49	1.76

(Cheng Peng dkk, 2013)

pH dari CO<sub>2</sub> saturated water berkurang dengan menaikkan tekanan dan menurunkan temperature. Perilaku ini mengikuti trend yang sama ditemukan untuk kelarutan CO<sub>2</sub> didalam air. Dapat diketahui bahwa pH dari sistem awal (CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O) berkurang dengan cepat dengan kenaikan tekanan tetapi lebih lambat pada tekanan tinggi. Perbedaan yang lainnya menemukan bahwa d(pH)/dp menurun secara signifikan setelah mencapai tekanan 5 MPa dibandingkan dengan penurunan sedikit demi sedikit dari d(pH)/dp sampai tekanan mencapai 10 MPa.

Pada range temperature diatas 343 K dan tekanan CO<sub>2</sub> meningkat dari 7,1 MPa sampai 20 MPa, pH menurun dari 2,83 ke 2,80 sebagai pengaruh kenaikan tekanan memusatkan pH dalam daerah subkritis pada temperature 295,15 K dengan kenaikan tekanan 0,95 ke 8 MPa, dimana pengurangan pH dari 2,78 ke 2,74 sebagai kenaikan tekanan dari 8 ke 10,3 MPa. Pada T=308; 324 dan 343 K dicapai kesimpulan yang sama. Dapat disimpulkan bahwa setelah mencapai 10 MPa, selanjutnya perubahan dalam pH tidak menentu. pH minimum yang didapatkan pada T=308; 323 dan 343 K adalah 2,97; 30,04 dan 3,12 secara berturut- turut.

Dapat dipelajari bahwa pH minimum yang didapatkan dalam setiap isotherm signifikan lebih tinggi daripada nilai pH yang didapatkan pada temperature rendah. Perilaku ini dapat di jelaskan dengan kelarutan CO<sub>2</sub> dalam air dan dengan mengikuti disosiasi reaksi dan pengaruh konstanta kesetimbangan dalam larutan:

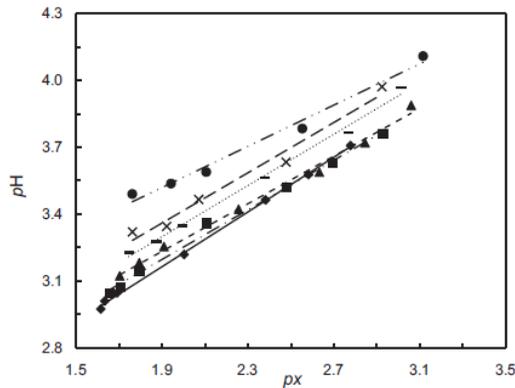


Untuk praktik dan modeling diperlukan sebuah persamaan empiris untuk menjelaskan pengaruh pH terhadap temperature dan tekanan CO<sub>2</sub> dibawah kondisi saturasion. Dari **Gambar II.4** sangat jelas

bahwa pada setiap temperature dapat di korelasikan sebagai fungsi linier dari fraksi mol CO<sub>2</sub> :

$$pH = A(px)+B$$

dimana, x adalah fraksi mol CO<sub>2</sub> didalam fasa liquid dan  $px = -\log_{10}(x)$ .



**Gambar II.4** Korelasi pH terhadap Fraksi Mol CO<sub>2</sub> (*Cheng Peng dkk, 2013*)

Agar supaya mendapatkan sebuah model yang empiris untuk range temperature dan tekanan, parameter A dan B dalam persamaan mewakili sebagai fungsi temperature sebagai berikut :

$$A = a_0 + a_1 \left( \frac{T}{T_0} \right) + a_2 \left( \frac{T}{T_0} \right)^2 + a_3 \left( \frac{T}{T_0} \right)^3 \quad \dots(1)$$

$$B = b_0 + b_1 \left( \frac{T}{T_0} \right) + b_2 \left( \frac{T}{T_0} \right)^2 + b_3 \left( \frac{T}{T_0} \right)^3, \quad \dots(2)$$

Dimana  $T_0 = 300K$ . Menampilkan parameter dalam persamaan diketahui dalam **Tabel II.5**

**Tabel II.5** Parameter untuk persamaan (1) dan (2)

$a_0$	43.7097	$b_0$	-94.8412
$a_1$	-108.0470	$b_1$	243.1514
$a_2$	89.7902	$b_2$	-202.7868
$a_3$	-24.7552	$b_3$	56.2796

## **BAB III METODOLOGI PENELITIAN**

### **III.1 Bahan Penelitian**

Bahan baku yang digunakan pada penelitian ini adalah dedak padi IR 64 dari Banyuwangi, sebelum digunakan dedak padi diayak terlebih dahulu untuk memisahkan impurities yang terikut di dalam dedak padi. Bahan lain yang digunakan adalah N-heksan, metanol dari *Anhui Fulltime* (Anhui, China) dan gas CO<sub>2</sub> dari Aneka Gas.

### **III.2 Ekstraksi Minyak Dedak Padi**

Dedak padi sebanyak 50 gram dimasukkan kedalam kertas saring kemudian dimasukkan kedalam soxhlet. N-heksan sebanyak 350 mL dimasukkan kedalam *round bottom flask* volume 500 mL yang dilengkapi dengan pemanas dan terhubung dengan kondensor refluks. Larutan N-heksan kemudian dipanaskan hingga mencapai suhu 70°C. Waktu ekstraksi dilakukan selama 3 jam. Kemudian pelarut dipisahkan dari minyak dengan *rotary vacuum evaporator* (Yamato RE-46).

### **III.3 Pembuatan Biodiesel**

#### **III.3.1 Proses Pembuatan Biodiesel In-Situ dalam Air dan Methanol Subkritis Tekanan 40, 60 dan 80 bar**

Pada penelitian pembuatan biodiesel tanpa katalis dengan air dan metanol subkritis menggunakan serangkaian reaktor hidrotermal (**Gambar III.1**). Dimulai dengan menimbang dedak padi seberat 5 gram. Kemudian mengatur suhu pemanas 200°C. Kemudian menyiapkan methanol 20 ml dan aquadest 20 ml. Dedak padi, air, dan metanol dimasukkan kedalam reaktor (**Gambar III.2**) yang berbentuk tubing berbahan SS-316 yang berasal dari Swagelok dengan OD = 0,75 inch; ID = 0,58 inch dan mampu menahan tekanan 338 bar dan temperature maksimal 605°C. Setelah dipastikan sudah tidak ada kebocoran, CO<sub>2</sub> dialirkan dengan tekanan awal 23 bar kemudian reaktor mulai dipanaskan

dan dijaga suhu pada 200°C dan tekanan 40; 60; 80 bar. Ketika suhu dalam reaktor naik, tekanan yang semula 23 bar juga akan ikut naik secara signifikan. Pada suhu reaktor konstant di kisaran suhu 200°C dan tekanan 40; 60; 80 bar, perhitungan waktu reaksi mulai dihitung hingga 3 jam. Produk yang telah dikeluarkan dari reaktor dibilas dengan N-Heksan dengan pengadukan selama 10 menit. Kemudian dipisahkan dengan *rotary vacuum evaporator* (Yamato RE-46) antara n-heksan dan biodiesel dengan suhu 35°C selama 45 menit.

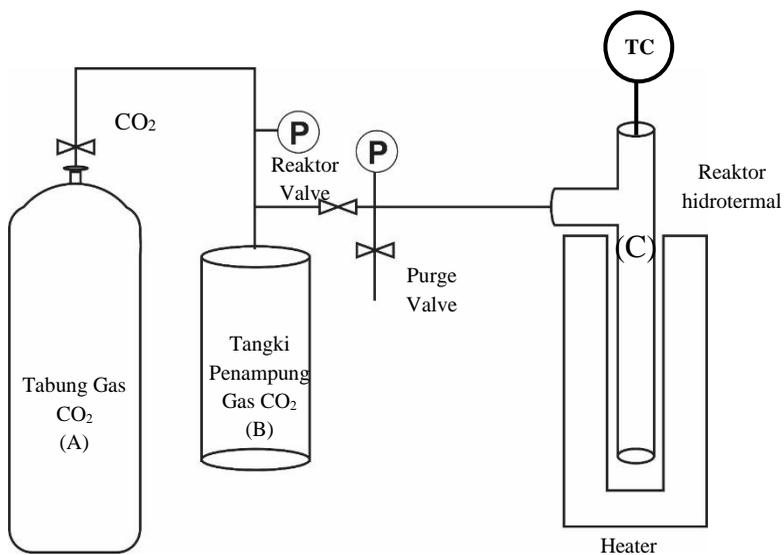
### III.3.2 Proses Pembuatan Biodiesel In-Situ dalam Air dan Methanol Subkritis Tekanan 100 bar

Proses *pretreatment* dibutuhkan agar tekanan yang diharapkan 100 bar dapat tercapai. *Pre-treatment* pada tekanan 100 bar adalah menambahkan air dingin  $\pm$  (5-15°C) pada tangki penampung CO<sub>2</sub> (**Gambar III.1**), air dingin yang sudah ditambahkan dibuang selanjutnya ditambahkan air panas (80-100°C) agar tekanan pada *pressure controller* dapat naik hingga 25 bar, setelah itu sampel dimasukkan ke dalam reaktor (**Gambar III.2**) dan melakukan step seperti sebelumnya. Setelah waktu reaksi selama 3 jam selesai, reaktor (C) didinginkan dengan air es hingga suhu 5-15°C, dan tekanan akan turun seiring dengan turunnya suhu. Biasanya tekanan yang tersisa kurang dari 5 bar. Kemudian secara perlahan *bonnet needle valve* dibuka hingga tekanan ambien. Setelah mencapai tekanan ambient, reaktor dibuka dan produk dalam reaktor dikeluarkan. Produk yang telah dikeluarkan dari reaktor dibilas dengan N-Heksan dengan pengadukan selama 10 menit. Kemudian dipisahkan dengan *rotary vacuum evaporator* (Yamato RE-46) antara n-heksan dan biodiesel dengan suhu 35°C selama 45 menit. Dilakukan perhitungan %*yield crude biodiesel* yang didapatkan. Dilakukan perhitungan sebagai berikut:

