

27694/H/06



**ITS**  
Institut  
Teknologi  
Sepuluh Nopember

RSK

062.6692

Dya

P-1  
2006

TUGAS AKHIR RK - 1583

# PENGARUH KADAR AIR DAN SUHU REAKSI TERHADAP YIELD METIL ESTER PADA IN SITU ESTERIFIKASI DEDAK PADI

DYAH LESTARI M  
ITA SETIAWATI

NRP 2302 100 050  
NRP 2302 100 083

Dosen Pembimbing  
Prof. Dr. Ir. H. M. RACHIMOELLAH, DIPL. EST

JURUSAN TEKNIK KIMIA  
Fakultas Teknologi Industri  
Institut Teknologi Sepuluh Nopember  
Surabaya 2006

PERPUSTAKAAN ITS	
Tgl. Terima	
Terima Dari	
No. Agenda Prp.	225890



**ITS**  
Institut  
Teknologi  
Sepuluh Nopember

FINAL PROJECT RK - 1583

# INFLUENCES OF WATER CONTENT AND REACTION TEMPERATURE AGAINST METHYL ESTER YIELD IN IN SITU ESTERIFICATION OF RICE BRAN

DYAH LESTARI M  
ITA SETIAWATI

NRP 2302 100 050  
NRP 2302 100 083

Advisor Lecturer  
Prof. Dr. Ir. H. M. RACHIMOELLAH, DIPL. EST

Departement of Chemical Engineering  
Industrial Technology Faculty  
Institut Teknologi Sepuluh Nopember  
Surabaya 2006

# **PENGARUH KADAR AIR DAN SUHU REAKSI TERHADAP YIELD METIL ESTER PADA *IN SITU* ESTERIFIKASI DEDAK PADI**

**Nama Mahasiswa/NRP:** 1. DYAH LESTARI M/2302 100 050  
2. ITA SETIAWATI/ 2302 100 083  
**Jurusan** : Teknik Kimia FTI – ITS  
**Dosen Pembimbing** : Prof.Dr.Ir.H.M.Rachimoallah,Dipl. EST

## **Abstrak**

*Biodiesel dapat dibuat dari berbagai jenis bahan sayuran, diantaranya adalah dedak padi. Dedak merupakan produk samping penggilingan gabah menjadi beras. Indonesia sebagai penghasil gabah terbesar ketiga di dunia memproduksi dedak dalam jumlah besar. Esterifikasi telah menjadi suatu reaksi yang sangat berguna dalam penyiapan kimia organik. In situ esterifikasi, proses ekstraksi minyak dan reaksi esterifikasi berkatalis asam dilaksanakan secara simultan.*

*Secara garis besar prosedur penelitian dibagi dalam tiga tahap. Tahap pertama yaitu insitu esterifikasi dedak padi, dimana dedak dengan kadar air sesuai variabel di-esterifikasi dengan menggunakan pelarut metanol pro analitik (p.a) dan methanol teknis, katalis asam sulfat, dalam labu leher tiga dengan suhu 35°C, 45°C, 55°C dan 60°C. Tahap kedua yakni tahap pemisahan, filtrat dan residual bran dipisahkan kemudian residu dedak padi dikeringkan pada suhu kamar dan selanjutnya diekstraksi soxhlet dengan n-hexana. Tahap ketiga adalah tahap analisa, dimana dilakukan analisa bilangan asam.*

*Dari hasil penelitian dapat ditarik kesimpulan bahwa kadar air yang terbesar akan memberikan yield crude FAME yang terbesar pula. Begitu juga dengan suhu reaksi yang terbesar akan memberikan yield crude FAME yang besar, hal ini dikarenakan suhu reaksi yang semakin tinggi akan menggeser kesetimbangan ke arah produk. Konversi FAME terbesar yaitu 96.3 % diperoleh pada suhu 60°C, kadar air 12.683 % dengan solvent methanol p. a*

**Kata kunci :** *In situ esterifikasi, metil ester, dedak padi, FAME*

# INFLUENCES OF WATER CONTENT AND REACTION TEMPERATURE AGAINST METHYL ESTER YIELD IN IN SITU ESTERIFICATION OF RICE BRAN

Students / NRP : 1. DYAH LESTARI M/2302 100 050  
2. ITA SETIAWATI/ 2302 100 083  
Department : Chemical Engineering  
Industrial Technology Faculty  
Sepuluh Nopember Institute of Technology  
Advisor : Prof. Dr. Ir. H. M. Rachimoallah, Dipl. EST

*Biodiesel can be made from vegetables, such as rice bran. Bran is a side product in drilling rice. Indonesia is the third biggest rice bran producer in the world. One of the most useful reactions in preparing organic chemistry is esterification. In situ esterification or oil extraction process and acid catalyzed esterification reaction is done simultaneously.*

*Generally, research procedures are divided into three steps. The first is rice bran in situ esterification, in this step, the rice bran with certain water content is esterified using pro analyst methanol and technical methanol as the solvent, catalyzed by sulphuric acid and heated in the three-neck round-bottom flask. The temperature variables are 35°C, 45°C, 55°C and 60°C. Second step is separation, filtrate and residual bran is separated, than residual bran is dried over night in the room temperature and then extracted in soxhlet using n-hexane as solvent. The last step is analyzing, done to determine the acid value.*

*From the research result, concluded that the highest water content gives the highest crude FAME yield, and so do the reaction temperature. Increasing reaction temperature will switch the reaction equilibrium to product side. The highest FAME conversion is 96.3%, reached when the esterification temperature is 60°C, 12% of water content and methanol pro analyst as the solvent.*

**Keywords :** *In situ esterification, methyl ester, rice bran, FAME*

# PENGARUH KADAR AIR DAN SUHU REAKSI TERHADAP YIELD METIL ESTER PADA IN SITU ESTERIFIKASI DEDAK PADI

## TUGAS AKHIR

Diajukan Untuk Memenuhi Salah Satu Syarat  
Memperoleh Gelar Sarjana Teknik  
pada  
Bidang Studi Biomassa Dan Energi  
Jurusan Teknik Kimia  
Fakultas Teknologi Industri  
Institut Teknologi Sepuluh Nopember

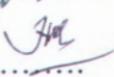
Oleh :

**Dyah Lestari M**  
NRP. 2302 100 050

**Ita Setiawati**  
NRP. 2302 100 083

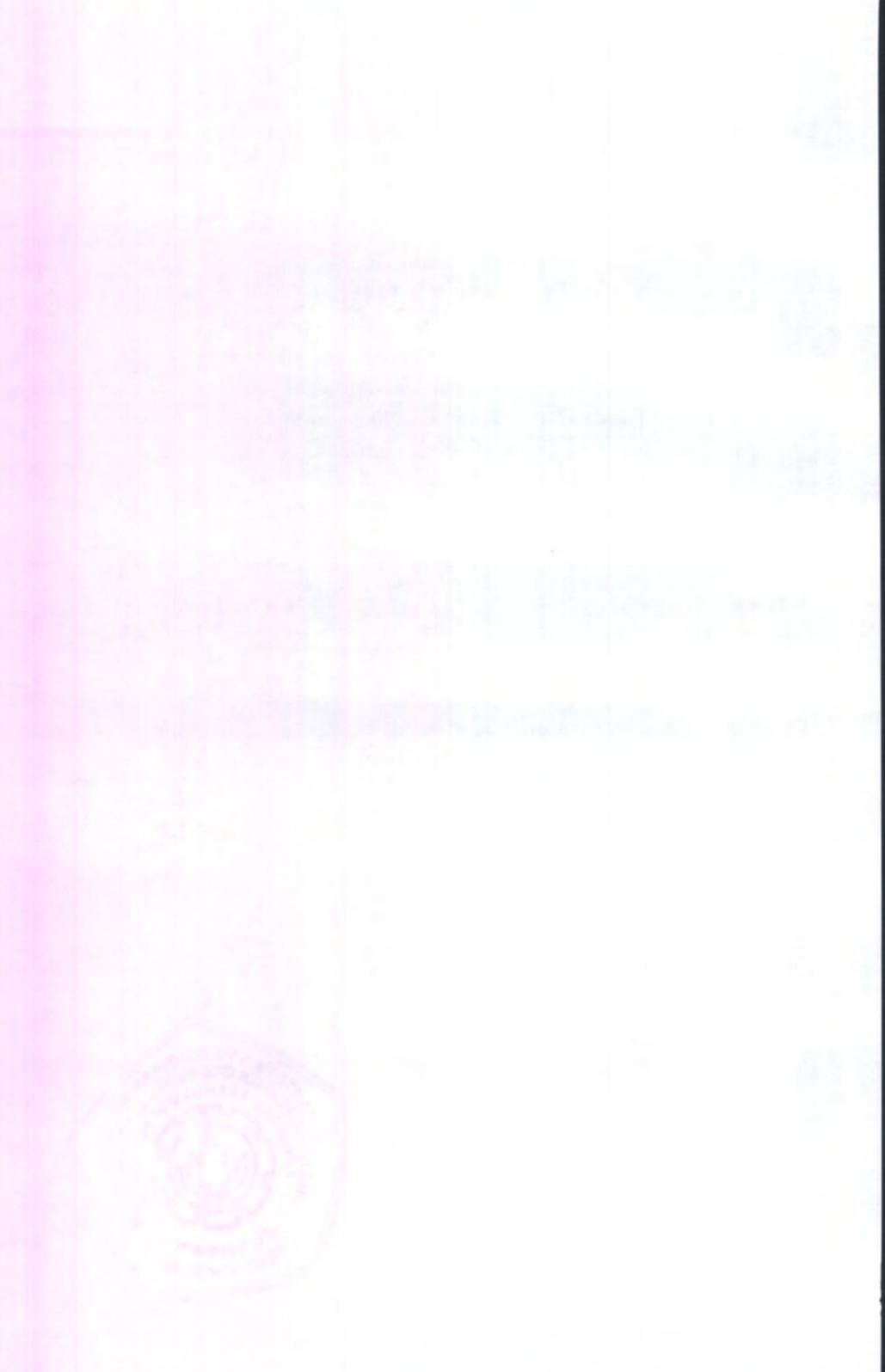
Disetujui oleh Tim Penguji Tugas Akhir :

1. Prof. Dr. Ir. H. M. Rachimoallah, Dipl. EST  
( Pembimbing )
2. Dr. Ir. Achmad Roesyadi, DEA  
( Penguji I )
3. Ir. Judaningsih  
( Penguji II )
4. Ir. Hoedijono Ismarwanto, MT  
( Penguji III )

  
.....  
  
.....  
  
.....  
  
.....

