

PEMBUATAN METIL ESTER (BIODIESEL) DARI MINYAK DEDAK DAN METANOL DENGAN PROSES ESTERIFIKASI DAN TRANSESTERIFIKASI

Maharani Nurul Hikmah (L2C308022) dan Zuliyana (L2C308041)

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Diponegoro
Jln. Prof. Sudharto, Tembalang Semarang 50239, Telp/Fax (024)7460058
Pembimbing: Aprilina Purbasari, ST, MT.

Abstrak

Kandungan asam lemak bebas (Free Fatty Acid (FFA)) yang tinggi menyebabkan minyak dedak padi dapat dikonversi menjadi Fatty Acid Methyl Ester (biodiesel) dengan proses esterifikasi dan transesterifikasi. Tujuan dari penelitian ini adalah memanfaatkan dedak sebagai bahan baku pembuatan biodiesel dengan proses esterifikasi dan transesterifikasi, mempelajari pengaruh waktu dan suhu pada proses esterifikasi, serta pengaruh waktu dan konsentrasi katalis dalam proses transesterifikasi. Metode yang dilakukan untuk pembuatan metil ester (biodiesel) dalam penelitian ini adalah esterifikasi kemudian dilanjutkan dengan transesterifikasi. Untuk mendapatkan minyak dedak, dilakukan proses ekstraksi dedak menggunakan methanol sebagai solvent, selanjutnya pada proses esterifikasi minyak dedak ditambahkan katalis H_2SO_4 , tujuan proses esterifikasi dalam penelitian ini adalah untuk mengkonversi asam lemak bebas menjadi metil ester. Setelah esterifikasi, dilanjutkan dengan transesterifikasi untuk mengkonversi trigliserida menjadi metil ester (biodiesel) dengan menambahkan NaOH sesuai dengan variabel percobaan sebagai penetral dan katalis. Variabel tetap yang digunakan dalam proses esterifikasi adalah jumlah katalis H_2SO_4 1% v/v, sedangkan dalam proses transesterifikasi adalah suhu operasi 60 °C. Variabel berubahnya pada proses esterifikasi adalah waktu esterifikasi 60; 75; 90; 105; 120 menit dan suhu operasi 40; 45; 50; 55; 60 °C, sedangkan untuk proses transesterifikasi adalah waktu operasi 60; 75; 90; 105; 120 menit dan jumlah katalis 1,5; 1,75; 2; 2,25; 2,5 % w/w. Dalam penelitian ini, proses esterifikasi dan transesterifikasi minyak dedak dapat menghasilkan 84,93 % metil ester, komponen terbesar metil ester biodiesel didominasi metil oleat yaitu sebesar 60,61 %, waktu esterifikasi optimum untuk menghasilkan metil ester (biodiesel) adalah 60 menit dan suhu optimumnya adalah 60 °C, dan waktu optimum transesterifikasi adalah 120 menit dengan konsentrasi katalis NaOH 1,75 % w/w.

Kata kunci : minyak dedak ; asam lemak bebas; metil ester; esterifikasi; transesterifikasi

Abstract

High Free fatty acid (FFA) content in rice bran oil can be converted into the Fatty Acid Methyl Ester (biodiesel) by esterification and transesterification process. The objectives of this research was to use rice bran as raw material for biodiesel production by esterification and transesterification process, studying the influence of time and temperature on the esterification process, and the influence of time and concentration of catalyst in the transesterification process. The method used to create methyl ester (biodiesel) in this research is the esterification followed by transesterification. To get the rice bran oil, done by rice bran extraction process using methanol as a solvent, then in the process of esterification of rice bran oil added H_2SO_4 catalyst, the objectives of esterification process in this research is to convert free fatty acids into methyl ester. After esterification, followed by transesterification to convert triglycerides into methyl esters (biodiesel) by adding NaOH in accordance with the variables as a neutralizing and catalyst. The constant variable used in the esterification process is the amount of catalyst H_2SO_4 1% v/v, while in the process of transesterification is the operating temperature of 60 °C. The manipulated variable in the esterification process is a time of esterification 60; 75; 90; 105; 120 minutes and the operating temperature of 40, 45, 50, 55, 60 °C, while the transesterification process is the time for operation 60; 75; 90; 105; 120 minutes and amount of catalyst 1,5; 1,75; 2; 2,25; 2,5% w/w. In this research, esterification and transesterification rice bran oil can produce 84.93% methyl ester, the largest component of methyl ester biodiesel are methyl oleate 60.61%, the optimum esterification time to

produce methyl esters (biodiesel) is 60 minutes and the optimum temperature is 60 °C, then optimum transesterification time is 120 minutes with the catalyst concentration of NaOH 1.75% w/w.