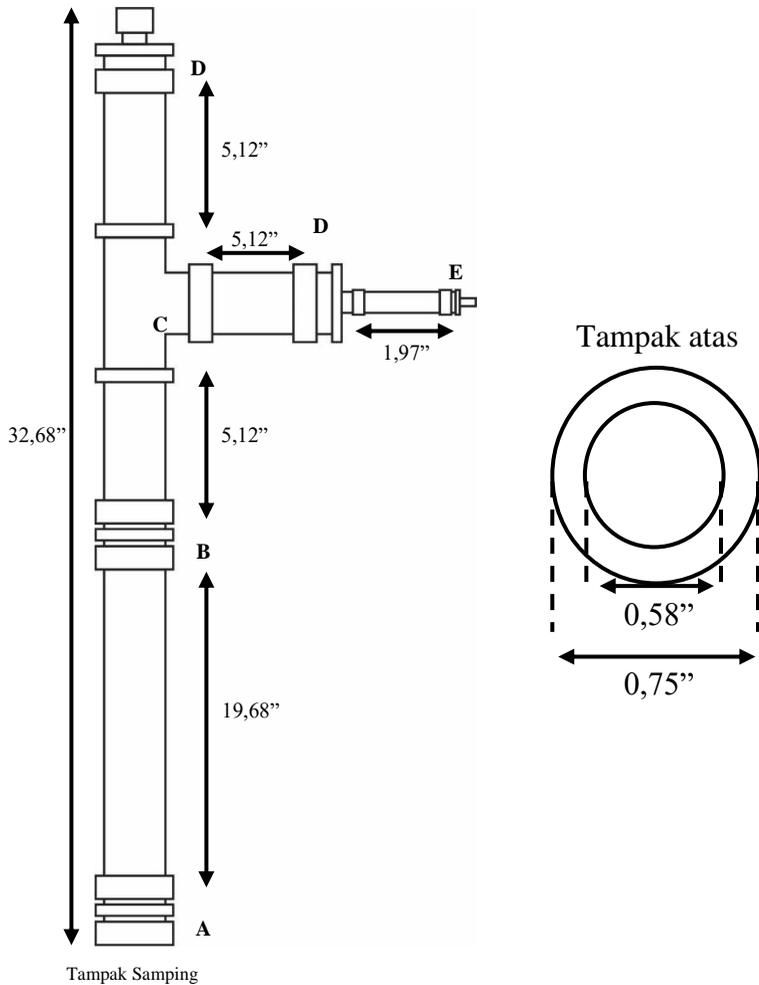
$$\% \text{yield crude biodiesel} = \frac{\text{massa crude biodiesel (gram)}}{\text{massa dedak padi yang digunakan (gram)}} \times 100\%$$

**Tabel III.1** kondisi operasi reaktor hidrotermal.

Suhu (°C)	Penambahan CO <sub>2</sub>	Tekanan Reaktor	Tekanan Operasi	Fase
200°C	23 bar	17 bar	40 bar	Liquid
	37 bar	23 bar	60 bar	
	60 bar	20 bar	80 bar	
	65 bar	25 bar	100 bar	



**Gambar III.1** Rangkaian Reaktor Hidrotermal



**Gambar III.2** Reaktor Hidrotermal

### III.4 Analisa Hasil Penelitian

#### III.4.1 Analisa Asam Lemak Bebas/ FFA

Analisa FFA dengan metode titrasi sesuai dengan AOCS *official method* Ca 5a-40 yang telah dimodifikasi seperti pada penelitian yang telah dilakukan oleh (Rukunudin, 1998).

**Tabel III.2** Analisa FFA

FFA Range %	Berat minyak (g)	Volume etil alkohol (ml)	Normalitas NaOH (N)
0,01 – 0,2	5,64	5	0,013
0,2 – 1	2,82	5	0,013
1 – 30	0,7	7,5	0,031
30 – 50	0,7	10	0,13
50 – 100	0,35	10	0,125

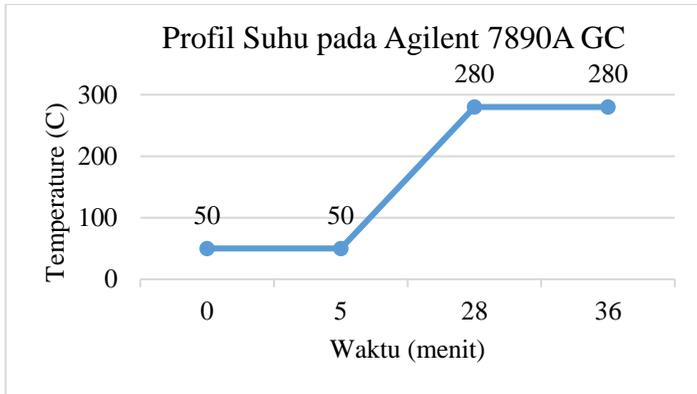
Prosedur analisa FFA yang dilakukan adalah sebagai berikut :

Sebanyak 0,7 gram minyak di tambahkan ke dalam erlenmeyer. Methanol 7,5 ml ditambahkan ke dalam erlenmeyer. Selanjutnya larutan dipanaskan hingga suhu 50°C disertai pengadukan. Indikator PP dimasukkan sebanyak 3 tetes. Titrasi dilakukan dengan menggunakan larutan NaOH 0,031 N hingga larutan berwarna merah jambu.

$$\%FFA = \frac{Volume\ Alkali\ (ml) \times Normalitas\ Alkali \times 28,7}{Berat\ Sample\ (gr)}$$

#### III.4.3 Analisa Kemurnian Biodiesel (FAME) menggunakan GC

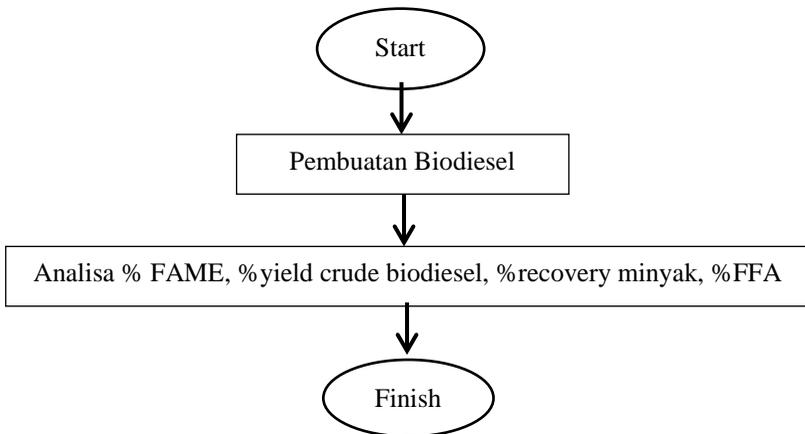
Kemurnian biodiesel (FAME) dalam biodiesel dianalisa dengan Agilent 7890A Gas Chromatograph dengan menggunakan kolom HP-5MS Agilent 19091S-105 (60 m x 200 µm x 0,33 µm) dengan detektor flame ionization (FID). Temperatur dari kolom dimulai pada suhu 50°C ditahan 5 menit, meningkat hingga 280°C dengan peningkatan 10°C/menit, dan dijaga pada suhu 280°C selama 8 menit sesuai dengan **Gambar III.3**. Split ratio sebesar 100:1 dengan gas pembawa adalah helium. Perhitungan % FAME didasarkan pada persen area dari setiap peak yang ada.



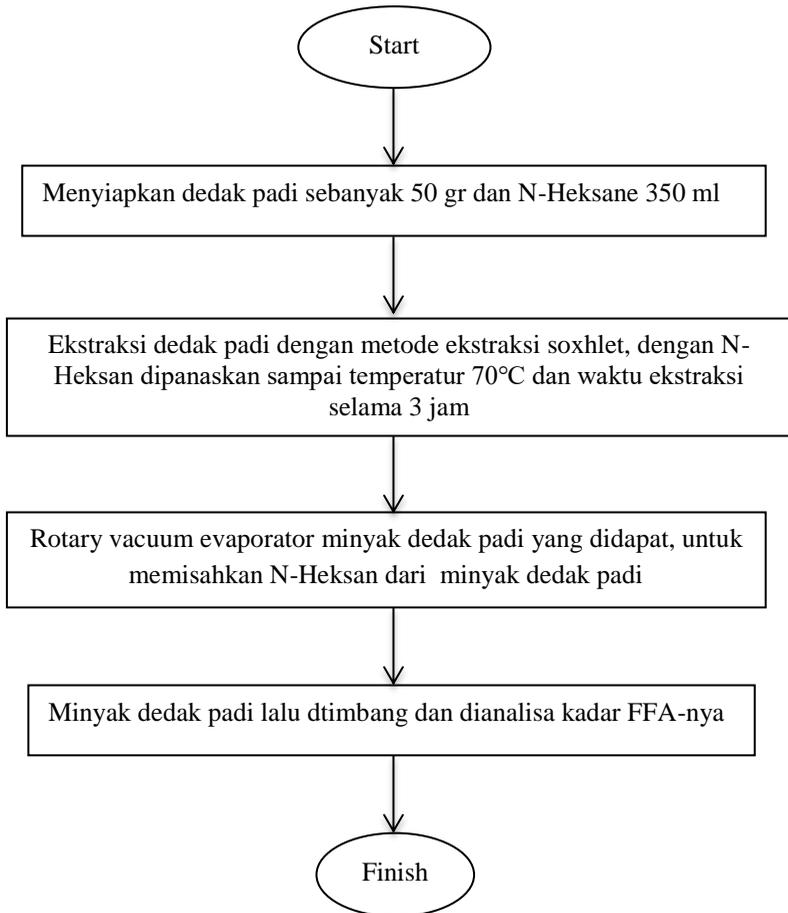
**Gambar III.3** Profil suhu pada alat Agilent 7890A GC

### **III.5 Diagram Alir Penelitian**

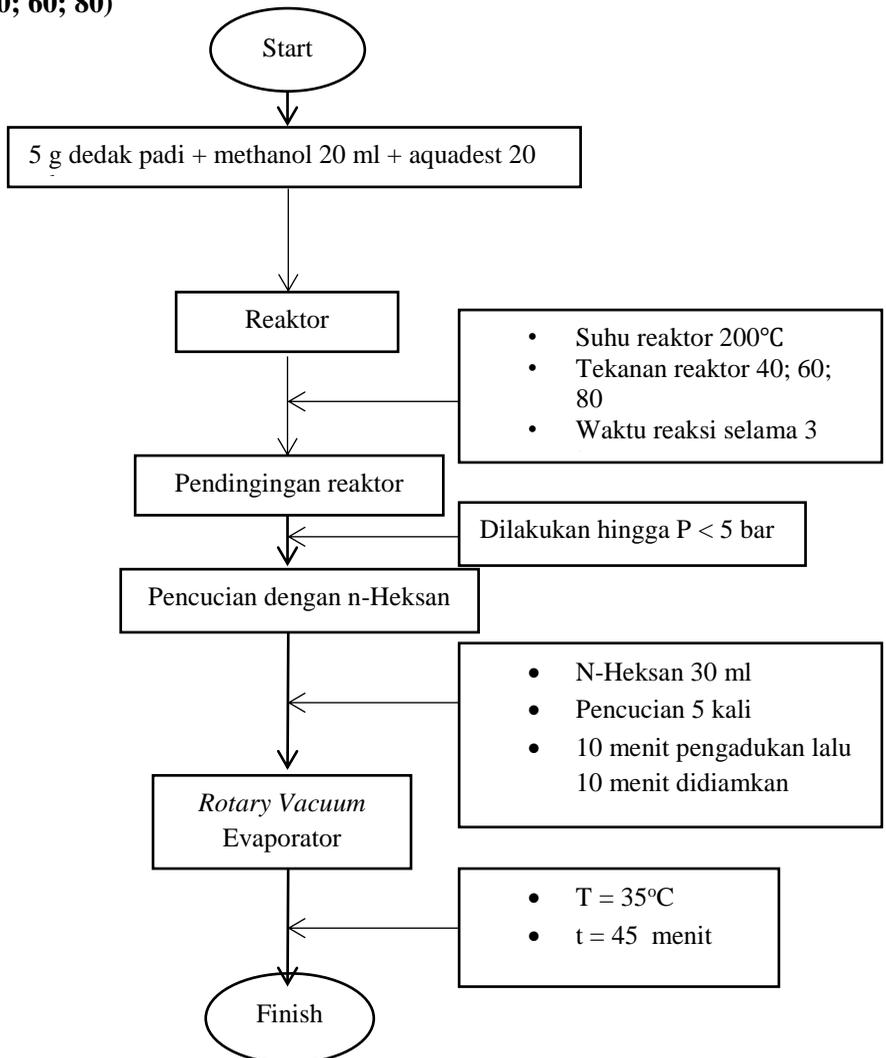
#### **III.5.1 Diagram Alir Penelitian Secara Keseluruhan**