Surabaya, Agustus 2006





## LEMBAR PERSETUJUAN

Laporan Skripsi dengan judul:

### **“PENGARUH KADAR AIR DAN SUHU REAKSI TERHADAP YIELD METIL ESTER PADA IN SITU ESTERIFIKASI DEDAK PADI”**

Yang disusun oleh :

1. Dyah Lestari M NRP. 2302 100 050
2. Ita Setiawati NRP. 2302 100 083

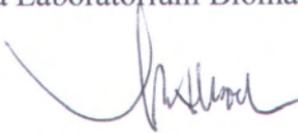
Telah diperiksa dan disetujui oleh:

Mengetahui,  
Dosen Pembimbing



**Prof. Dr. Ir. H. M. Rachimoallah, Dipl. EST**  
NIP. 130 604 245

Kepala Laboratorium Biomassa dan Energi



**Prof. Dr. Ir. H. M. Rachimoallah, Dipl. EST**  
NIP. 130 604 245



## KATA PENGANTAR

Puji syukur kami ucapkan ke hadirat Allah SWT, karena hanya berkat rahmat dan berkat dari-Nya maka kami dapat menyelesaikan laporan skripsi dengan judul :

### **“PENGARUH KADAR AIR DAN SUHU REAKSI TERHADAP YIELD METIL ESTER PADA IN SITU ESTERIFIKASI DEDAK PADI”**

Tugas akhir ini merupakan salah satu syarat untuk memperoleh gelar kesarjanaan di Jurusan Teknik Kimia FTI – ITS. Pada kesempatan ini, atas segala bantuannya dalam pengerjaan laporan skripsi ini, kami mengucapkan terima kasih sebesar-besarnya kepada :

1. Bapak Dr. Ir. Mahfud, DEA selaku Ketua Jurusan Teknik Kimia FTI – ITS
2. Bapak Dr. Ir. Tri Widjaja, M. Eng. selaku Koordinator Tugas Akhir Jurusan Teknik Kimia FTI – ITS
3. Bapak Prof. Dr. Ir H M Rachimoallah, Dipl.,EST selaku Kepala Laboratorium Biomassa dan Energi dan juga selaku dosen pembimbing beserta Dosen-dosen pembimbing Laboratorium Biomassa dan Energi yang senantiasa sabar dan banyak memberikan pengetahuan baru kepada kami
4. Bapak Dr. Ir. Achmad Roesyadi, DEA, Bapak Ir. Hoedijono Ismarwanto, MT dan Ibu Ir. Judaningsih selaku dosen penguji atas masukan-masukan yang diberikan.
5. Seluruh dosen dan karyawan Jurusan Teknik Kimia FTI – ITS
6. Kedua orang tua kami yang telah banyak memberikan dukungan moril dan materiil
7. Rekan-rekan "*Biomass Crew*" dan seluruh elemen K-42 atas segala bantuannya

Serta semua pihak lain yang terlibat dalam penyusunan laporan skripsi ini hingga selesai.

Kami menyadari bahwa laporan skripsi ini masih jauh dari sempurna, oleh karena itu kami mohon masukan dan saran agar dapat memperbaiki tugas akhir ini. Sehingga tugas akhir ini dapat bermanfaat bagi kita semua. Amin

Surabaya, Agustus 2006

Penyusun

## DAFTAR ISI

BAB	HALAMAN
Halaman Judul	i
Abstrak	iii
Lembar Pengesahan	v
Kata Pengantar	vii
DAFTAR ISI	ix
DAFTAR GAMBAR	xi
DAFTAR TABEL	xii
DAFTAR SIMBOL	xiii
BAB I PENDAHULUAN	
I.1 Latar Belakang	1
I.2 Perumusan dan Batasan Masalah	2
I.3 Tujuan Penelitian	2
I.4 Manfaat Penelitian	3
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	
II.1 Biodiesel	4
II.2 Dedak Padi	5
II.3 Minyak dan Lemak	7
II.4 Reaksi In situ Esterifikasi	9
II.5 Solvent dan Reaktan	11
II.6 Katalis	12
II.7 Penelitian Terdahulu	12
BAB III METODOLOGI PENELITIAN	
III.1 Variabel Penelitian	16
III.2 Prosedur Penelitian	16
III.3 Alat dan Bahan	18
III.4 Gambar Alat	19
III.5 Skema Tahapan Penelitian	22
BAB IV HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN	
IV.1 Analisa Bahan Baku	23
IV.2 Pengaruh Kadar Air terhadap FFA	23

IV.3 Hubungan antara Kadar Air dengan Konversi FAME	25
IV.4 Pengaruh Kadar Air dalam Methanol	26
IV.5 Pengaruh Suhu terhadap Yield Metil Ester	27
IV.6 Residual Oil	28
BAB V KESIMPULAN	30
DAFTAR PUSTAKA	31
LAMPIRAN	32

## DAFTAR GAMBAR

GAMBAR	HALAMAN
Gambar II. 1 Bagian-bagian pada kulit beras	6
Gambar II. 2 (a) Gliserol	7
Gambar II. 2 (b) Triglicerida	7
Gambar II. 3 Hidrolisis Minyak atau Lemak	8
Gambar II. 4 Mekanisme Reaksi Esterifikasi Fatty Acid	10
Gambar III.1 Peralatan In Situ Esterifikasi	19
Gambar III.2 Peralatan Ekstraksi Soxhlet	20
Gambar III.3 Peralatan Pemisahan dengan Corong Pemisah	20
Grafik IV.1 Hubungan Antara Kadar Air dengan Bilangan FFA	24
Gambar IV.2 Hidrolisis minyak atau lemak	24
Diagram IV.3 Hubungan antara Yield FAME dengan Jenis Methanol	27
Grafik IV. 4 Hubungan antara suhu reaksi dan konversi FAME	27

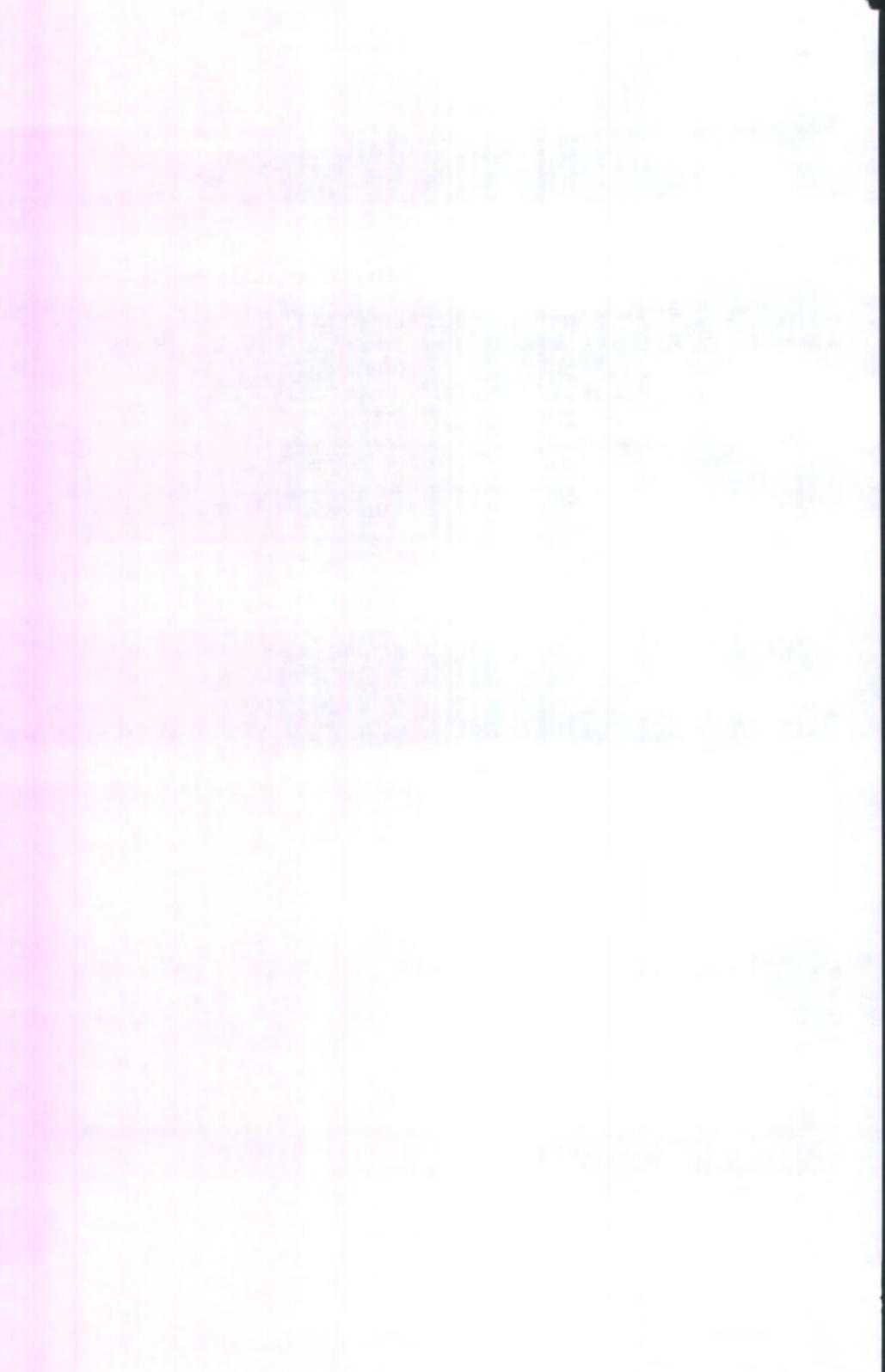


## DAFTAR TABEL

TABEL	HALAMAN
Tabel II. 1 Komposisi dari Minyak Mentah Dedak	6
Tabel II.2 Komposisi Asam Lemak (FFA) dari Minyak Dedak Padi	8
Tabel II.3 Karakteristik Methanol	11
Tabel IV.1 Konversi FFA Menjadi FAME dengan Solvent Methanol p.a	25
Tabel IV.2 Konversi FFA Menjadi FAME dengan Solvent Methanol teknis	25
Tabel IV.3 Bilangan Asam Residual Oil dengan Solvent Methanol p.a	28
Tabel IV.4 Bilangan Asam Residual Oil dengan solvent Methanol teknis	29

## DAFTAR SIMBOL

<b>Symbol</b>	<b>Satuan</b>	<b>Keterangan</b>
C	gr/mL	konsentrasi
V	mL	volume
W	gr	berat
N	gr/mL	normalitas
T	°C	suhu
FFA		Free Fatty Acid
TG		Trigliseride



# BAB I

## PENDAHULUAN

### I.1 Latar Belakang

Penggunaan minyak tumbuhan pada mesin diesel telah dilakukan oleh penemu mesin diesel, Rudolf Diesel pada tahun 1900an, dan digunakan hingga tahun 1930 dan 1940an sampai ditemukannya petroleum diesel. Pada akhir 1970 dan 1980 bahan bakar dan energi dari sumber-sumber non-biodegradable mengalami krisis, sehingga dicari bahan bakar alternatif. Maka minyak sayuran sebagai bahan bakar mesin diesel kembali diingat. (*Knothe et al, 1998*)

Keunggulan biodiesel dibandingkan dengan bahan bakar petroleum adalah, Biodiesel terbakar 75% lebih bersih dibandingkan bahan bakar petroleum. Menurunkan senyawa hidrokarbon yang tak terbakar, karbon monoksida dan senyawa-senyawa partikulat. Menghilangkan emisi sulfur dioksida dan tidak menyebabkan peningkatan CO<sub>2</sub> di udara. Dapat digunakan pada semua mesin tanpa perubahan atau modifikasi mesin. Dapat dibuat dari semua jenis lemak atau minyak tumbuhan.