Keywords: rice bran oil, free fatty acid, methyl ester, esterification, transesterification

1. Pendahuluan

Biodiesel merupakan monoalkil ester dari asam-asam lemak rantai panjang yang terkandung dalam minyak nabati atau lemak hewani untuk digunakan sebagai alternatif yang paling tepat untuk menggantikan bahan bakar mesin diesel. Biodiesel bersifat *biodegradable*, dan hampir tidak mengandung sulfur. Alternatif bahan bakar terdiri dari metil atau etil ester, hasil transesterifikasi baik dari triakilgliserida (TG) atau esterifikasi dari asam lemak bebas (FFA) (Ma *et al.*, 1999).

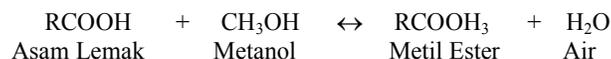
Indonesia sebagai penghasil padi terbesar ketiga di dunia memproduksi padi 54 juta ton pada tahun 2006, kemudian tahun 2007 adalah 57 juta ton (Organisasi Pangan dan Pertanian/FAO). Dengan suplai bahan baku yang melimpah maka produksi biodiesel dari minyak dedak amatlah menjanjikan. Bergantung pada varietas beras dan derajat penggilingannya, dedak padi mengandung 16%-32% berat minyak (Putrawan, 2006). 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). Minyak dedak padi merupakan salah satu jenis minyak ber kandungan gizi tinggi karena adanya kandungan asam lemak, komponen-komponen aktif biologis, dan komponen-komponen antioksi seperti: *oryzanol*, *tocopherol*, *tocotrienol*, *phytosterol*, *polyphenol* dan *squalene* (Goffman, dkk. 2003; Özgül dan Türkay, 1993). Tetapi dengan waktu penyimpanan yang cukup, kandungan asam lemak bebas dapat meningkat lebih dari 60%. Peningkatan asam lemak bebas secara cepat terjadi karena adanya enzim lipase yang aktif dalam dedak padi setelah proses penggilingan padi (Lakkakula, dkk. 2004). Asam lemak bebas tersebut dapat dikonversi menjadi biodiesel (metil ester) dengan esterifikasi menggunakan alkohol. Oleh karena itu, dapat dipastikan bahwa dedak merupakan bahan baku pembuatan biodiesel yang potensial. Pengaruh waktu penyimpanan dedak terhadap kandungan FFA dalam minyak dedak dapat dilihat pada tabel 1.

Tabel 1. Karakteristik Minyak Dedak Padi (SBP Board of Consultants and Engineers 1998)

Waktu Penyimpanan	FFA (%)
3 jam	3,0
15 hari	10,7
30 hari	18,2
49 hari	27,0
72 hari	34,3
100 hari	62,5

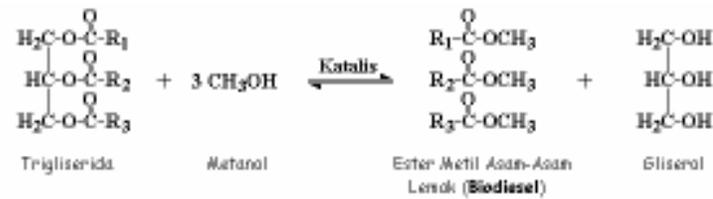
Pembuatan biodiesel dari minyak tanaman memiliki kasus yang berbeda-beda sesuai dengan kandungan FFA. Pada kasus minyak tanaman dengan kandungan asam lemak bebas tinggi dilakukan dua jenis proses, yaitu esterifikasi dan transesterifikasi, sedangkan untuk minyak tanaman yang kandungan asam lemak rendah dilakukan proses transesterifikasi. Proses esterifikasi dan transesterifikasi bertujuan untuk mengubah asam lemak bebas dan trigliserida dalam minyak menjadi metil ester (biodiesel) dan gliserol.

Esterifikasi adalah tahap konversi dari asam lemak bebas menjadi ester. Esterifikasi mereaksikan minyak lemak dengan alkohol. Reaksi esterifikasi dari asam lemak menjadi metil ester adalah :



Faktor-faktor yang berpengaruh pada reaksi esterifikasi adalah waktu reaksi, pengadukan, katalisator, dan suhu reaksi.