### III.5.2 Diagram Alir Ekstraksi Soxhlet

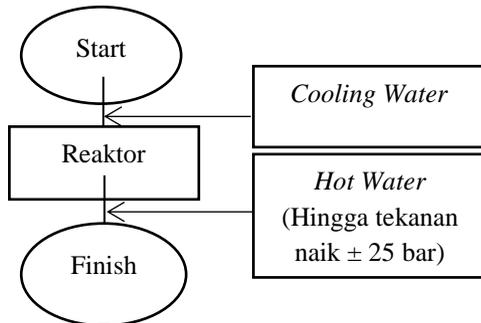


### III.5.3 Diagram Alir Pembuatan Biodiesel (Tekanan reaktor 40; 60; 80)

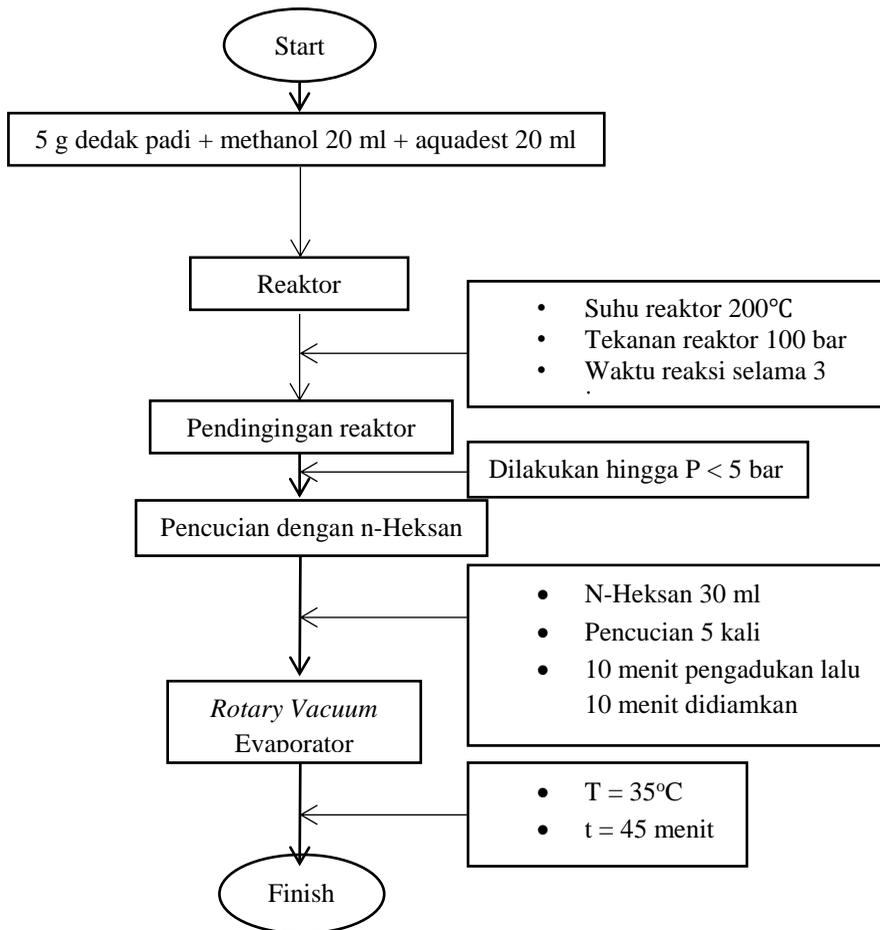


### III.5.4 Diagram Alir Pembuatan Biodiesel (Tekanan reaktor 100 bar)

#### III.5.4.1 Pretreatment Pembuatan Biodiesel



### III.5.4.2 Pembuatan Biodiesel



## **BAB IV**

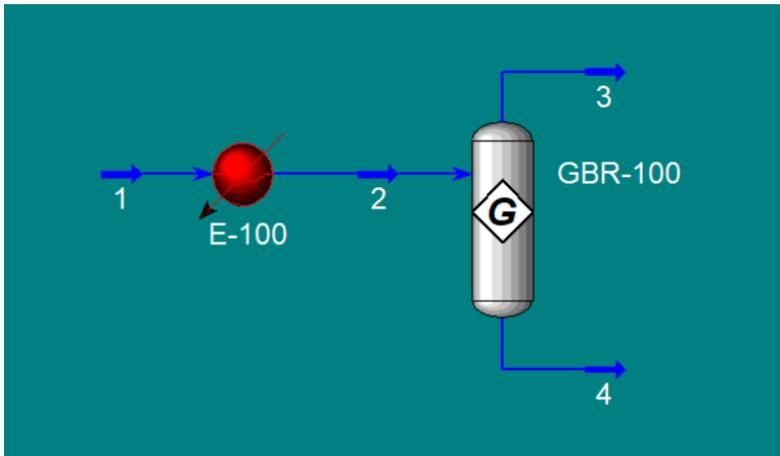
### **HASIL DAN PEMBAHASAN**

Pada penelitian pembuatan biodiesel dari dedak padi ini belum dapat dipastikan reaksi yang antara reaksi hidrolisis dan reaksi esterifikasi terjadi secara bergantian atau secara paralel. Dedak padi ini dianalisa terlebih dahulu kandungan minyaknya. Dengan cara ekstraksi soxhlet didapatkan kadar minyak dedak padi sebesar 11,78% massa dengan kadar FFA diperoleh sebesar 40,42% massa.

Tekanan operasi pada penelitian ini memiliki pengaruh terhadap beberapa parameter seperti FAME, *yield crude biodiesel*, kandungan FFA biodiesel dan *recovery* minyak serta didapatkan pula karakteristik dari biodiesel yang dihasilkan pada penelitian ini.

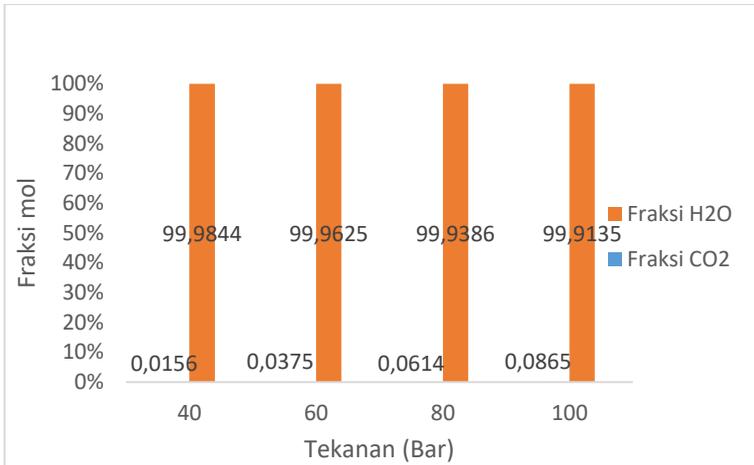
#### **IV.1 Pengaruh Tekanan Operasi terhadap pH**

Simulasi proses Hysys Aspen Plus digunakan untuk menganalisa data eksperimen dan memprediksi solubilitas CO<sub>2</sub> dalam air pada temperature 200°C dan tekanan (40, 60, 80 dan 100 bar) dengan menggunakan reactor simulasi pada **Gambar IV.1**. Model tersebut mengaplikasikan model termodinamika *Peng Robinson Stryjek-Vera* (PRSV) yang paling umum digunakan untuk mengkorelasikan data kesetimbangan uap-cair dan cair-cair yang baik (Valtz A dkk, 2004), dimana pada reaktor simulasi pada **Gambar IV.1** merupakan reaktor yang sesuai dengan **Gambar III.1**.



**Gambar IV.1** Reaktor Simulasi proses Hysys Aspen Plus

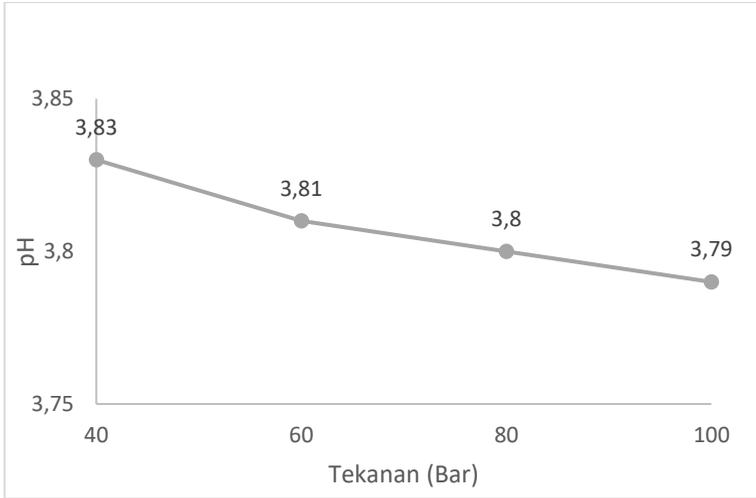
Pengaruh tekanan (penambahan  $\text{CO}_2$ ) sangat berperan terhadap penurunan pH dapat terlihat pada **Gambar IV.2**, dimana fraksi mole  $\text{CO}_2$  dalam fasa cair meningkat seiring dengan meningkatnya tekanan. Hal ini disebabkan fraksi mole  $\text{CO}_2$  pada fase cair meningkat ketika tekanan pada reaksi dinaikkan, fraksi mol  $\text{H}_2\text{O}$  dalam fasa uap pada awalnya menurun cepat dengan meningkatnya tekanan terhadap batasan nilai yang konstan pada tekanan tinggi (*Cheng Peng dkk, 2013*).