Biodiesel dapat dibuat dari berbagai jenis bahan tumbuhan, diantaranya adalah dedak padi. Dedak merupakan produk samping penggilingan gabah menjadi beras. Penggilingan satu ton gabah menghasilkan dedak sebanyak 60-80 kg, tergantung pada kualitas gabah dan varietas padi. Indonesia sebagai penghasil gabah terbesar ketiga di dunia memproduksi dedak dalam jumlah besar. Dengan rata-rata produksi gabah di atas 50 juta ton/tahun, Indonesia memiliki dedak sebanyak 3,5 juta ton/tahun. ([www.pikiran-rakyat.com](http://www.pikiran-rakyat.com)). Dedak selama ini hanya dimanfaatkan sebagai makanan ternak dan unggas, selebihnya dipakai untuk bahan abu gosok atau dibiarkan begitu

saja. (Adi, Nurdiansyah, dkk, 2003). Melihat dari besarnya jumlah produksi dedak padi di Indonesia dan belum maksimalnya pemanfaatan dedak padi di Indonesia maka kami melakukan penelitian tentang dedak padi guna meningkatkan nilai ekonomi dari dedak padi tersebut.

Esterifikasi telah menjadi suatu reaksi yang sangat berguna dalam penyiapan kimia organik. Merupakan reaksi kesetimbangan sehingga diinginkan yield sebesar mungkin dari reaksi. Salah satu cara menyempurnakan reaksi esterifikasi adalah dengan menghilangkan air yang terbentuk. (Groggins, *Unit Process in Organic Synthesis*, 1995). *In situ* esterifikasi adalah salah satu metode yang dikembangkan untuk menghasilkan monoester dari minyak berkandungan asam lemak (FFA) tinggi. Pada *in situ* esterifikasi, proses ekstraksi minyak dan reaksi esterifikasi berkatalis asam dilaksanakan secara simultan. Alkohol pada proses ini berfungsi sebagai solvent pengekstrak komponen-komponen minyak dan sebagai reaktan reaksi esterifikasi komponen-komponen tersebut. Proses ini dapat mengurangi biaya produksi biodiesel karena tahapan ekstraksi minyak pada proses konvensional dihilangkan. (Özgül dkk., 2003).

## I.2 Perumusan Dan Batasan Masalah

Masalah yang akan diteliti adalah pengaruh kadar air dedak padi dan suhu reaksi terhadap proses *in situ* esterifikasi. Permasalahan dibatasi pada *in situ* esterifikasi menggunakan methanol sebagai solvent.

## I.3 Tujuan Penelitian

1. Menghasilkan FAME dari dedak padi secara *in situ* esterifikasi.
2. Mempelajari pengaruh kadar air dedak padi dan suhu reaksi terhadap yield FAME yang diperoleh.

#### I.4 Manfaat Penelitian

1. Memberikan metode alternatif pembuatan bahan bakar biodiesel yang lebih murah.
2. Hasil penelitian dapat digunakan sebagai acuan dasar pemilihan suhu esterifikasi yang akan memberikan yield FAME tinggi pada reaksi *in situ* esterifikasi minyak berkadungan FFA tinggi seperti minyak dedak padi.
3. Meningkatkan nilai ekonomi dedak padi sebagai produk samping usaha penggilingan padi.



## BAB II TINJAUAN PUSTAKA

### II.1 Biodiesel

Penggunaan minyak tumbuhan pada mesin diesel telah dilakukan oleh penemu mesin diesel, Rudolf Diesel pada tahun 1900an, dan digunakan hingga tahun 1930 dan 1940an sampai ditemukannya petroleum diesel. Pada akhir 1970 dan 1980 bahan bakar dan energi dari sumber-sumber non-biodegradable mengalami krisis, sehingga dicari bahan bakar alternatif. Oleh karena itu minyak tumbuhan kembali diingat sebagai bahan bakar mesin diesel. (*Knothe et al, 1998*)

Biodiesel adalah suatu bahan bakar diesel alternatif yang dibuat dari sumber-sumber biologis yang dapat diperbaharui seperti minyak tumbuhan dan lemak hewan. Bersifat *biodegradable* dan tidak beracun, emisi rendah dan juga ramah lingkungan (*Krawczx, 1996*). Secara teknis, biodiesel adalah metil ester minyak tumbuhan. Dibentuk dengan menghilangkan molekul gliserol berupa gliserin dari minyak tumbuhan (sabun). Setelah gliserin dihilangkan dari minyak, molekul-molekul yang tersisa sama dengan bahan bakar petroleum diesel. Beberapa perbedaan yaitu, molekul-molekul biodiesel merupakan rantai hidrokarbon yang sangat sederhana, tidak mengandung sulfur, molekul cincin atau aromatik seperti bahan bakar fosil. ([www.pasificbiodiesel.com](http://www.pasificbiodiesel.com))

Keunggulan biodiesel dibandingkan dengan bahan bakar petroleum adalah, biodiesel terbakar 75% lebih bersih dibandingkan bahan bakar petroleum. Menurunkan senyawa hidrokarbon yang tak terbakar, karbon monoksida dan senyawa-senyawa partikulat. Menghilangkan emisi sulfur dioksida dan tidak menyebabkan peningkatan CO<sub>2</sub> di udara. Dapat digunakan

pada semua mesin tanpa perubahan atau modifikasi mesin. Dapat dibuat dari semua jenis lemak atau minyak tumbuhan.

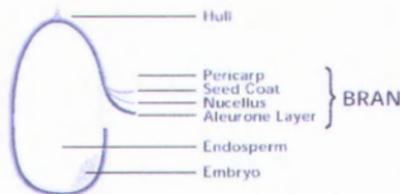
Cara yang paling umum dalam pembuatan biodiesel adalah secara transesterifikasi, reaksi kimia minyak sayur dan alkohol dengan bantuan katalis basa untuk menghasilkan fatty acid metil ester (FAME) dan gliserol. Methanol adalah alkohol yang paling sering digunakan karena harganya murah dan dapat melarutkan semua katalis (baik asam maupun basa). Secara umum, eksemplar methanol yang cukup besar digunakan untuk menggeser kesetimbangan reaksi. (Zhang dkk., 2003). Masalahnya adalah minyak dan lemak sering kali mengandung sejumlah besar fatty acid (FFA) yang tidak dapat dikonversi menjadi biodiesel dengan katalis basa, sehingga dilakukan esterifikasi menggunakan katalis asam untuk menghasilkan biodiesel. (Canakci, 2001). Hal itu karena FFA dapat bereaksi dengan katalis basa sehingga terjadi reaksi saponifikasi menghasilkan sabun dan air, sabun yang dihasilkan dapat membentuk emulsi yang sulit dihilangkan sehingga menghambat pemurnian biodiesel. (Zhang dkk., 2003)

## II.2 Dedak Padi

Beras merupakan bahan makanan pokok bagi 2/3 populasi dunia. Beras sebagai hasil panen terbesar mempunyai hasil samping dalam bentuk dedak padi. Minyak dedak padi merupakan turunan penting dari dedak padi. Bergantung pada varietas beras dan derajat penggilingannya, dedak padi mengandung 16-32% berat minyak (*lipid*) (Hargrove, 1993). Sekitar 60-70% minyak dedak padi tidak dapat digunakan sebagai bahan makanan (*non-edible oil*) dikarenakan kestabilan dan perbedaan cara penyimpanan dedak padi (Goffman dkk., 2003 dan Ma dkk., 1999).

Minyak dedak padi merupakan salah satu jenis minyak berkeandungan gizi tinggi karena adanya kandungan asam lemak,

komponen-komponen aktif biologis dan komponen-komponen antioksidan seperti : *oryzanol*, *tocopherol*, *tocotrienol*, *phytosterol*, *polyphenol* dan *squalene* (Goffman dkk., 2003 dan Özgül dkk., 1993). Minyak mentah dedak padi sulit dimurnikan karena tingginya kandungan asam lemak bebas dan senyawa-senyawa tak tersaponifikasikan yang berwarna gelap (Bhattacharyya dkk., 1983). Kandungan asam lemak bebas 4-8% b/b pada minyak mentah dedak padi tetap diperoleh walaupun dilakukan ekstraksi dedak padi sesegera mungkin. Peningkatan asam lemak bebas secara cepat terjadi karena adanya lipase aktif dalam dedak padi setelah proses penggilingan. Karena alasan tersebut minyak dedak padi tidak dapat digunakan sebagai *edible oil*.



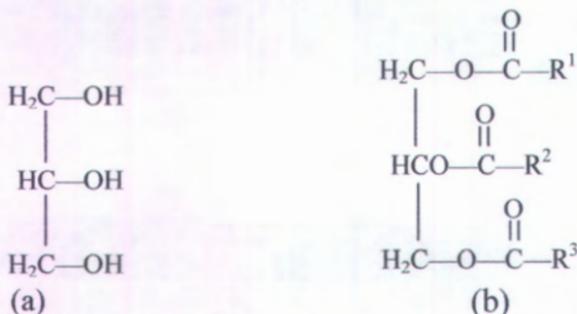
Gambar II.1 Bagian-bagian pada kulit beras  
([www.ricebranoil.info](http://www.ricebranoil.info))

Tabel II.1 Komposisi dari minyak mentah dedak (*de Deckere EA and Korver. O, 1996*).

Komponen	Komposisi (%)	Komponen	Komposisi (%)
Saponifiable lipids	90 – 96	vii) Phospolipids	3.6 – 4.8
1. Neutral Lipids	80 – 85	Unsaponifiable lipids	4.2
i) Triglycerides	66 – 77	i) 4-Desmethyl sterols	1.8
ii) Diglycerides	2.4 – 3.6	ii) 4-Monomethyl sterols	0.4
iii) Monoglycerides	4.7 – 6.2	iii) 4,4-Dimethyl sterols	1.2
iv) Free Fatty Acid	2 – 4	iv) Hydrocarbons	0.8
v) Waxes	3 – 4	v) Tocopherols	0.04
2. Polar lipids		vi) Tocotrienols	0.07
vi) Glycolipids	5.4 – 6.7		

### II.3 Minyak Dan Lemak

*Lipid* adalah senyawa alam biologi yang larut dalam pelarut non polar, seperti khloroform dan diethyl ether. Istilah *Lipid* berasal dari bahasa Yunani, *Lipos*, yang berarti lemak. *Lipid* dibedakan berdasarkan *saponifiable* dan *nonsaponifiable lipids*. Sebagian besar asam karboksilatnya berupa ester dari gliserol, inilah yang disebut sebagai trigliserida (*triacylglycerol*)

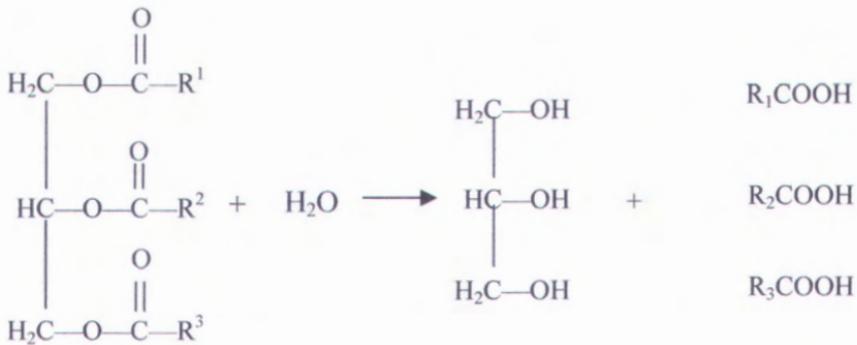


Gambar II.2 (a) Gliserol (b) Trigliserida. Gugus  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ , dan  $\text{R}^3$  selalu berupa gugus alkil rantai panjang.  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ , dan  $\text{R}^3$  juga dapat mengandung ikatan rangkap karbon. Sebuah Trigliserida gugus  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ , dan  $\text{R}^3$  dapat berupa senyawa yang berbeda (*Solomon, 1992*).