*\*Asumsi Methanol fraksi diabaikan*

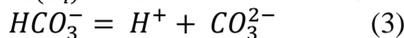
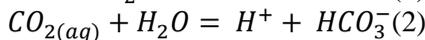
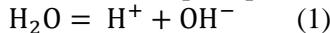
**Gambar IV.2** Fraksi CO<sub>2</sub> dalam H<sub>2</sub>O pada fase liquid hasil perhitungan secara hysis menggunakan sistem **IV.1**

Hal tersebut disebabkan solubilitas H<sub>2</sub>O akan meningkat tajam apabila tekanan tersebut dinaikkan sampai/mendekati titik jenuhnya, namun akan turun apabila suhu terlalu tinggi dan disebutkan pula bahwa seiring dengan kenaikan tekanan maka jumlah CO<sub>2</sub> yang terlarut dalam air akan meningkat (*Cheng Peng dkk, 2013*).



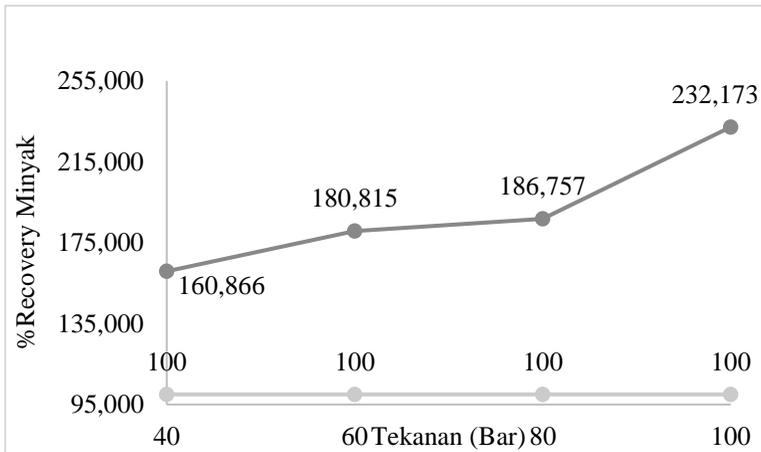
**Gambar IV.3** Pengaruh tekanan operasi terhadap pH air dengan simulasi hysis

Pengaruh tekanan operasi dapat dilihat pada **Gambar IV.3**. Pada **Gambar IV.3** menjelaskan bahwa pada tekanan 40 bar didapat pH sebesar 3,83; pada tekanan 60 bar didapat pH sebesar 3,81; pada tekanan 80 bar didapat pH 3,8; pada tekanan 100 bar didapat pH sebesar 3,79. Pada percobaan tersebut pH nilai akan turun seiring dengan tekanan yang dinaikkan. Hal ini sesuai dengan (Cheng Peng dkk, 2013) bahwa nilai pH dalam sistem CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O akan menurun dengan meningkatnya tekanan dan nilai pH akan tidak terlalu banyak menurun ketika pada temperature tinggi. Disamping itu CO<sub>2</sub> sebagai gas penekan dalam reactor hidrotermal dalam hal ini mensubstitusi peran katalis asam yang menjadi katalisator dan membuat suasana asam pada proses esterifikasi.



Pada persamaan diatas, menunjukkan bahwa dengan penambahan CO<sub>2</sub> sebagai *co-solvent* mengakibatkan suasana reaksi menjadi asam. Hal tersebut dibuktikan dengan jumlah H<sup>+</sup> yang ada, semakin banyak dengan adanya reaksi yang terjadi dikarenakan CO<sub>2</sub> bersifat asam (Cheng Peng dkk, 2013).

#### IV.2 Pengaruh Tekanan Operasi terhadap %Recovery Minyak



**Gambar IV.4** Pengaruh tekanan operasi terhadap %recovery minyak selama 3 jam

Pengaruh tekanan operasi terhadap %recovery minyak dapat dilihat Pada **Gambar IV.4** diatas didapatkan hasil %recovery pada tekanan 40 bar % recovery adalah sebesar  $160,866 \pm 5,402\%$ ; pada tekanan 60 bar sebesar  $180,815 \pm 1,20\%$ ; pada tekanan 80 bar sebesar  $186,76\%$  dan pada tekanan 100 bar sebesar  $232,173 \pm 12,60\%$ . Pada penelitian ini menunjukkan bahwa ekstraksi minyak menggunakan soxhlet menghasilkan minyak yang lebih sedikit dibandingkan dengan menggunakan proses in

situ, hal ini dikarenakan pada saat proses ekstraksi menggunakan soxhlet, kondisi operasi tidak dalam kondisi asam, maka dari itu solvent tidak dapat menembus dinding dedak padi dengan cepat, sehingga dibutuhkan reaksi yang lebih lama, namun dengan menggunakan solvent methanol-air dalam kondisi subkritis dengan penambahan CO<sub>2</sub> menghasilkan minyak yang lebih banyak, hal ini dikarenakan pada saat solvent kontak dengan dedak padi berada pada kondisi asam, sehingga solvent dengan mudah menembus dinding dedak padi, sehingga waktu reaksi yang dibutuhkan juga lebih cepat.

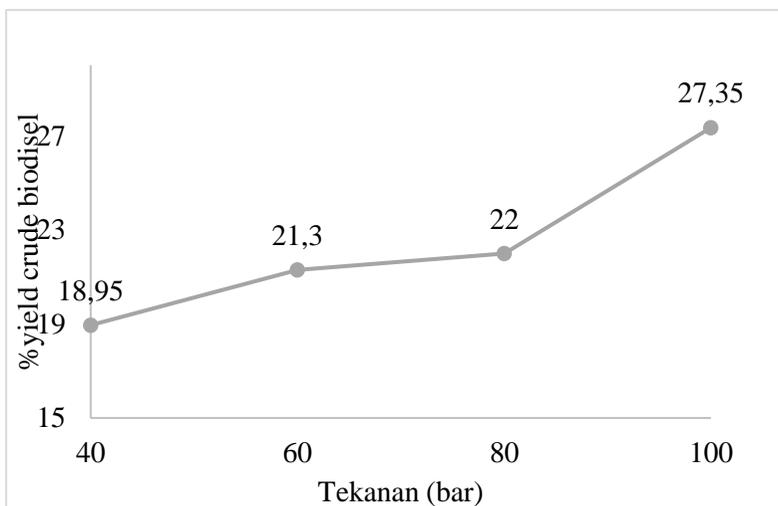
Hal ini sesuai dengan Zullaikah dkk (2017), yang menyatakan bahwa, %recovery minyak dengan gas penekan CO<sub>2</sub> memiliki hasil yang lebih besar dari pada N<sub>2</sub>, dikarenakan gas CO<sub>2</sub> meningkatkan keasaman pada solvent methanol-air dan CO<sub>2</sub> yang terlarut bereaksi dengan air dan menghasilkan H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Maka dari itu, karena minyak lebih mudah terekstrak pada kondisi asam, kecepatan ekstraksi lebih cepat.

### **IV.3 Pengaruh Tekanan Operasi terhadap Yield Crude Biodiesel**

Tekanan memiliki pengaruh yang besar terhadap properti suatu fluida yang mendekati titik kritisnya seperti merubah densitas, difusifitas, intensitas dari hydrogen dan viskositas. Saat tekanan dibawah titik kritis akan memiliki yield yang lebih rendah dari yield dengan tekanan tinggi (*Silva, 2014*).

Pengaruh tekanan operasi terhadap Yield menurut (*Modi, 2010*), mengatakan bahwa semakin tinggi suatu tekanan akan membantu mempercepat proses esterifikasi atau transesterifikasi karena membuat Methanol menjadi non-polar dan akan memperbanyak kontak dengan minyak. Pada saat tekanan operasi dalam suatu reactor naik maka, kelarutan CO<sub>2</sub> terhadap air akan naik (pada **Gambar IV.2**) membuat kontak antara solvent dengan dedak padi secara simultan sehingga yield yang dihasilkan akan semakin banyak.

Dari **Gambar IV.5** untuk tekanan 40, 60, 80 dan 100 bar pada suhu 200°C dengan waktu reaksi selama 180 menit didapatkan Yield Crude Biodiesel sebesar 19,4%; 21,2%; 22% dan 28,4%.



**Gambar IV.5.** Pengaruh tekanan operasi terhadap %yield *crude* biodiesel

Pada **Gambar IV.5** diatas didapatkan bahwa pada tekanan 40 bar % yield *crude* biodiesel adalah sebesar  $18,95 \pm 0,63\%$ ; pada tekanan 60 bar %yield *crude* biodiesel adalah sebesar  $21,2 \pm 0,14\%$ ; pada tekanan 80 bar %yield *crude* biodiesel adalah sebesar 22% dan pada tekanan 100 bar %yield *crude* biodiesel adalah sebesar  $27,35 \pm 1,48\%$ . Hal ini menunjukkan trend yang didapat bahwa semakin tinggi tekanan yang diberikan maka %yield yang didapat akan semakin tinggi pula. Hal ini sesuai dengan literature yang mengatakan bahwa semakin besar tekanan yang diberikan akan membuat yield pada proses esterifikasi meningkat (*Silva, 2014*).

Pada grafik diatas menyatakan bahwa semakin tinggi tekanan yang ditambahkan (dalam hal ini penambahan CO<sub>2</sub>) maka

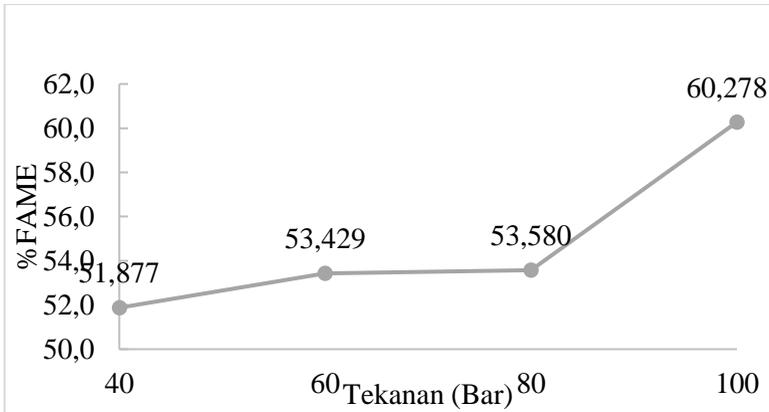
%yield *crude* biodiesel yang dihasilkan semakin besar. Hal ini disebabkan karena CO<sub>2</sub> sebagai *co-solvent*, memiliki sifat oksida asam sehingga membuat kondisi asam pada reaksi esterifikasi, semakin tinggi tekanan maka pH pada reaksi ini semakin asam karena banyaknya CO<sub>2</sub> yang terlarut dalam campuran air-methanol, hal tersebutlah yang membuat minyak lebih mudah larut kedalam methanol sehingga waktu reaksi yang digunakan tidak terlalu lama. Penambahan CO<sub>2</sub> juga berpengaruh terhadap kondisi operasi, dimana dengan penambahan CO<sub>2</sub> dapat menaikkan tekanan dalam reactor sehingga kondisi air-methanol tetap pada fase liquid meskipun pada reaksi tersebut terjadi pada suhu yang tinggi (Nasrullah, 2014).