Trigliserida adalah lemak atau minyak tumbuhan atau hewan seperti: minyak kacang, minyak kedelai, minyak jagung, minyak bunga matahari. Trigliserida yang berbentuk cair pada suhu ruang disebut sebagai minyak (*oil*) sedangkan yang berbentuk padat pada suhu kamar disebut lemak (*fat*). Trigliserida berbentuk lebih sederhana jika ketiga gugus alkilnya adalah senyawa yang sama. Tetapi lebih banyak trigliserida dengan ketiga gugus alkil yang berbeda yang disebut *mixed triacylglycerol*.

### Asam Lemak

Campuran asam lemak dapat diperoleh dari hidrolisis lemak atau minyak.



Minyak atau lemak

air

Gliserol

Asam lemak

Gambar II.3 Hidrolisis minyak atau lemak (Solomon, 1992)

Umumnya asam lemak alam merupakan rantai karbon panjang dan tak bercabang dengan jumlah atom karbon genap, hal ini disebabkan asam lemak alam dibentuk dari dua unit karbon. Tabel II.2 memberikan komposisi asam lemak pada minyak dedak padi.

Tabel II. 2 Komposisi asam lemak (FFA) dari minyak dedak padi (Herbert, *Source Book for Food Scientist*, 1978)

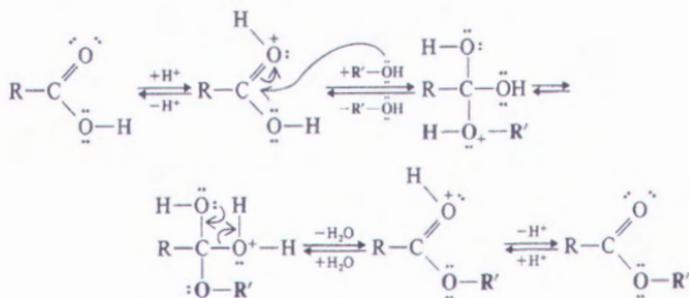
Asam	Rumus kimia	Sifat	Komposisi (%)
Miristat	$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$	Jenuh	0,5
Palmitat	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$	Jenuh	17
Stearat	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$	Jenuh	2,5
Oleat	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$	Tidak jenuh	46
Linoleat	$\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$	Tidak jenuh	32
Arakidik	$\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}_2$	Jenuh	0,5
Linolenat	$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2$	Tidak jenuh	1
Gadoleat	$\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{O}_2$	Tidak jenuh	1

Lemak adalah trigliserida berbentuk padat pada suhu ruang akibat tingginya kandungan asam lemak jenuh sehingga bertitik leleh tinggi. Sedangkan minyak adalah trigliserida dengan kandungan asam lemak tak jenuh tinggi sehingga titik lelehnya lebih rendah dan berbentuk cair pada suhu kamar (*Solomon, 1992*).

#### II.4 Reaksi *In Situ* Esterifikasi

Esterifikasi adalah suatu reaksi pembentukan ester dari asam karboksilat dan alkohol dengan bantuan katalis asam. (*Brown, Biorenewable Resources, 2003*). Esterifikasi telah menjadi suatu reaksi yang sangat berguna dalam penyiapan kimia organik. Merupakan reaksi kesetimbangan sehingga diinginkan yield sebesar mungkin dari reaksi. Salah satu cara menyempurnakan reaksi esterifikasi adalah dengan menghilangkan air yang terbentuk. (*Groggins, Unit Process in Organic Synthesis, 1995*).

*In situ* esterifikasi adalah salah satu metode yang dikembangkan untuk menghasilkan monoester dari minyak ber Kandungan FFA yang tinggi. Pada *in situ* esterifikasi, proses ekstraksi minyak dan reaksi esterifikasi berkatalis asam dilaksanakan secara simultan. Pada proses ini alkohol berfungsi sebagai solvent pengekstrak komponen-komponen minyak dan sebagai pereaksi pada reaksi esterifikasi komponen-komponen tersebut. Penggunaan proses ini dapat mengurangi biaya produksi biodiesel karena tahapan ekstraksi minyak pada proses konvensional dapat dihilangkan. (*Özgül dkk., 2003*).



Gambar II. 4 Mekanisme Reaksi Esterifikasi Fatty Acid

Yang mempengaruhi in situ esterifikasi :

1. Waktu Reaksi, Laju reaksi esterifikasi cukup tinggi, sehingga konversi FAME mencapai 90% waktu reaksi 60 menit. Kemudian laju reaksi naik perlahan hingga mencapai 95% dalam waktu 24 jam. Kemungkinan besar, FFA tereaksi selama 60 menit dan kenaikan konversi secara lambat disebabkan karena adanya TG yang bereaksi lambat dengan methanol. (*Ju, Hsu-Ju dkk, xxxx*)
2. Suhu Reaksi, kelarutan minyak dalam alkohol dipengaruhi oleh suhu. Semakin mendekati titik didih pelarut, maka kelarutan minyak semakin tinggi. Dalam in situ esterifikasi, kenaikan temperatur menurunkan kadar FFA dalam solid residu secara signifikan sehingga menghasilkan yield FAME yang lebih besar (*Özgul dkk.,2002*).
3. Kadar Air dalam Dedak Padi, adanya air dalam dedak padi dengan bantuan enzim lipase akan menghidrolisis TG menjadi FFA, sehingga semakin tinggi kadar air dalam dedak padi kadar FFA akan semakin tinggi. (*Solomon, 1992*). Dengan semakin tinggi kadar FFA dalam dedak padi maka yield FAME akan semakin tinggi. (*Özgul dkk.,2003*). Yang mempengaruhi kadar air dedak padi adalah lama dan cara penyimpanan. Jika dedak tidak disimpan dalam wadah tertutup yang kedap air,

kelembaban dedak akan meningkat mengingat dedak padi cukup higroskopik. (H.S Tatang, 2006)

## II.5 Solvent Dan Reaktan

Dalam proses in situ esterifikasi, alkohol berperan sebagai pengekstraksi minyak sekaligus pereaksi minyak menjadi FAME. (Özgul dkk.,2003). Alkohol yang biasa digunakan adalah ethanol dan methanol. Esterifikasi dengan ethanol tidak dapat menghasilkan ester murni, maka yang lebih sering digunakan adalah methanol. Hal ini dikarenakan kelarutan komponen minyak dalam ethanol lebih tinggi daripada dalam methanol sehingga lebih banyak substrat yang tidak tereaksi. (Özgul dkk., 2002). Methanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) adalah liquid tak berwarna dan memiliki polaritas tinggi, larut sempurna dalam air, alkohol dan eter.(Lewis, 1997), merupakan solvent dan reaktan yang paling sering digunakan pada reaksi esterifikasi karena harganya yang relatif lebih murah daripada jenis alkohol lain, fisik dan kimianya (polar dan merupakan alkohol dengan rantai karbon terpendek). (Ma. et. Al, 1998). Selain itu, esterifikasi dengan methanol memungkinkan didapat hasil ester yang lebih murni karena methanol secara selektif melarutkan asam lemak. (Özgul dkk., 1993).

Tabel II. 3 Karakteristik Methanol (Lewis,Condensed Chemical Dictionary, 1997)

Karakteristik	Harga
Freezing point ( $^{\circ}\text{C}$ )	- 97.8
Flash Point ( $^{\circ}\text{C}$ )	12.2
Boiling Point ( $^{\circ}\text{C}$ )	64.7
Bulk Density pada $20^{\circ}\text{C}$ (lb/gal)	6.59
Refr Index pada $20^{\circ}\text{C}$	1.329
Surface Tension (dyne/cm)	22.6
Viskositas (cP)	0.00593

## II. 6 Katalis

Seperti diketahui sebelumnya, bahwa proses esterifikasi dapat dipercepat dengan penambahan asam kuat seperti asam klorida (HCl) atau asam sulfat ( $H_2SO_4$ ) sebagai katalis. Katalis tidak mempengaruhi kesetimbangan reaksi, tetapi meningkatkan laju reaksi esterifikasi. (*Groggins, Unit Process in Organic Synthesis, 1995*)

Asam sulfat ( $H_2SO_4$ ) adalah bahan baku dasar yang digunakan secara luas pada proses industri. Liquid berminyak, tak berwarna hingga coklat gelap tergantung dari kemurniannya, sangat korosif dan reaktif, larut dalam air. Titik leleh  $10.4^{\circ}C$ , titik didih bervariasi pada range  $315-338^{\circ}C$ . (*Lewis, Condensed Chemical Dictionary, 1997*) Asam sulfat dan asam klorida merupakan katalis yang paling sering digunakan karena efisien dan harganya yang relatif murah. Asam sulfat dapat menyebabkan dehidrasi pada alkohol jika digunakan terlalu banyak atau pada suhu yang terlalu tinggi. (*Groggins, Unit Process in Organic Synthesis, 1995*)

## II.7 Penelitian Terdahulu

### II.7.1 Sevil Özgül and Selma Türkay, 1993

Dalam penelitiannya berjudul *In situ Esterification of Rice Bran Oil with Methanol and Ethanol* dipelajari pengaruh jenis alkohol terhadap reaksi *in situ* esterifikasi minyak dedak padi dengan katalis  $H_2SO_4$ . Selain itu dipelajari pengaruh jumlah katalis  $H_2SO_4$  yang digunakan dan kandungan FFA minyak dedak padi terhadap reaksi.

Reaksi *in situ* esterifikasi dengan methanol menunjukkan perlunya penggunaan  $H_2SO_4$  sebagai katalis untuk mengkonversi asam lemak menjadi FAME. Hampir semua FFA yang terlarut dalam methanol teresterifikasi dan semua trigliserida dan wax ester tertinggal pada dedak padi selama proses *in situ* esterifikasi berkatalis  $H_2SO_4$ . Penelitian terhadap pengaruh kandungan FFA minyak dedak padi menunjukkan kualitas dan kuantitas FAME yang dihasilkan dari dedak padi tergantung pada kandungan FFA

dari minyak. Prosentase minyak yang terkonversi menjadi metil ester meningkat dengan meningkatnya kandungan FFA minyak.