#### **IV.4 Pengaruh Tekanan Operasi terhadap FAME (*Fatty Acid Methyl Ester*)**

*Fatty Acid Methyl Ester* (FAME) adalah senyawa yang ramah lingkungan karena tidak mengandung racun, dapat di daur ulang dan merupakan energi yang terbarukan sehingga dapat dimanfaatkan sebagai Biodiesel (Yi-Shen Lien, 2010). Biodiesel dihasilkan melalui proses esterifikasi atau transesterifikasi dengan memanfaatkan minyak nabati atau hewani dengan menggunakan solvent (Yi-Shen Lien, 2010)

Tekanan yang optimum akan membuat suatu system yang proposional untuk mereaksikan system dengan kondisi liquid, contohnya seperti produksi biodiesel, menaikkan tekanan diatas tekanan atmosfer dan suhu yang tidak terlalu tinggi akan mengurangi energi yang dibutuhkan sehingga kecepatan reaksi akan lebih cepat (Nwakaire, 2016). Berdasarkan percobaan yang dilakukan (Nwakaire, 2016), dengan menggunakan persamaan modifikasi Arrhenius dengan tekanan tinggi didapatkan juga konversi %FAME yang tinggi pula.

Dari **Gambar IV.6** untuk tekanan 40, 60, 80 dan 100 bar pada suhu 200°C dengan waktu reaksi selama 180 menit didapatkan %FAME sebesar 51,877%; 53,429%; 53,580% dan 60,278%.



**Gambar IV.6** Hubungan antara %FAME terhadap Tekanan Operasi

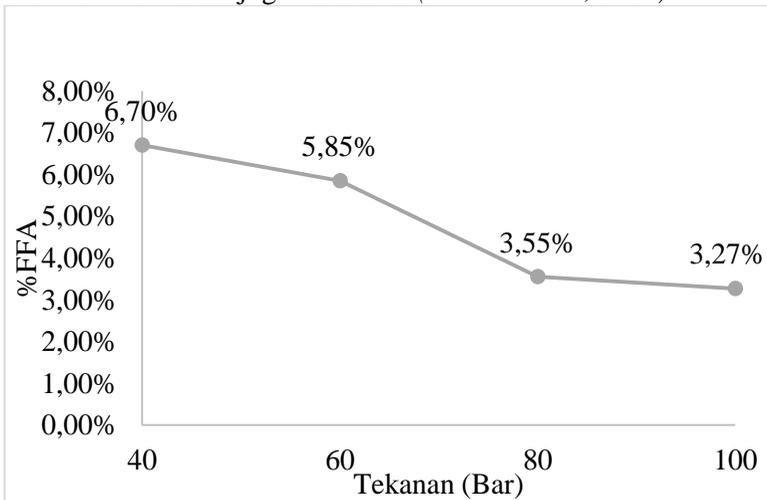
Pada **Gambar IV.6** diatas didapatkan hasil %FAME dengan menggunakan GC bahwa pada tekanan 40 bar % FAME adalah sebesar 51,877; pada tekanan 60 bar %FAME adalah sebesar 53,429%; pada tekanan 80 bar %FAME adalah sebesar 53,580% dan pada tekanan 100 bar %FAME adalah sebesar 60,278%. Hal ini menunjukkan bahwa semakin tinggi tekanan yang diberikan maka %FAME yang didapat akan semakin tinggi. Hal ini sesuai dengan literature yang mengatakan bahwa apabila tekanan operasi pada suatu system dinaikkan, akan meningkatkan %FAME biodiesel suatu bahan. Hal ini juga disampaikan oleh (Nwakaire, 2016), bahwa tekanan yang diberikan diatas tekanan atmosfer akan meningkatkan % FAME dan mengurangi energi yang terpakai dikarenakan reaksi yang terjadi lebih cepat.

Pada grafik diatas menyatakan bahwa semakin tinggi tekanan yang ditambahkan (dalam hal ini penambahan CO<sub>2</sub>) maka %FAME yang dihasilkan semakin besar. Hal ini dikarenakan apabila tekanan dinaikkan, semakin banyak tumbukkan yang terjadi, maka dari itu konversi yang terjadi lebih cepat karena tekanan yang besar akan membuat pH pada proses semakin asam sehingga tumbukkan yang terjadi lebih efektif dan semakin mempercepat

reaksi esterifikasi, karena CO<sub>2</sub> membantu memperbanyak kontak antara solvent dan minyak (Modi, 2010).

#### IV.5 Pengaruh Tekanan Operasi terhadap FFA (*Free Fatty Acid*)

*Free Fatty Acid* (FFA) merupakan komponen yang ada pada setiap minyak, namun apabila kandungan FFA terlalu banyak pada minyak hal ini akan menyebabkan proses penyabunan. Dimana proses penyabunan ini sangat dihindari dalam proses pembuatan biodiesel. Beberapa hal yang dapat mengurangi kandungan FFA pada proses pembuatan biodiesel adalah penambahan tekanan. Dimana apabila tekanan dapat mengurangi kandungan FFA dalam kandungan biodiesel. Pada penelitian kami, kandungan FFA dalam minyak dedak padi sebesar 40,42% massa, namun pada saat proses pembuatan biodiesel dengan tekanan yang berbeda, kandungan FFA semakin menurun. Hal ini disebabkan saat tekanan dinaikkan konstanta ionisasi juga akan naik dan menaikkan kandungan H<sup>+</sup>, namun dengan kenaikan tekanan konstanta dielektrik juga akan naik (Radoslav dkk, 2015).



**Gambar IV.7** Hubungan antara %FFA terhadap Tekanan Operasi

Dari **Gambar IV.8** untuk tekanan 40, 60, 80 dan 100 bar pada suhu 200°C dengan waktu reaksi selama 180 menit didapatkan %FFA sebesar 6,7%; 5,85%; 3,55% dan 3,27%.

Pada grafik diatas menyatakan bahwa semakin tinggi tekanan yang ditambahkan (dalam hal ini penambahan CO<sub>2</sub>) maka %FFA yang dihasilkan semakin rendah. Hal ini tidak sesuai dengan literature yang mengatakan bahwa apabila tekanan operasi pada suatu system dinaikkan, akan meningkatkan %FFA biodiesel suatu bahan. Menurut penelitian yang dilakukan (Radoslav dkk, 2015) hal ini dikarenakan apabila tekanan dinaikan maka keadaan pada air akan mendekati titik kritisnya (ada yang berubah menjadi gas) dimana mengurangi jumlah air pada suatu reaksi sehingga %FFA akan naik, namun pada tekanan tertentu %FFA akan turun. Hal tersebut dikarenakan proses *hydrolysis* yang terjadi lebih cepat dari pada proses esterifikasi sehingga pada saat reaksi terjadi ion H<sup>+</sup> tidak terikat oleh methanol-air sehingga asam lemak bebas yang tertinggal masih banyak. Namun pada penelitian yang kami lakukan bahwa reaksi *hydrolysis* dan reaksi esterifikasi terjadi pada saat yang bersamaan sehingga pada proses tersebut ion H<sup>+</sup> terikat dengan methanol-air sehingga asam yang ada pada proses *hydrolysis* terkonversi menjadi metil ester.

**Tabel IV.1** Hasil Analisa tiap Parameter

NO	Tekanan (Bar)	pH (Hasil Simulasi)	%Recovery Minyak	% Yield Crude Biodiesel	%FAM E	%FFA
1.	40	3,83	160,866±5,40%	18,95±0,63%	51,87%	6,7%
2.	60	3,81	180,815±1,20%	21,2±0,14%	53,42%	5,85%
3.	80	3,8	186,76%±0,00%	22%±0%	53,58%	3,55%
4.	100	3,79	232,173±12,6%	27,35±1,48%	60,27%.	3,27%

## **BAB V**

### **KESIMPULAN DAN SARAN**

#### **V.1 Kesimpulan**

Pada penelitian pembuatan biodiesel dari dedak padi dengan menggunakan air-methanol sub-kritis tanpa katalis menggunakan gas penekan CO<sub>2</sub> dapat diambil kesimpulan, sebagai berikut

1. Semakin tinggi penambahan CO<sub>2</sub> yang diberikan, % yield crude biodiesel, %FAME, dan %recovery minyak yang dihasilkan semakin besar, sedangkan pH dan %FFA semakin kecil.
2. Pada tekanan 40 bar % yield *crude biodiesel* adalah sebesar  $18,95 \pm 0,63\%$ ; pada tekanan 60 bar %yield adalah sebesar  $21,2 \pm 0,14\%$ ; pada tekanan 80 bar %yield adalah sebesar  $22 \pm 0,00\%$  dan pada tekanan 100 bar % yield adalah sebesar  $27,35 \pm 1,48\%$ .
3. % FAME yang dihasil dengan tekanan operasi 40, 60, 80 dan 100 bar dengan menggunakan GC masing-masing adalah 51,877%; 53,429%; 53,580% dan 60,278%.
4. Pada tekanan 40 bar % recovery minyak adalah sebesar  $160,866 \pm 5,402\%$ ; pada tekanan 60 bar sebesar  $180,815 \pm 1,20\%$ ; pada tekanan 80 bar sebesar  $186,76 \pm 0,00\%$  dan pada tekanan 100 bar sebesar  $232,173 \pm 12,60\%$

#### **V.2 Saran**

1. Proses reaktor hidrotermal dilakukan *trial* minimal tiga kali dalam penambahan CO<sub>2</sub> sehingga saat pembuatan biodiesel agar gas CO<sub>2</sub> tidak terbuang banyak dan selalu dilakukan pengecekan pada reaktor dan tiap *valve* agar tidak terjadi kebocoran saat proses.
2. Melakukan simulasi terlebih dahulu dengan *software* HYSYS untuk mengetahui kebutuhan CO<sub>2</sub> dalam reaktor.

## DAFTAR NOTASI

Notasi	Keterangan	Satuan
m	Massa	gram
N	Normalitas	N
P	Tekanan	bar
T	Suhu	°C, K
t	Waktu	menit
V	Volume	ml

## DAFTAR PUSTAKA

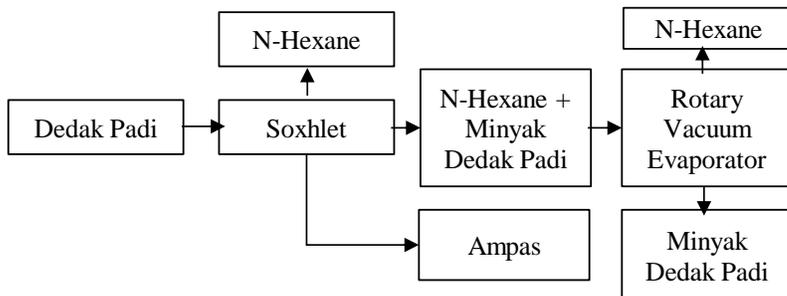
- Cengel, Y. A., & Boles, M. A. (2006). *Thermodynamics an Engineering Approach*. United States: McGraw-Hill Higher Education.
- Cheng Peng, J. P.-M. (2013). The pH of CO<sub>2</sub>-Saturated Water at Temperatures Between 308 K and 423 K at Pressures up to 15 MPa. *The Journal of Supercritical Fluids*, 129-137.
- Elizabeth, Sidabutar, Fainudin, & Said. (2013). Pengaruh Rasio Reaktan dan Jumlah Katalis terhadap Konversi Minyak Jagung Menjadi Metil Ester. *Jurnal Teknik kimia*, 40-51.
- Hendry. (2012). *Investigation of Supercritical Fluids for Use in Biomass Processing & Carbon Recycling. PhD dissertation*. Columbia: University of Missouri–Columbia.
- Ju, Y.-H., Huynh, L. H., Tsigie, Y. A., & Ho, Q.-P. (2013). Synthesis of biodiesel in subcritical water and methanol. *Fuel*, 266-271.
- Ju, Y.-H., Vali, S. R., Jeng, H., Lei, C.-C., Widjaja, A., & Rachmaniah, a. O. (2009). Biodiesel from Rice Bran Oil. 1-7.
- Modi, D. N. (2010). Biodiesel production using supercritical methanol. *Master Theses*, 1-86.
- Nasrullah, S. (2014). *Produksi Biodiesel dari Minyak Dedak Padi tanpa Katalis dengan Air dan Methanol Subkritis*. Surabaya: ITS.
- Nwakaire, J. (2016). Pressure effect on the yield of methyl ester biodiesel for application in low income countries. 201-212.
- Peterson, A. (2008). Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: A review of sub- and supercritical water technologies. *Energy & Enviromental*, 32-65.
- Pourali, O., Asghari, F. S., & Yoshida, H. (2009). Sub-critical water treatment of rice bran to produce valuable materials. *Food Chemistry 115*, 1-7.

- Pratas, M. J. (2011). High-Pressure Biodiesel Density: Experimental Measurements,. *Energy & Fuels*, 3806–3814.
- Radoslav D. Micica, M. D., Kissc, F. E., Nikolić-Djori, E. B., & Simiki, M. Đ. (2015). Optimization of hydrolysis in subcritical water as a pretreatment step for biodiesel production by esterification in supercritical methanol. *The Journal of Supercritical Fluids*, 10-15.
- Rukunudin, I., Whitea, P., Bernb, C., & Baileyc, T. (1998). A Modified Method for Determining Free Fatty Acids from Small Soybean Oil Sample Sizes. *JAOCS*, Vol. 75, no. 5, 563-568.
- Shiu, P.-J., Gunawan, S., Hsieh, W.-H., Kasim, N. S., & Ju, Y.-H. (2010). Biodiesel production from rice bran by a two-step in-situ process. *Bioresource Technology*, 984-989.
- Sihotang, P. (2011). Pengaruh Lama Reaksi Terhadap Perubahan Karakteristik Biodiesel Turunan Minyak Jarak Pagar (*Jatropha Curcas*) Dengan Menggunakan Katalis Polistirena Sulfonat (Pss).
- Silva. (2014). Biodiesel Production through No-Catalytic Supercritical Transesterification. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 271-285.
- Türkay, S. Ö.-Y. (2002). Variables Affecting the Yields of Methyl Esters Derived from in situ Esterification of Rice Bran Oil. *JAOCS*, Vol. 79, 611-614.
- Wei, C.-Y., Huang, T.-C., & Chen, a. H.-H. (2013). Biodiesel Production Using Supercritical Methanol with Carbon Dioxide and Acetic Acid. *Journal of Chemistry*, 1-7.
- Widi, K. (2013). *Proses Esterifikasi Transesterifikasi In Situ Minyak Sawit Dalam Tanah Pemucat Bekas Untuk Proses Produksi Biodiesel*. Bogor: Institut Pertanian Bogor.
- Yi-Hsu Ju, S. R. (2005). Rice Bran Oil as a Potential Resources for Biodiesel: A Review. *Journal of Scientific and Industrial Research*, 866--882.

- Yi-Shen Lien, L.-S. H. (2010). Biodiesel Synthesis by Simultaneous Esterification and Transesterification Using. *Ind. Eng. Chem*, 2118-2121.
- Z.Simatupang, E., Siregar, R. G., Rachimoellah, M., & Zullaikah, S. (2013). Produksi Biodiesel dari Dedak Padi secara In-Situ dalam Air dan Metanol Subkritis. *JURNAL TEKNIK POMITS Vol. 2*, 1-6.
- Zullaikah, S., Lai, C.-C., Vali, S. R., & Ju, Y.-H. (2005). A two-step acid-catalyzed process for the production of biodiesel from rice bran oil. *Bioresource Technology* 96, 1889-1896.
- Zullaikah., S., Rahkadima, Y. T., & Ju, Y.-H. (2017). A non-catalytic in situ process to produce biodiesel from a rice milling by-product using a subcritical water-methanol mixture. *Renewable Energy* 111, 764-770.

## APPENDIKS A

### 1. Menghitung %yield Minyak Dedak Padi



Gambar A.1 Ekstraksi Minyak Dedak Padi

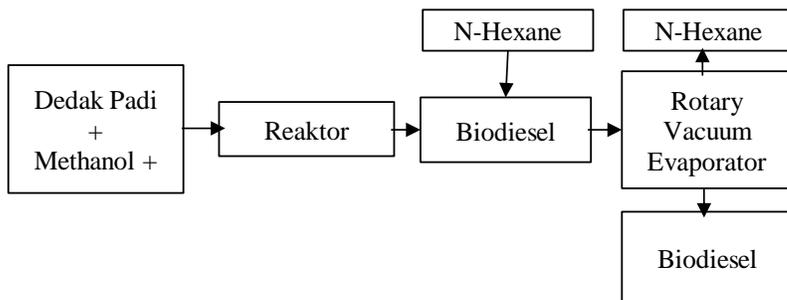
Rumus menghitung %yield Minyak dedak padi :

$$\% \text{ yield minyak dedak padi} = \frac{\text{massa minyak dedak padi (gram)}}{\text{massa dedak padi (gram)}} \times 100\%$$

Contoh perhitungan % yield minyak dedak padi

$$\begin{aligned} \text{massa minyak dedak padi} &= 5,89 \text{ gram} \\ \text{massa dedak padi} &= 50 \text{ gram} \\ \% \text{ yield minyak dedak padi} &= \frac{5,89 \text{ gram}}{50 \text{ gram}} \times 100\% \\ &= 11,78\% \end{aligned}$$

### 2. Menghitung %yield Crude Biodiesel



Gambar A.2 Pembuatan Biodiesel secara In-Situ

$$\% \text{ yield crude biodiesel} = \frac{\text{massa crude biodiesel (gram)}}{\text{massa dedak padi (gram)}} \times 100\%$$

$$\begin{aligned} \% \text{ yield crude biodiesel} &= \frac{0,97 \text{ gram}}{5 \text{ gram}} \times 100\% \\ &= 19,4 \% \end{aligned}$$

Dengan perhitungan yang sama didapatkan =

**Tabel A.1** Yield crude Biodiesel

P (bar)	Massa biodiesel (gram)		Massa dedak padi	%yield crude		Rata - Rata
	Run 1	Run 2		Run 1	Run 2	
40	0,97	0,93	5 gram	19,4	18,5	18,95
60	1,06	1,07		21,2	21,4	21,3
80	1,1	1,10		22	22	22
100	1,42	1,32		28,4	26,3	27,35

### 3. Menghitung Densitas Biodiesel

Berat pikno kosong = 12,621 gram

Berat pikno + isi = 12,697 gram

Volume = 0,1 ml

$$\rho = \frac{\text{berat pikno isi} - \text{berat pikno kosong (gram)}}{\text{volume (ml)}}$$

$$\rho = \frac{(12,697 - 12,621) \text{ gram}}{0,1 \text{ ml}} = 0,7543 \text{ gram/ml}$$

Dengan perhitungan yang sama didapatkan =

P (bar)	Berat pikno kosong	Berat pikno isi	Volume	rho (gr/ml)
40	12,567 gram	12,6685 gram	10 ml	1,0153
60	12,621 gram	12,6967 gram		0,7543
80	12,5668 gram	12,6385 gram		0,7173
100	12,5667 gram	12,6541 gram		0,8737

### 4. Menghitung pH

Dari simulasi Aspen Plus didapatkan fraksi mol CO<sub>2</sub> dalam fase cair. Fraksi mol CO<sub>2</sub> dimasukkan dalam perhitungan pH menurut Cheng Peng dkk.

dengan T = 473 K

T<sub>0</sub> = 313 K

menurut persamaan dari Cheng Peng, dkk 2013

$$pH = A(px) + B$$

$$A = a_0 + a_1(T/T_0) + a_2(T/T_0)^2 + a_3(T/T_0)^3$$

$$B = b_0 + b_1(T/T_0) + b_2(T/T_0)^2 + b_3(T/T_0)^3,$$

$$px = -\log_{10}(x)$$

x = fraksi mol CO2 dalam cair (simulasi HYSYS)

a0	43,7097	b0	-94,8412
a1	-108,047	b1	243,1514
a2	89,7902	b2	-202,787
a3	-24,7552	b3	56,2796

pH didapatkan dari fraksi mol CO2-H2O tanpa metanol, sehingga hasil perhitungan sebagai berikut :

P (Bar)	x (mol)	px	A (CO2)	B (CO2)	pH
40	0,0156	1,8069	0,051048	3,72977	3,82201
60	0,0375	1,426			3,80257
80	0,0614	1,2118			3,79164
100	0,0865	1,063			3,78404