Untuk reaksi *in situ* esterifikasi dengan ethanol menunjukkan sejumlah kecil asam lemak dan trigliserida tidak terkonversi menjadi ester bahkan setelah 4 jam. Etil ester yang dipisahkan dari fase ethanol memiliki kandungan FFA 6-7%. Tidak seperti halnya penggunaan methanol, jumlah minyak residu yang terdapat pada dedak padi dan prosentase minyak yang terkonversi menjadi etil ester tidak tergantung pada kandungan FFA minyak dedak padi, karena kelarutan komponen minyak dalam ethanol jauh lebih besar dibandingkan pada methanol. Membandingkan hasil esterifikasi methanol dan ethanol, dapat dinyatakan bahwa komposisi relatif dan jumlah ester yang dihasilkan dedak padi sedikit berbeda bergantung jenis pelarut yang digunakan. Esterifikasi dengan methanol memungkinkan didapat hasil ester yang lebih murni karena methanol secara selektif melarutkan asam lemak.

#### II.7.2 Sevil Özgül-Yücel and Selma Türkay, 2002

Dalam penelitiannya berjudul *Variables Affecting the Yields of Methyl Esters Derived from in situ Esterification of Rice Bran Oil*, diteliti variabel-variabel yang mempengaruhi yields ethyl ester yang diperoleh. Variabel-variabel yang diteliti yaitu : kandungan FFA mula-mula dedak padi, waktu esterifikasi, suhu esterifikasi, jumlah katalis asam sulfat ( $H_2SO_4$ ) yang digunakan, moisture content dari dedak padi, dan jumlah ethanol yang digunakan.

Pengaruh kandungan FFA mula-mula diteliti dengan sampel yang diambil dari penyimpanan untuk meningkatkan kandungan FFA. Total minyak ditentukan dengan soxhlet ekstraksi. Yield metil ester terbesar diperoleh dari dedak padi dengan kandungan FFA terbesar.

Pengaruh waktu esterifikasi diteliti dengan melakukan percobaan menggunakan empat variabel waktu reaksi, yaitu : 0.5

jam, 1 jam, 3 jam dan 5 jam. Hasil yang diperoleh adalah Yield metil ester sedikit meningkat seiring naiknya waktu esterifikasi.

Pengaruh suhu reaksi diteliti dengan dua variabel suhu, yaitu : 20°C dan 65°C (boiling point methanol). Secara signifikan, suhu yang lebih tinggi akan mengurangi FFA content dalam residual bran dan menghasilkan yield FAME yang lebih tinggi.

Pengaruh jumlah solvent (methanol) diteliti dengan dua variabel volume methanol, yaitu 200 mL dan 250 mL. Kenaikan volume solvent tidak meningkatkan yield metil ester maupun FFA dalam residual bran setelah esterifikasi.

Pengaruh jumlah katalis, dilakukan pada dedak padi dengan kandungan FFA kurang lebih 75% dengan volume katalis H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> yang digunakan adalah 5, 7.5 dan 10 mL. Hasil yang diperoleh yaitu, dengan initial FFA content 71.8% digunakan 5 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ester content yang diperoleh sebesar 83.1%, dengan initial FFA content 74.4% digunakan 7.5 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> diperoleh ester content sebesar 85.8%, dengan initial FFA content 78.8% digunakan 10 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> diperoleh ester content sebesar 86.9%. Hasil tersebut menunjukkan bahwa kenaikan volume katalis H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> diatas 5 mL tidak merubah komposisi minyak dalam residual bran. Penggunaan dosis asam yang lebih besar menyebabkan warna dedak menjadi gelap dan meningkatkan kekentalan.

Pengaruh *moisture content* dedak padi, menggunakan dedak padi yang dikeringkan sampai moisture content 2.23%, dan dedak padi yang tidak dikeringkan yang mengandung 13.4% moisture content. Dari hasil penelitian, diketahui bahwa moisture content dedak padi mempunyai sedikit pengaruh terhadap yield ester yang diperoleh.



### II.7.3 Sevil Özgül-Yücel and Selma Türkay, 2003

Dalam penelitiannya berjudul *FA Monoalkylesters from Rice Bran Oil by In situ Esterification*, ekstraksi dan reaksi in situ esterifikasi minyak dedak padi dengan ethanol diteliti dengan mempelajari pengaruh kandungan FFA minyak dedak padi, kandungan air ethanol, dan jenis alkohol *monohydroxy* yang digunakan.

Pengaruh kandungan air ethanol diteliti dengan menggunakan ethanol 96% dan 99,1% dengan dedak padi kandungan FFA rendah (13,5%) dan dedak padi kandungan FFA tinggi (85,6%). Hasil penelitian menunjukkan untuk minyak berkandungan FFA rendah, saat kandungan air ethanol menurun, jumlah minyak total dan minyak murni yang terlarut dalam alkohol meningkat. Hasil ini mengindikasikan selektivitas asam lemak dalam ethanol 96% lebih tinggi dibandingkan dengan selektivitas dalam ethanol 99,1%. Tetapi kandungan ethyl ester yang didapatkan dengan ethanol 99,1% lebih tinggi dibandingkan dengan yang didapat dari ethanol 96%.

Pengaruh jenis alkohol *monohydroxy* terhadap *in situ* esterifikasi dan ekstraksi diteliti menggunakan dedak padi berkandungan 74-80% FFA dengan menggunakan methanol, ethanol (96 dan 99,1%), n-propanol, isopropanol, dan n-butanol. Hasil penelitian menunjukkan lebih dari 90% FFA dalam dedak padi terlarut dalam alkohol selama proses ekstraksi tanpa memperhatikan berat molekul (BM) alkohol dan kelarutan minyak murni dalam alkohol meningkat dengan meningkatnya BM alkohol.

## BAB III METODOLOGI PENELITIAN

### III.1 Variabel Penelitian

#### III.1.1 Variabel Bebas

1. Suhu reaksi : 35 °C, 45 °C, 55 °C, dan 60 °C
2. Kadar air dedak padi : 1,3544 %, 8, 9039%, 9,9754 % dan 12,6830%
3. Alkohol yang digunakan : methanol p. a (99,99%) dan methanol teknis (96%)

#### III.1.2 Variabel Tetap

1. Volume methanol yang digunakan pada in situ esterifikasi 200 ml.
2. Dedak padi untuk in situ esterifikasi adalah 50 gram.
3. Volume katalis H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 98 % yang digunakan 5 mL
4. Waktu reaksi in situ esterifikasi adalah 1 jam.
5. Kecepatan pengadukan konstan 300 rpm

#### III.1.3 Variabel Respon

1. Yield *in situ* esterifikasi.

### III.2 Prosedur Penelitian

#### III.2.1 Prosedur Penentuan FFA Initial

Prosedur ini dilakukan dengan ekstraksi *soxhlet* dengan menggunakan pelarut n-hexane teknis. Meletakkan 50 g dedak padi pada *thimble* ekstraksi dan menambahkan 250 ml n-hexane teknis pada labu ekstraksi, melakukan ekstraksi selama 2 jam. Kemudian minyak yang diperoleh dianalisa bilangan asamnya, secara titrasi dengan KOH 0,1 N dan indicator phenolphthalein hingga diperoleh warna pink/ungu muda.

### III.2.2 Prosedur In situ Esterifikasi

Meletakkan 50 g dedak padi dalam *three neck round bottom flask*, menambahkan menambahkan 200 ml methanol (sesuai variabel) dan 5 mL katalis  $H_2SO_4$  98%. Melakukan in situ esterifikasi selama 1 jam dengan suhu sesuai variabel disertai dengan pengadukan pada kecepatan konstan yakni 300 rpm.

Produk hasil in situ esterifikasi disaring dengan buchner funnel dan suction flask yang dihubungkan ke pompa vakum untuk memisahkan campuran dari *solid residue*-nya, dengan penambahan methanol  $3 \times 100$  mL. Filtrat/methanol phase dipisahkan menggunakan corong pemisah dengan penambahan aquadest hangat dan n-hexane. Kemudian dikocok dan didiamkan selama  $\pm 24$  jam hingga terbentuk dua lapisan. Lapisan bawah (water phase) adalah campuran antara gliserol, asam sulfat, methanol yang tersisa dan air, lapisan bawah ini dibuang. Lapisan atas (hexane phase) adalah campuran dari n-hexane, FAME, FFA sisa dan TG. Kemudian n-hexane dihilangkan dari campuran, hingga diperoleh crude FAME.

*Solid residue* yang tertinggal di buchner funnel dikeringkan pada suhu kamar selama  $\pm 1$  hari, kemudian dilakukan proses ekstraksi soxhlet terhadap *solid residue*, hingga diperoleh residual oil.

Hasil crude FAME dan residual oil, masing-masing dianalisa bilangan asamnya secara titrasi. Masing-masing sampel diambil  $\pm 0.5$  mL, ditambahkan 10 mL ethanol p.a dan indikator phenolphthalein. Kemudian dititrasi dengan menggunakan buret yang berisi KOH 0,1 N sampai terjadi perubahan warna menjadi pink/ungu muda.

### III.3 Bahan Dan Alat

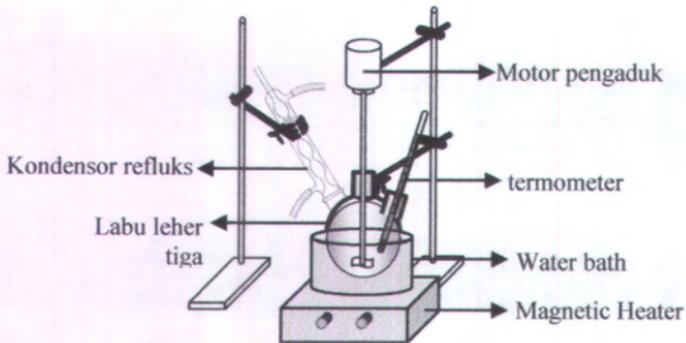
#### III.3.1 Bahan Yang Digunakan :

1. Dedak padi
2. Methanol p.a.
3. Methanol teknis
4. *Distillate water*
5. Kertas saring
6. Ethanol p.a
7. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 98 %
8. KOH 0,1 N
9. Indikator phenolphthalein

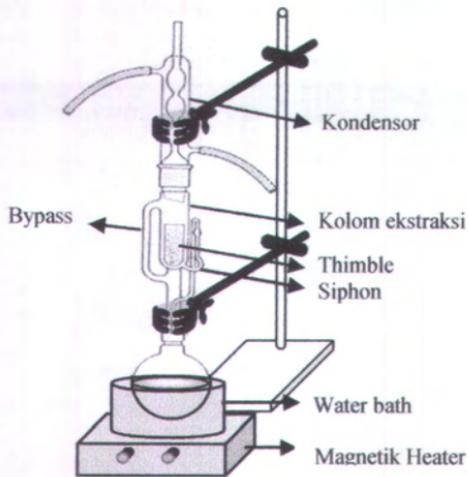
#### III.3.2 Peralatan Yang Digunakan

No	Nama Alat	Ukuran
1	Soxhlet	500 mL
2	Labu ekstraksi	250 mL
3	Kondensor refluks	
4	Erlenmeyer	100 mL, 200 mL, 300 mL, 500 mL
5	Beaker glass	100 mL, 200 mL, 500 mL
6	Buret	50 mL
7	Labu leher tiga	500 mL
8	Termometer	100°C
9	Motor dan pengaduk	
10	Magnetic heater	
11	Pipet volume	5 mL
12	Gelas ukur	100 mL, 1000 mL
13	Corong pemisah	500 mL, 1000 mL
14	Pompa vakum	
15	Suction flask	
16	Buchner funnel	
17	Corong kaca	
18	Karet penghisap	