### 5. Menghitung %recovery Minyak

Perhitungan %recovery oil dari crude biodiesel

$$\%recovery \text{ minyak} = \frac{\% \text{ yield crude biodiesel}}{\% \text{ yield minyak dedak padi}} \times 100\%$$

dengan contoh perhitungan =

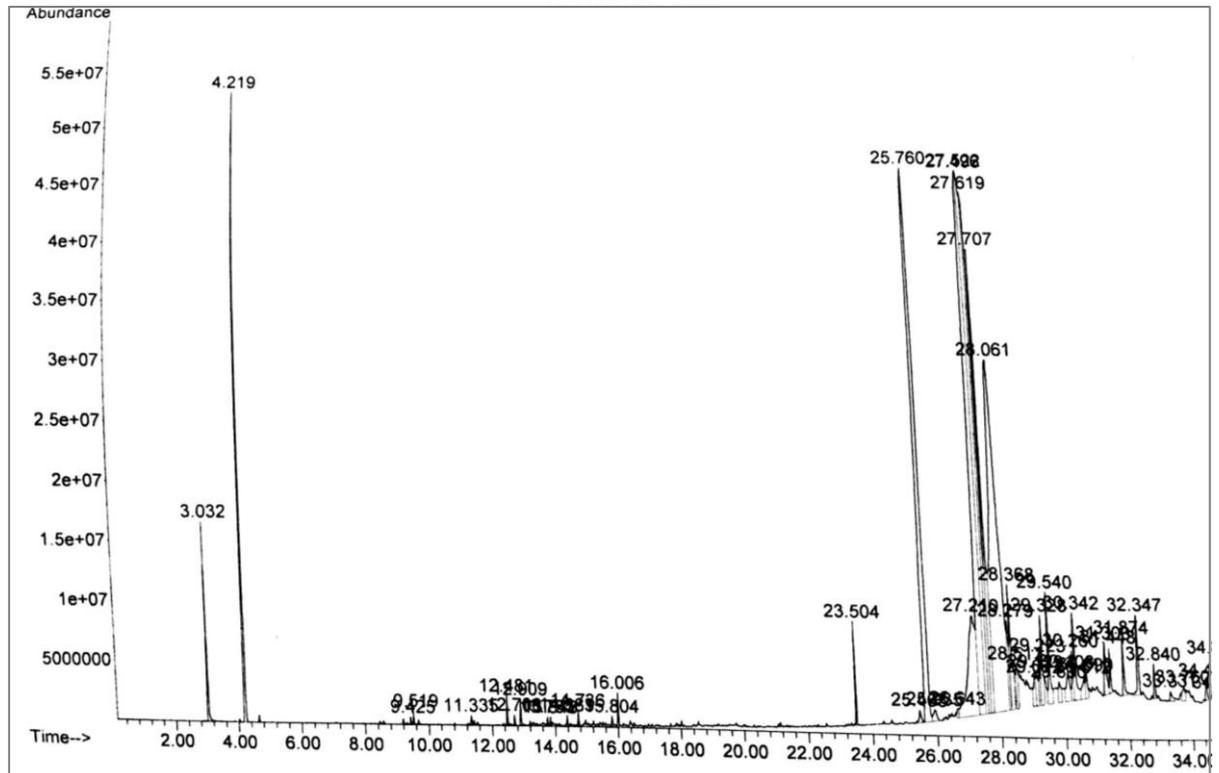
$$\%recovery \text{ minyak} = \frac{19,40\%}{11,78\%} \times 100\% = 164,686\%$$

dengan perhitungan yang sama didapatkan data sebagai berikut :

% yield crude		%yield minyak dedak padi	%recovery minyak		Rata-Rata
Run 1	Run 2		Run 1	Run 2	
18,5	18,95	11,78	157,046	160,8659	158,956
21,4	21,3		181,664	180,8149	181,239
22	22		186,757	186,7572	186,757
26,3	27,35		223,26	232,1732	227,716

## APPENDIKS B HASIL ANALISA

### B.1 Hasil Analisa kandungan FAME dalam Biodiesel (P =40 bar)



Agilent 19091S-105 : 3409,48779

HP-5MS

=====  
Data Path : D:\Data\2017  
Data File : 3562.D  
Acq on : 8 July 2017 13:21  
Operator : Reza  
Sample : BB. Reza 7  
Misc : Lab ITS  
ALS Vial : 1 sample Multiplier: 1

Integration Parameters: autointl.e  
Integrator: ChemStation

Method : C:\msdchem\1\methods\Narkoba.M  
Title :

## Fatty Acid Methyl Ester Profile Area

RetTim [min]	Type	Corr. Area	Qual	% of Total
15,8069	-	15309546	95	0,0639
23,5023	-	111836605	99	0,4668
25,4663	-	44093884	95	0,1841
25,7567	-	3009733507	99	12,5630
27,4991	-	3527695390	99	14,7250
27,522	-	2559638207	99	10,6842
27,6213	-	1619300456	99	6,7591
27,7054	-	1081526618	99	4,5144
-	-	-	-	-
29,3255	-	275053686	99	1,1481
30,105	-	183978257	86	0,7679
Total :				51,877

Sum of corrected area : 23957188052

=====  
 \*\*\* End of Report\*\*\*

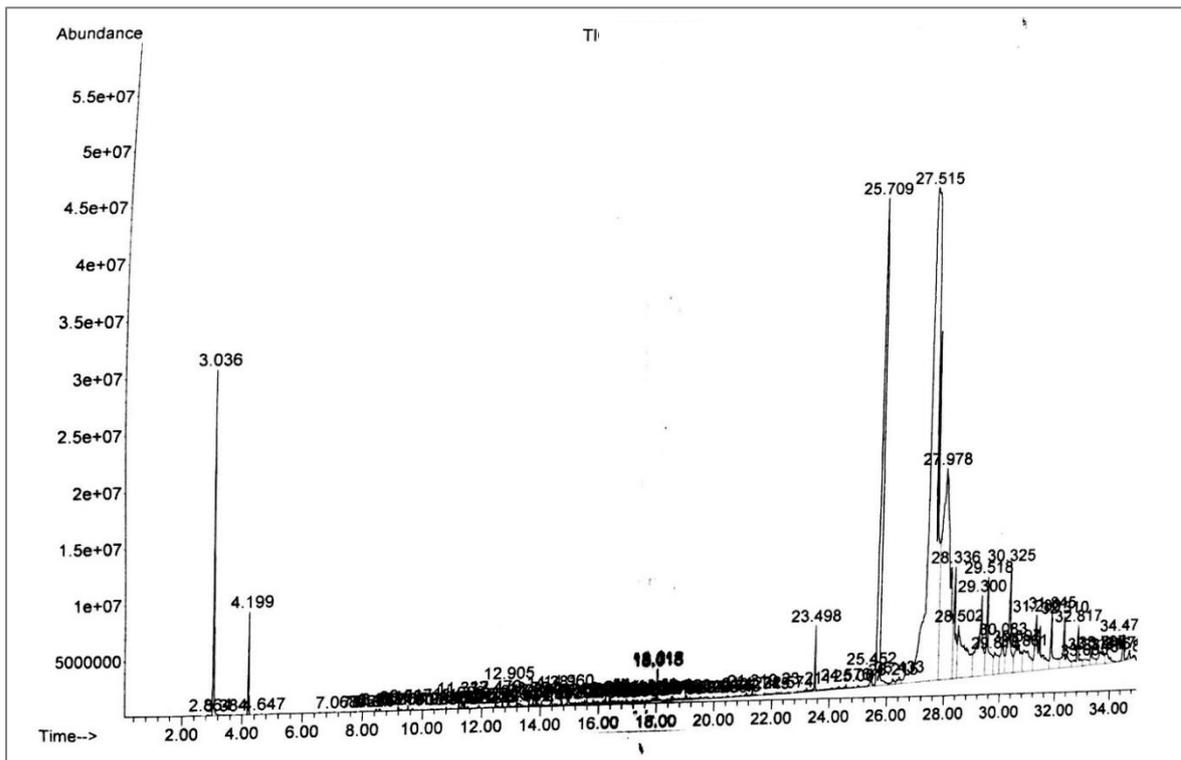
Total Area FAME = 12428166156

Total Area = 23957188052

$$\% FAME = \frac{Area\ FAME}{Total\ Area} \times 100\%$$

$$\% FAME = \frac{12428166156}{23957188052} \times 100\% = 51,877\%$$

### B.2 Hasil Analisa kandungan FAME dalam Biodiesel (P = 60 bar)



Agilent 19091S-105 : 3409,48779  
HP-5MS

=====  
Data Path : D:\Data\2017  
Data File : 3561.D  
Acq on : 8 July 2017 14:01  
Operator : Reza  
Sample : BB. Reza 8  
Misc : Lab ITS  
ALS Vial : 1 sample Multiplier: 1

Integration Parameters: autointl.e  
Integrator: ChemStation

Method : C:\msdchem\1\methods\Narkoba.M  
Title :

Fatty Acid Methyl Ester Profile Area

RetTim [min]	Type	Corr. Area	Qual	% of Total
12,9031		39574634	94	0,1654
		-	-	-
23,4948		84427228	98	0,3529
25,4512		44252837	99	0,1850
25,711		2355540135	99	9,8474
27,5145		9343376866	99	39,0601
-		-	-	-
-		-	-	-
29,3027		819069450	99	3,4241
33,3148		94330394	92	0,3943
-		-	-	-
Total :				53,429