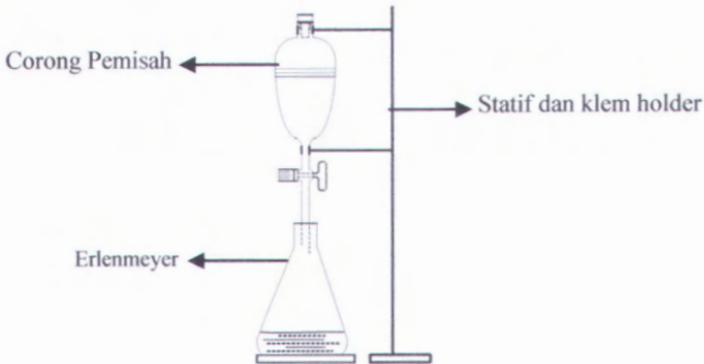
### III.4 Gambar Alat



**Gambar III. 1 Peralatan In Situ Esterifikasi**



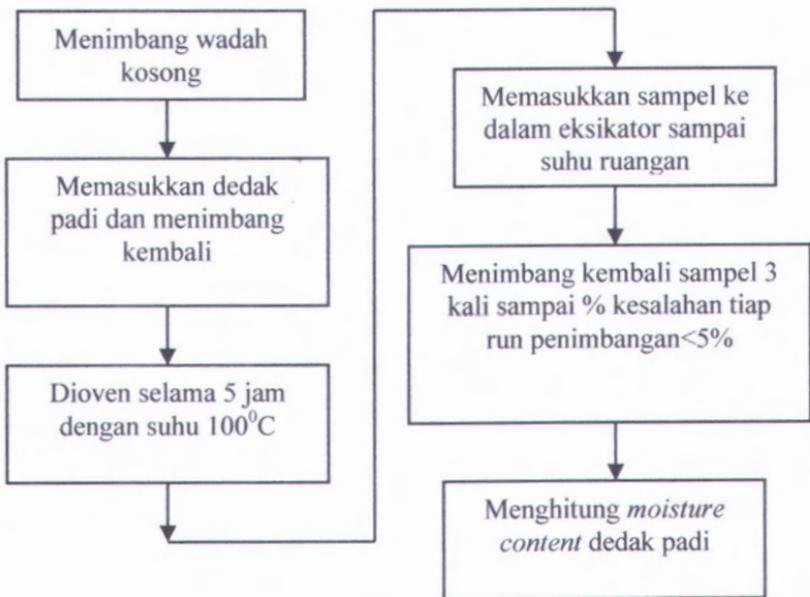
**Gambar III.2 Peralatan Ekstraksi Soxhlet**



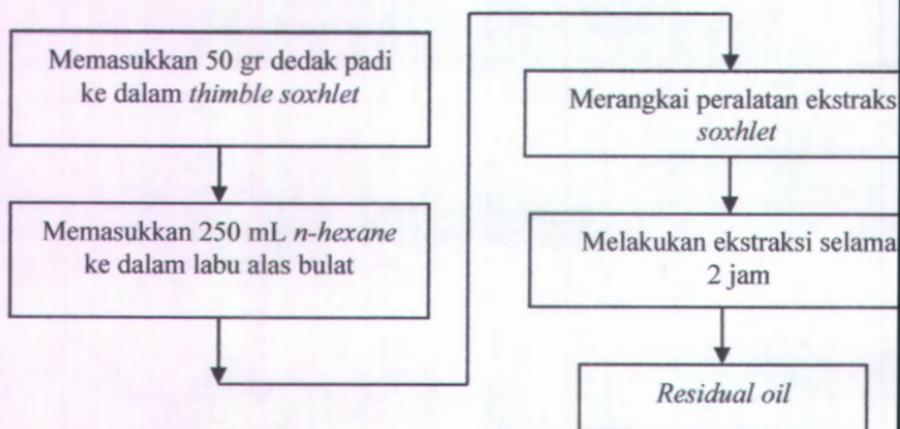
**Gambar III.3 Peralatan Pemisahan dengan Corong Pemisah**

### III. 5 Skema Tahapan Penelitian

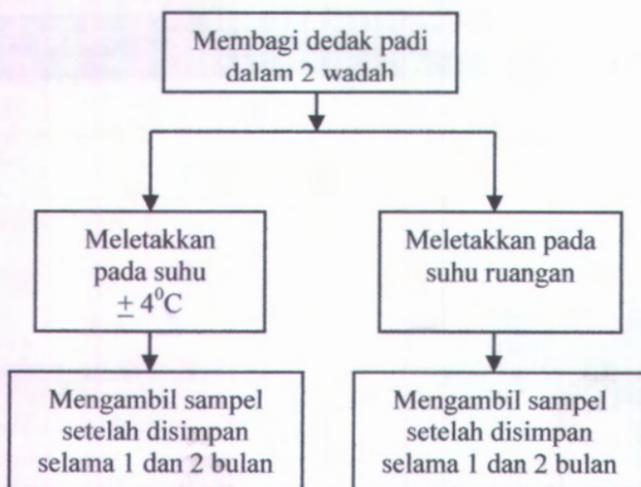
#### III.5.1 Skema Tahapan Perhitungan *Moisture Content*



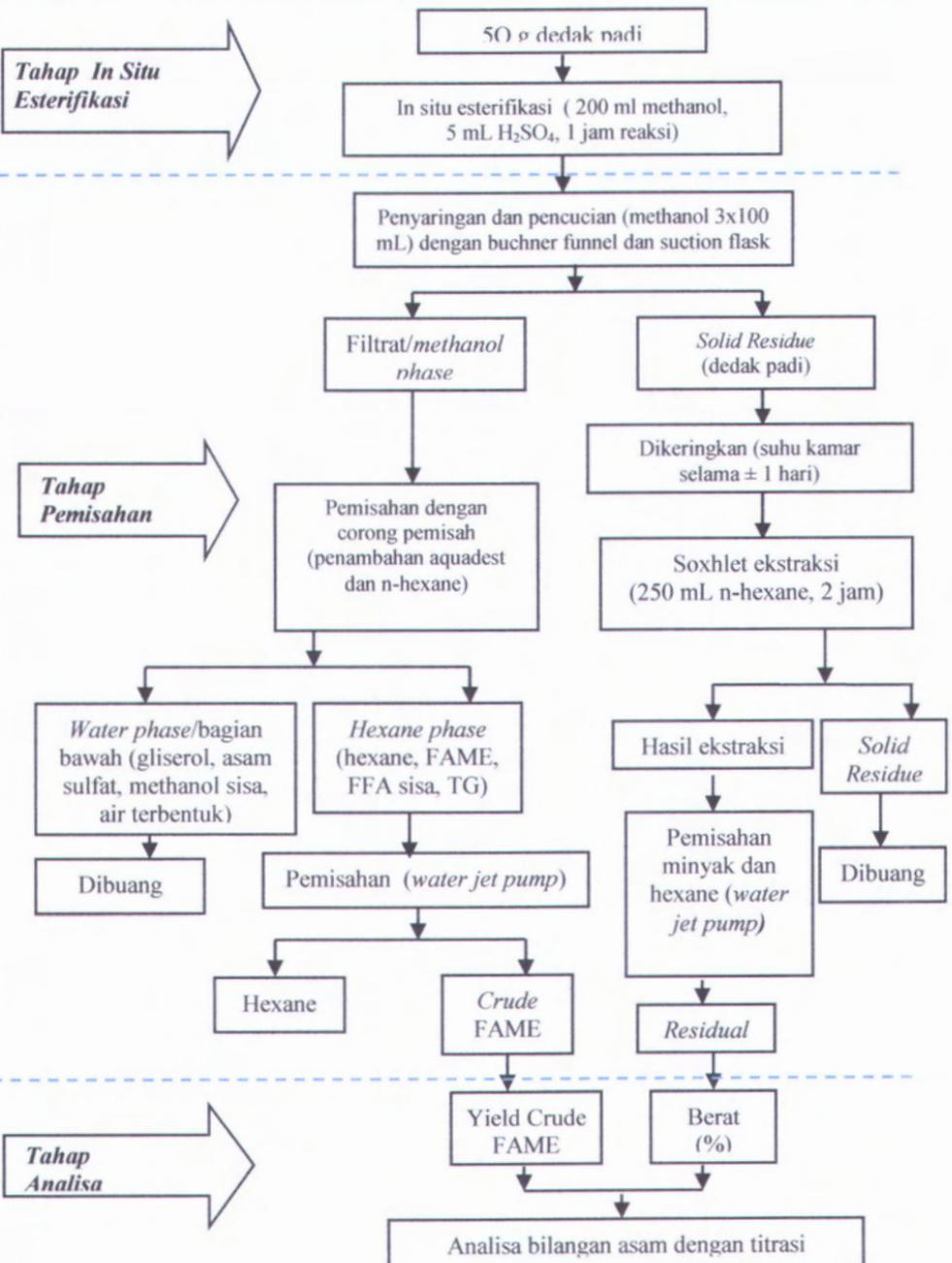
### III.5.2 Skema Ekstraksi *soxhlet*

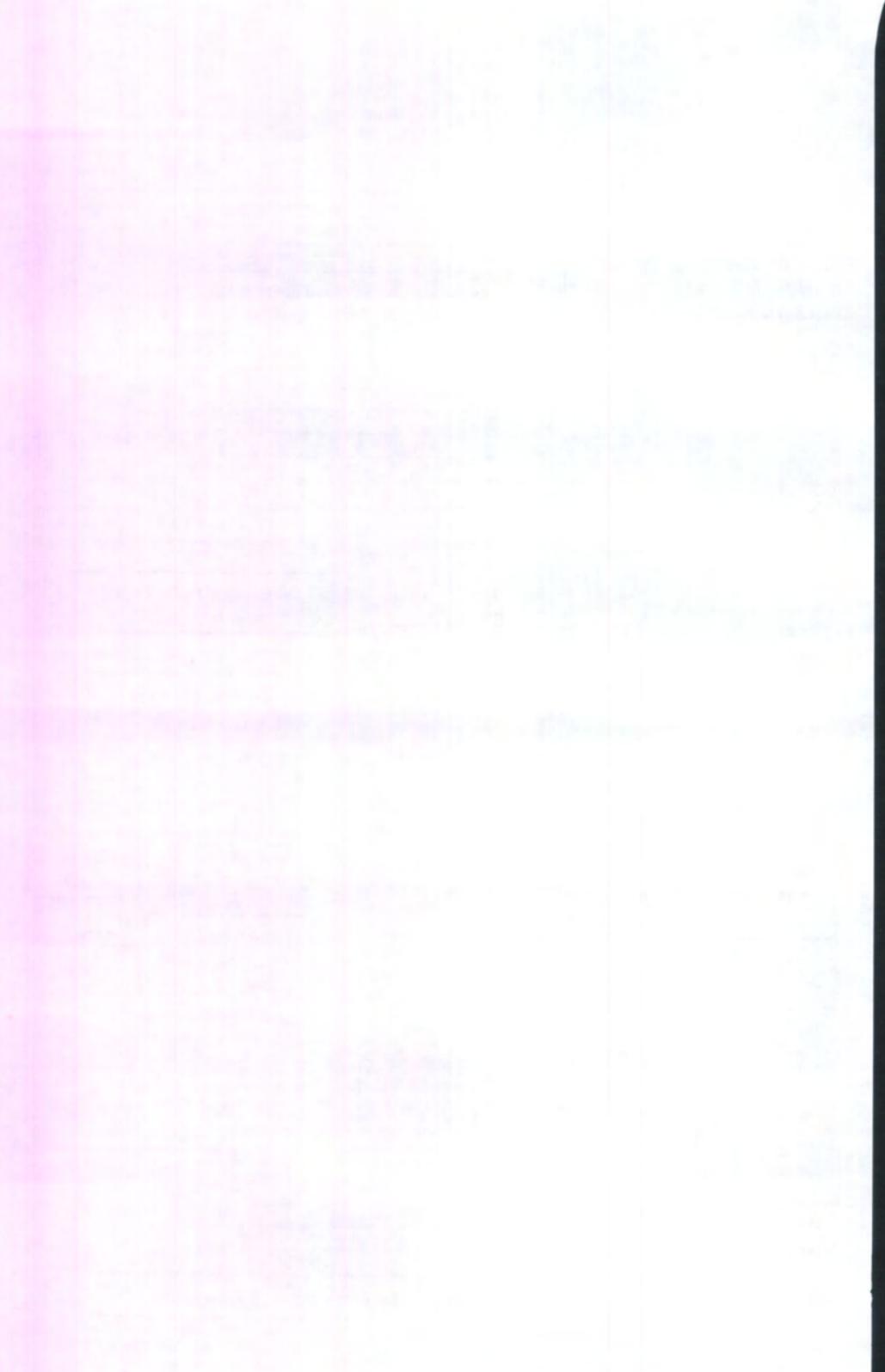


### III.5.3 Skema Perlakuan Dedak Padi Untuk Variasi *Moisture Content*



### III.5.4 Skema Percobaan In Situ Esterifikasi





## BAB IV HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN

### IV.1 Analisa Bahan Baku

Bahan baku yang digunakan adalah dedak padi dari varietas padi IR – 64 yang didapatkan dari penggilingan padi di Desa Japanan, Kabupaten Sidoarjo. Dari analisa bahan baku didapatkan :

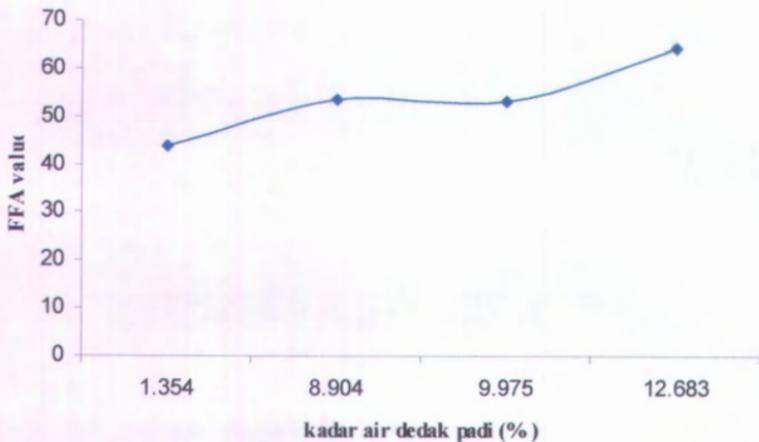
- Kadar minyak : 16.17%
- Kadar air : 1.324%

Literatur menyebutkan bahwa dedak padi mengandung 16-32% berat minyak (lipid). (Hargrove, 1993), sedangkan kadar air sangat dipengaruhi oleh proses penyimpanan dedak padi.

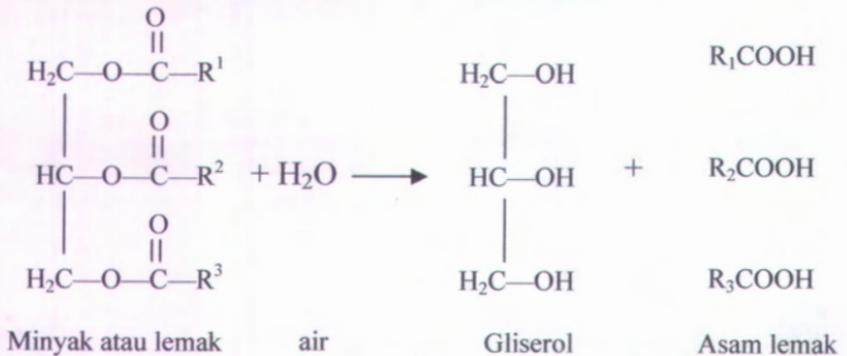
### IV. 2 Pengaruh Kadar Air terhadap FFA

Untuk mempelajari pengaruh kadar air terhadap FFA, dilakukan variasi penyimpanan pada sampel. Sampel pertama adalah dedak padi dari penggilingan, sampel kedua disimpan selama 1 bulan pada suhu  $\pm 4^{\circ}\text{C}$ , sampel ketiga disimpan selama 1 bulan pada suhu ruangan, dan sampel keempat disimpan selama 2 bulan pada suhu  $\pm 4^{\circ}\text{C}$ , semua sampel dalam keadaan terisolasi. Dari hasil variasi sampel tersebut diperoleh empat variabel kadar air yaitu sebesar : 1.3544 %; 8.9039 %; 9.9754 % dan 12.6830 %. Masing-masing sampel tersebut dilakukan *soxhlet extraction* dengan pelarut n-hexane, menghasilkan minyak dedak padi (*crude rice bran oil*). Masing-masing minyak hasil ekstraksi dianalisa bilangan FFAny.





**Grafik IV. 1 Hubungan Antara Kadar Air dengan Bilangan FFA**  
 Dari grafik IV. 1 diatas, tampak bahwa bilangan FFA minyak dedak padi naik seiring dengan naiknya kadar air. Hal ini karena adanya air dalam dedak padi, menghidrolisis trigliserida menjadi *Free Fatty Acid (FFA)* dengan bantuan enzim lipase. Reaksinya sebagai berikut :



**Gambar IV. 2 Hidrolisis minyak atau lemak (Solomon, 1992)**

Sehingga semakin tinggi kadar air yang terkandung dalam dedak padi, asam lemak bebas yang terbentuk menjadi lebih banyak.

#### IV. 3 Hubungan Antara Kadar Air dengan Konversi FAME

Setelah proses *In Situ* Esterifikasi diperoleh crude metil ester dan solid residu. Crude metil ester yang diperoleh dianalisa harga FFanya untuk mengetahui konversi FAME :

Tabel IV. 1 Konversi FFA menjadi FAME dengan solvent methanol p.a

		Methanol p.a			
kadar air	suhu	35	45	55	60
		1.354	0.305	0.458	0.608
8.904		0.419	0.707	0.862	0.874
9.975		0.716	0.807	0.868	0.942
12.683		0.789	0.850	0.882	0.963

Tabel IV. 2 Konversi FFA menjadi FAME dengan solvent methanol teknis

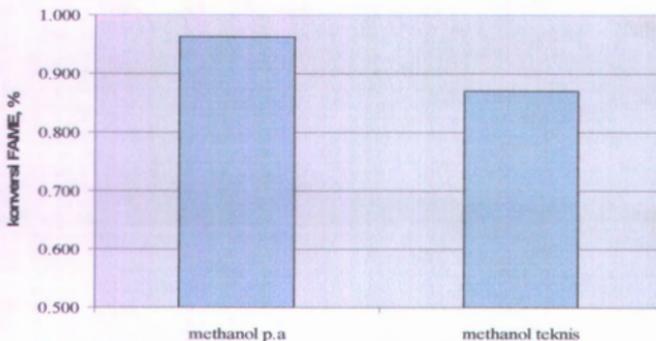
		Methanol teknis			
kadar air	suhu	35	45	55	60
		1.354	0.110	0.462	0.672
8.904		0.387	0.499	0.734	0.845
9.975		0.455	0.808	0.826	0.869
12.683		0.738	0.836	0.870	0.920

Dari tabel IV. 1 dan IV. 2 terlihat bahwa kadar air pada tiap suhu akan mempengaruhi konversi FAME. Dan dalam hasil penelitian ini nampak bahwa seiring dengan naiknya kadar air dalam dedak padi maka konversi FAME juga akan naik. Hal ini dapat terjadi karena kadar air dalam dedak padi akan menghidrolisis trigliserida menjadi FFA dan gliserol, semakin banyak FFA yang terbentuk karena hidrolisis maka jumlah FFA yang dikonversi

menjadi FAME akan semakin banyak, sehingga yield FAME juga bertambah.

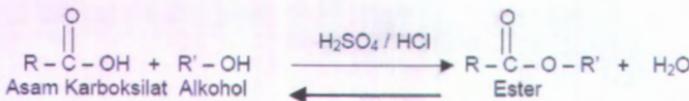
#### IV. 4 Pengaruh Kadar Air dalam Methanol

Menurut literatur, methanol p. a akan menghasilkan yield metil ester yang lebih baik daripada methanol teknis karena tingkat kemurnian yang lebih tinggi. Semakin tinggi kadar air dalam methanol, semakin sedikit FFA yang larut dalam methanol sehingga jumlah FAME yang terkonversi juga akan sedikit. (Ozgul, dkk, 1992). Grafik antara jenis alkohol dan yield FAME dibawah ini, sudah sesuai dengan literatur dimana yield FAME pada reaksi dengan solvent methanol p.a lebih besar daripada yield FAME pada reaksi dengan solvent methanol teknis.



**Diagram IV.3 Hubungan antara Yield FAME dengan Jenis Methanol**

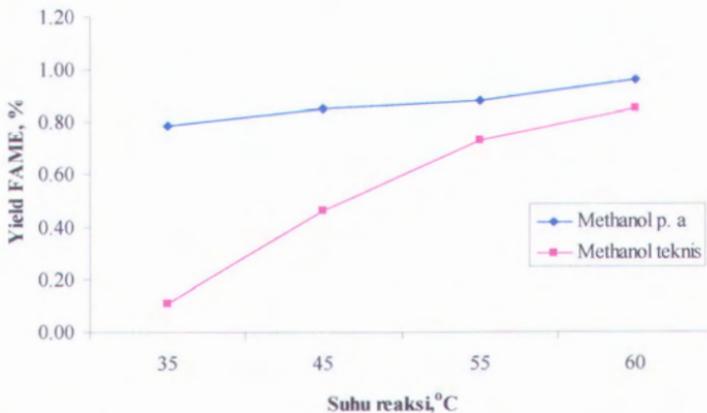
Air tidak boleh ada dalam crude FAME yang juga mengandung FFA, karena dikhawatirkan akan terjadi reaksi balik antara FAME dengan air menghasilkan methanol dan FFA. Reaksi yang terjadi :



Adanya air dalam methanol akan mengurangi kelarutan FFA pada methanol, sehingga yield metil ester yang dihasilkan akan berkurang.