Sum of corrected area : 23920513397

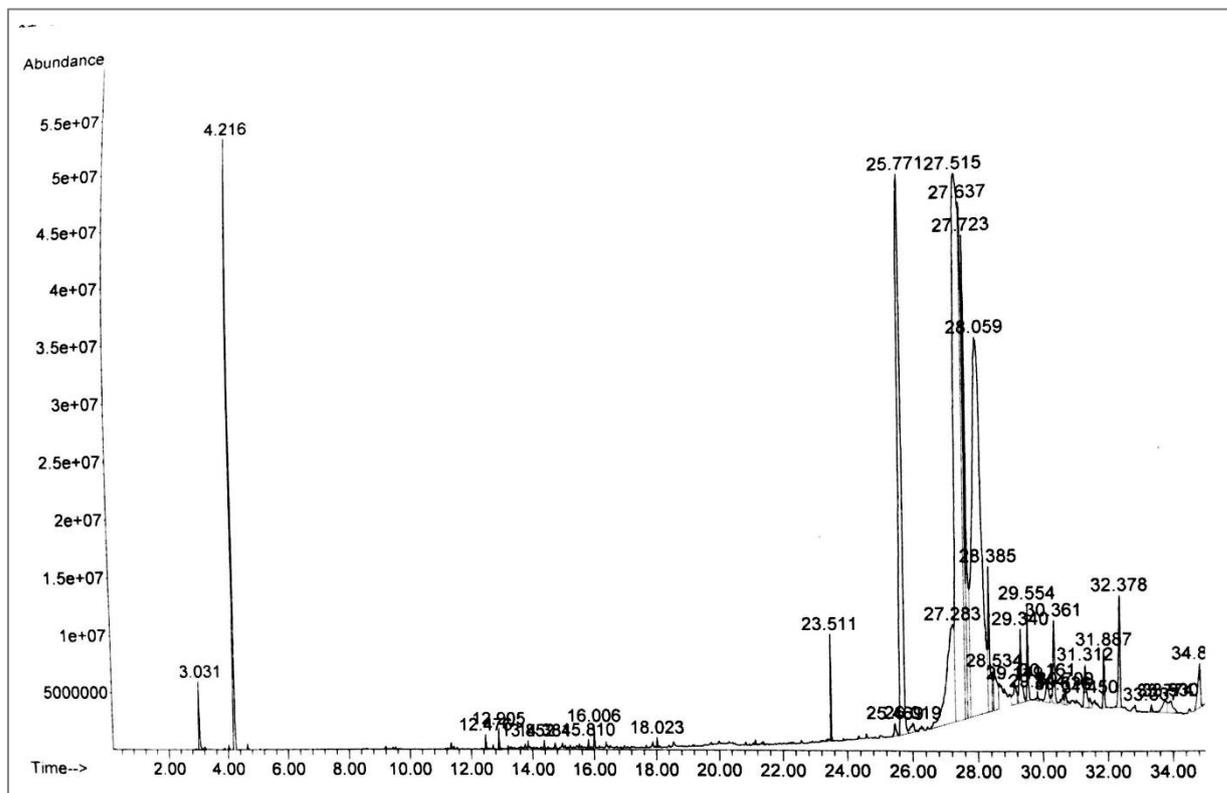
=====  
\*\*\* End of Report\*\*\*

Total Area FAME = 12780571544  
Total Area = 23920513397

$$\% FAME = \frac{Area FAME}{Total Area} \times 100\%$$

$$\% \text{ FAME} = \frac{12780571544}{23920513397} \times 100\% = 53,429\%$$

### B.3 Hasil Analisa kandungan FAME dalam Biodiesel (P = 80 bar)



Agilent 19091S-105 : 3409,48779

HP-5MS

```
=====
Data Path   : D:\Data\2017
Data File   : 3563.D
Acq on      : 8 July 2017 14:41
Operator    : Reza
Sample      : BB. Reza 9
Misc        : Lab ITS
ALS Vial    : 1 sample Multiplier: 1
```

```
Integration Parameters: autointl.e
Integrator: ChemStation
```

```
Method      : C:\msdchem\1\methods\Narkoba.M
Title       :
```

Fatty Acid Methyl Ester Profile Area

RetTim [min]	Type	Corr. Area	Qual	% of Total
12,9029		28116305	94	0,119
15,8068		15003050	96	0,063
23,5099		120541243	99	0,509
25,4663		41844042	95	0,177
25,772		3134619961	99	13,248
27,5143		6233742865	99	26,346
27,6366		1651375113	99	6,979
		-	-	-
27,7206		1087594483	99	4,596
29,3408		252755526	99	1,068
30,1584		112208594	95	0,474
Total :				53,580

Sum of corrected area : 23661492950

=====  
 \*\*\* End of Report\*\*\*

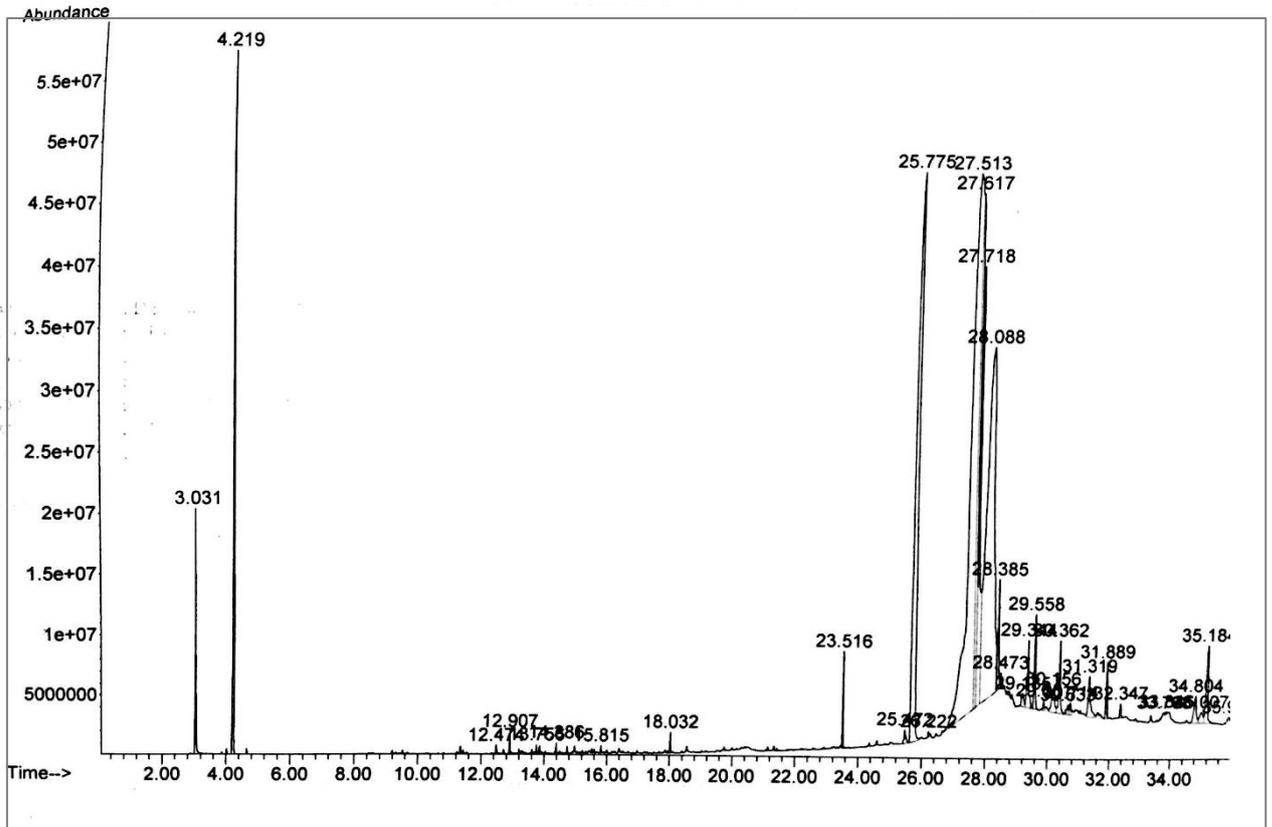
Total Area FAME = 12677801182

Total Area = 23661492950

$$\% FAME = \frac{Area\ FAME}{Total\ Area} \times 100\%$$

$$\% FAME = \frac{12677801182}{23661492950} \times 100\% = 53,580\%$$

#### B.4 Hasil Analisa kandungan FAME pada Biodiesel (P = 100 bar)



Agilent 19091S-105 : 3409,48779  
HP-5MS

=====  
Data Path : D:\Data\2017  
Data File : 3564.D  
Acq on : 8 July 2017 15:25  
Operator : Reza  
Sample : BB. Reza 10  
Misc : Lab ITS  
ALS Vial : 1 sample Multiplier: 1

Integration Parameters: autointl.e  
Integrator: ChemStation

Method : C:\msdchem\1\methods\Narkoba.M  
Title :

Fatty Acid Methyl Ester Profile Area

RetTim [min]	Type	Corr. Area	Qual	% of Total
13,759		12155858	91	0,057
15,815		11274150	96	0,053
-		-	-	-
-		-	-	-
25,772		3072112764	99	14,391
27,515		6502790720	99	30,462
27,614		1762112473	99	8,254
27,721		1105299406	99	5,178
-		-	-	-
29,341		203578261	99	0,954
29,555		198457763	99	0,930
Total :				60,278

Sum of corrected area : 20843707664

=====  
 \*\*\* End of Report\*\*\*

Total Area FAME = 12867781395

Total Area = 20843707664

$$\% FAME = \frac{Area\ FAME}{Total\ Area} \times 100\%$$

$$\% FAME = \frac{12867781395}{20843707664} \times 100\% = 60,278\%$$

## BIODATA PENULIS



**Fermi Dio Alfaty**, penulis dilahirkan di Tuban tepatnya pada tanggal 12 Maret 1994. Dengan alamat Perumahan Bukit Karang AC-09 Tuban. Penulis telah menempuh pendidikan formal diantaranya TK ABA III Tuban, SDN 1 Kebonsari Tuban, SMPN 1 Tuban, SMAN 1 Tuban, Diploma III Teknik Kimia FTI – ITS Surabaya. Pada tahun 2015, penulis diterima di Teknik Kimia FTI – ITS Surabaya Mahasiswa Lintas

Jalur (LJ) untuk melanjutkan studi Sarjana. Penulis melakukan penelitian akhir di Laboratorium Biomasa dan Konversi Energi Teknik Kimia Fakultas Teknologi Industri Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya. Penulis telah menyelesaikan tugas Pra-Desain Pabrik dengan Judul “ **PRA DESAIN PABRIK KARAGINAN DARI RUMPUT LAUT *EUCHEUMA COTTONII***” dan Skripsi “**PEMBUATAN BIODIESEL DARI DEDAK PADI SECARA IN-SITU DENGAN GAS PENEKAN CO<sub>2</sub> DALAM AIR - METANOL SUBKRITIS: PENGARUH TEKANAN OPERASI TERHADAP KEMURNIAN DAN YIELD BIODIESEL**” yang merupakan syarat penyelesaian pendidikan tahap sarjananya. Penulis pernah melaksanakan kerja praktik di PT Semen Indonesia, Tbk Tuban dan di PT Pertamina (Persero) RU IV Cilacap.

Email: [fermi.dio@gmail.com](mailto:fermi.dio@gmail.com)



**Hanindito Saktya Pradipta**, penulis dilahirkan di Surabaya tepatnya pada tanggal 8 November 1994. Dengan alamat Bratang Binangun 8 no 3 Surabaya. Penulis telah menempuh pendidikan formal diantaranya TK Pertiwi Teladan Surabaya, SDN Kertajaya XII Surabaya, SMPN 6 Surabaya, SMAN 1 Surabaya, Diploma III Teknik Kimia FTI – ITS Surabaya. Pada tahun 2015, penulis diterima di Teknik Kimia FTI – ITS

Surabaya Mahasiswa Lintas Jalur (LJ) untuk melanjutkan studi Sarjana. Penulis melakukan penelitian akhir di Laboratorium Biomasa dan Konversi Energi Teknik Kimia Fakultas Teknologi Industri Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya. Penulis telah menyelesaikan tugas Pra-Desain Pabrik dengan Judul “**PRA DESAIN PABRIK KARAGINAN DARI RUMPUT LAUT *EUCHEUMA COTTONII*”** dan Skripsi “**PEMBUATAN BIODIESEL DARI DEDAK PADI SECARA IN-SITU DENGAN GAS PENEKAN CO<sub>2</sub> DALAM AIR - METANOL SUBKRITIS: PENGARUH TEKANAN OPERASI TERHADAP KEMURNIAN DAN YIELD BIODIESEL**” yang merupakan syarat penyelesaian pendidikan tahap sarjananya. Penulis pernah melaksanakan kerja praktik di Pabrik Gula Meritjan Kediri dan di PT Pertamina (Persero) RU IV Cilacap.

Email: [haninditosp@gmail.com](mailto:haninditosp@gmail.com)