#### IV. 5 Pengaruh Suhu terhadap Yield Metil Ester

Suhu operasi optimum untuk reaksi esterifikasi adalah mendekati titik didih pelarutnya. Sehingga semakin tinggi suhu reaksi, yield FAME yang diperoleh akan semakin besar. (Ozgul, dkk, 2002).



Grafik IV. 4 Hubungan antara suhu reaksi dan konversi FAME

Dari grafik IV. 4 dapat dilihat hubungan antara suhu reaksi terhadap konversi FAME dengan solvent methanol p.a dan methanol teknis. Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa semakin suhu reaksi mendekati titik didih solvent, yield FAME yang diperoleh semakin besar pula. Hal ini sudah sesuai dengan literatur, bahwa dengan suhu yang lebih tinggi secara signifikan mengurangi FFA pada residual bran, sehingga yield FAME yang diperoleh menjadi lebih tinggi. (Ozgul, dkk, 2002)

#### IV. 6 Residual Oil

Residual oil adalah minyak yang tertinggal pada dedak padi setelah *In Situ* Esterifikasi. Solvent yang digunakan saat *In Situ* Esterifikasi adalah methanol yang bersifat selektif terhadap FFA maka komponen-komponen utama methanol fase adalah FFA dengan sejumlah kecil partial gliserida (monogliserida dan digliserida), tidak ada gum dan wax ester pada fase ini (*Ozgul, dkk. 1993*). Solid residu diekstraksi kembali dengan solvent n-hexane menghasilkan residual oil yang berwarna putih kekuningan dan beku pada suhu kamar. Sedangkan Lemak adalah trigliserida berbentuk padat pada suhu ruang akibat tingginya kandungan asam lemak jenuh sehingga bertitik leleh tinggi. Dan minyak adalah trigliserida dengan kandungan asam lemak tak jenuh tinggi sehingga titik lelehnya lebih rendah dan berbentuk cair pada suhu kamar (*Solomon, 1992*).

Sehingga dapat diambil kesimpulan bahwa residual oil mengandung trigliserida, wax ester dan juga gum.

Tabel IV. 3 Bilangan Asam Residual Oil dengan Solvent Methanol p. a

MeOH p.a					
kadar air	suhu	35	45	55	60
1.354		0.081	0.029	0.127	0.198
8.904		0.066	0.104	0.010	0.110
9.975		0.021	0.046	0.081	0.042
12.683		0.076	0.032	0.100	0.061

Tabel IV. 4 Bilangan Asam Residual Oil dengan Solvent Methanol teknis

MeOH teknis					
kadar air	suhu	35	45	55	60
1.354		0.170	0.086	0.050	0.239
8.904		0.103	0.278	0.063	0.071
9.975		0.149	0.182	0.122	0.015
12.683		0.158	0.099	0.109	0.043

Dari tabel IV. 3 dan IV. 4 dapat dilihat bahwa bilangan asam pada residual oil sangat kecil, hal ini menunjukkan bahwa sebagian besar FFA pada dedak padi terkonversi menjadi FAME. Dan tampak pada tabel diatas, dengan solvent methanol p.a bilangan asam pada residual oil lebih kecil dibandingkan dengan bilangan asam dengan solvent methanol teknis. Sehingga metode *In Situ* Esterifikasi sesuai untuk menghasilkan FAME.



## **BAB V**

### **KESIMPULAN**

Dari hasil penelitian yang dilakukan dapat ditarik kesimpulan sebagai berikut :

1. Dari proses *In Situ* Esterifikasi dedak padi dapat dihasilkan metil ester.
2. Yield crude FAME meningkat seiring dengan naiknya kadar air pada dedak padi dan suhu reaksi.
3. Kadar air meningkat seiring dengan semakin lama waktu penyimpanan dan perlakuan bahan baku, misal di tempat terbuka atau tempat tertutup / lembab.
4. Bilangan FFA minyak dedak padi naik seiring dengan naiknya kadar air. Hal ini karena adanya air dalam dedak padi, menghidrolisis trigliserida menjadi *Free Fatty Acid (FFA)* dengan bantuan enzim lipase.

## DAFTAR PUSTAKA

- Canakci, M and J. Van Gerpen, 2001. Biodiesel Production from Oils and Fats with High Free Fatty Acid. **ASME ISSN 0001-2351** : 1429 – 1435.
- Groggins, P. H, 1995. **Unit Processes in Organic Synthesis 5<sup>th</sup> ed**, Mc Graw Hill. New Delhi.
- Hargrove, K.L., 1993. **Processing and Utilization of Rice Bran in the United States, in Rice Science and Technology**, edited by W.E. Marshall and J.I. Wadsworth, Marcel Dekker, New York, pp.381-404.
- Klass, Donald L, 1998. **Biorenewable for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals**, Academic Press. USA
- Knothe, Gerhard et al, 1998. Biodiesel : The Use of Vegetable Oils and Their Derivatives as Alternative Diesels Fuels.
- Ma, Fangrui and M. A Hanna, 1999. Biodiesel Production : a Review. **Bioresource technology 70** : 1 - 15
- Ockerman, Herbert W, 1978. **Source Book for Food Scientist**, The AVI Publishing Company. USA.
- Özgul-Yücel, Sevil and Selma Türkay, 1993. In Situ Esterification of Rice Bran Oil with Methanol and Ethanol. **J. Am. Oil Chem. Soc. 70**: 145-147.
- Özgul-Yücel, Sevil and Selma Türkay, 2002. Variables Affecting The Yields of Methyl Esters Derived from *in situ* Esterification of Rice Bran Oil. **J. Am. Oil Chem. Soc. 79**: 611-614
- Özgul-Yücel, Sevil and Selma Türkay, 2003. FA Monoalkylesters from Rice Bran Oil by *in situ* Esterification. **J. Am. Oil Chem. Soc. 80**: 81-84
- Zhang, Y et all, 2003. Biodiesel Production from Waste Cooking Oil : 1. Process Design and Technological Assessment. **Bioresource Technology 89** : 1 – 6
- [www.pacificbiodiesel.com](http://www.pacificbiodiesel.com)
- [www.pikiran-rakyat.com/cetak/0704/22/cakrawala/penelitian.htm](http://www.pikiran-rakyat.com/cetak/0704/22/cakrawala/penelitian.htm)
- [www.ricebranoil.info](http://www.ricebranoil.info)





## 2. Pembuatan larutan KOH 0,1 N dari KOH pellet

Diinginkan membuat 500 ml larutan KOH 0,1 N

$$\begin{aligned} \text{BM}_{\text{KOH}} &= 56 \\ W_{\text{KOH (teoritis)}} &= N_{\text{KOH}} \times \text{BM}_{\text{KOH}} \times V \\ &= 0,1 \times 56,11 \times 0,5 \\ &= 2,811 \text{ gr} \end{aligned}$$

Karena KOH bersifat higroskopis, maka diperlukan lebih banyak KOH daripada nilai teoritisnya. KOH yang digunakan sebanyak 3 gr dilarutkan hingga volume 500 ml.

## 3. Pembuatan HCl 0,1 N dari HCl 37%

V yang dibuat = 100 mL

Menghitung normalitas HCl 37%

$\rho$  HCl 37% = 1,19 g/mL

Basis = 100 mL HCl 37%

M HCl 37% =  $\rho \times V$

$$= 1,19 \text{ g/mL} \times 100 \text{ mL}$$

$$= 119 \text{ g}$$

HCl 37% berarti :

HCl = 37 %

H<sub>2</sub>O = 63 %

Maka massa HCl dalam larutan =  $\frac{37}{100} \times \text{berat larutan}$

$$= \frac{37}{100} \times 119$$

$$= 44,03 \text{ g}$$

Mol HCl 37 % =  $\frac{\text{massa}}{\text{BM}}$

$$= \frac{44,03}{36,5}$$

$$= 1,206 \text{ gmol}$$

$$\begin{aligned} \text{Molaritas HCl} &= \frac{\text{mol}}{V(L)} = \frac{1,206}{0,1} \\ &= 12,06 \text{ M} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Normalitas HCl} &= M \times \text{valensi} \\ &= 12,06 \times 1 \\ &= 12,06 \text{ N} \end{aligned}$$

Untuk membuat HCl 0,1 N sebanyak 100 mL, maka

$$0,1 \times 100 = 12,06 \times V$$

$$V = \frac{0,1 \times 100}{12,06}$$

$$V = 0,83 \text{ mL}$$

Sehingga cara membuat HCl 0,1 N dari HCl 37 % adalah memipet 0,83 mL HCl 37% dan menambahkan aquades hingga volume 100 mL dalam labu takar.

#### 4. Standarisasi KOH 0,1 N dengan HCl 0,1 N

Volume NaOH = 10 mL

Indikator yang digunakan metil orange

Volume HCl titran = 11 mL

Maka,

$$V_{\text{HCl}} \times N_{\text{HCl}} = V_{\text{KOH}} \times N_{\text{KOH}}$$

$$11 \times 0,1 = 10 \times N_{\text{KOH}}$$

$$N_{\text{KOH}} = 0,11 \text{ N}$$

### 5. Perhitungan bilangan asam ( BS EN ISO 660 : 2000 )

Perhitungan bilangan asam dilakukan dengan titrasi Crude FAME menggunakan KOH 0,1 N

Blanko yang digunakan adalah Ethanol p. a

$$\text{Acid value} = \frac{A - B \times N \times 56,11}{W}$$

Dimana :

A = ml KOH yang dibutuhkan untuk menitrasi sample

B = ml KOH yang dibutuhkan untuk menitrasi blanko

N = Normalitas KOH yang digunakan

W = berat oil sample

Contoh perhitungan :

$$\text{Titrasi blanko : run 1} = 0,4 \text{ mL}$$

$$= 0,3 \text{ mL}$$

$$\text{Rata-rata} = 0,35 \text{ mL}$$

$$\text{Normalitas KOH} = 0,11 \text{ N}$$

$$\text{Titrasi sampel} = 0,5 \text{ mL}$$

$$\text{Berat sampel} = 0,196 \text{ gr}$$

Maka perhitungan acid value :

$$\frac{(0,5 - 0,35) \times 0,11 \times 56,11}{0,196} = 4,797$$

### 6. Perhitungan Konversi FAME

$$\text{konversi FAME} = \frac{\text{bilangan asam awal} - \text{bilangan asam akhir}}{\text{bilangan asam awal}}$$

$$\text{Bilangan asam awal} = 64,41$$

$$\text{Bilangan asam akhir} = 4,797$$

$$\text{Maka konversi FAME} = \frac{64,41 - 4,797}{64,41}$$

$$= 0,963$$