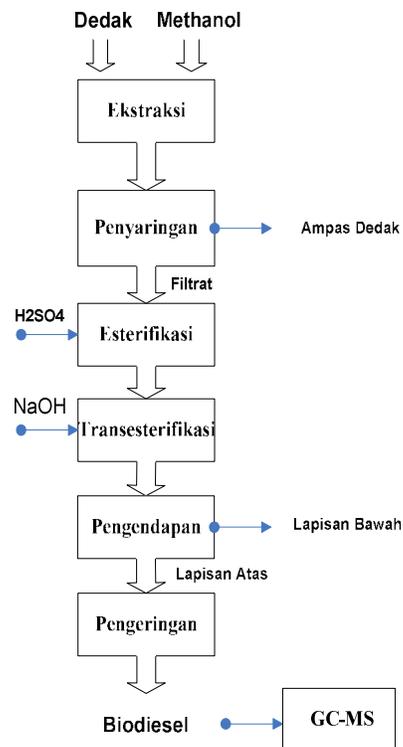
Transesterifikasi (biasa disebut dengan alkoholisis) adalah tahap konversi dari trigliserida (minyak nabati) menjadi *alkyl ester*, melalui reaksi dengan alkohol, dan menghasilkan produk samping yaitu gliserol. Reaksi transesterifikasi trigliserida menjadi metil ester adalah :



Faktor-faktor yang berpengaruh pada reaksi transesterifikasi adalah pengaruh air dan asam lemak bebas, pengaruh perbandingan molar antara molar alkohol dengan bahan mentah, jenis alkohol, jenis katalis, dan temperatur.

Tujuan penelitian ini adalah memanfaatkan dedak sebagai bahan baku pembuatan biodiesel dengan proses esterifikasi dan transesterifikasi, mempelajari pengaruh waktu operasi dan suhu operasi pada proses esterifikasi minyak dedak dalam pembuatan biodiesel, dan mempelajari pengaruh waktu operasi dan konsentrasi katalis NaOH pada proses transesterifikasi dalam pembuatan biodiesel.

2. Bahan Dan Metode Penelitian

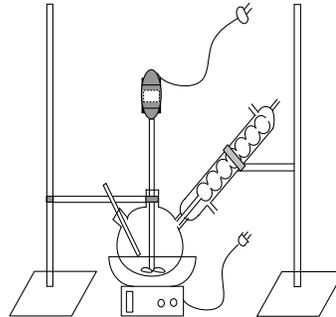


Gambar 1. Skema Pelaksanaan Penelitian

Dedak diperam selama 4 bulan untuk meningkatkan kandungan asam lemak bebas dalam dedak. Pada pembuatan biodiesel dari minyak dedak dengan menggunakan metanol ini digunakan metode esterifikasi dan transesterifikasi. Untuk proses ekstraksi, dedak dimasukkan ke dalam labu leher tiga, kemudian ditambahkan metanol dengan perbandingan berat dedak dan metanol adalah 1:5, proses ekstraksi dilakukan selama 120 menit pada suhu 60 °C. Setelah 120 menit dilakukan pemisahan sisa ampas dedak dari minyak dan metanol menggunakan kertas saring dan akan diperoleh filtrat berupa campuran antara minyak dedak dan metanol yang berwarna kuning kecoklatan. Filtrat hasil ekstraksi dengan volume tertentu dimasukkan kembali ke dalam labu leher tiga untuk proses esterifikasi menggunakan katalis H₂SO₄ sebanyak 1% v/v minyak. Proses esterifikasi berlangsung sesuai dengan variabel percobaan, yaitu selama 60; 75; 90; 105; dan 120 menit, pada suhu 40; 45; 50; 55; dan 60 °C. Selama proses esterifikasi berlangsung, dilakukan titrasi menggunakan larutan NaOH 0,1 N setiap 15 menit untuk mengetahui konversi FFA menjadi *fatty acid ester*. Titik akhir titrasi ditandai dengan perubahan warna sampel dari kuning kecoklatan menjadi merah muda. Setelah proses esterifikasi, dilanjutkan dengan proses transesterifikasi dengan katalis NaOH pada suhu 60 °C, waktu dan konsentrasi katalis sesuai

dengan variabel percobaan yaitu 60; 75; 90; 105; dan 120 menit, serta konsentrasi katalis NaOH sebanyak 1,5 ; 1,75 ; 2 ; 2,25 ; 2,5 % w/w. Hasil dari reaksi transesterifikasi adalah metil ester.

Setelah proses transesterifikasi selesai, produk didiamkan selama 24 jam hingga terbentuk 2 lapisan, lapisan atas berupa metil ester dan lapisan bawah berupa gliserol. Metil ester yang terbentuk dikeringkan pada suhu 100 °C untuk menghilangkan air dan sisa metanol yang masih ada, kemudian dianalisa densitas dan kandungan metil esternya dengan GC-MS.

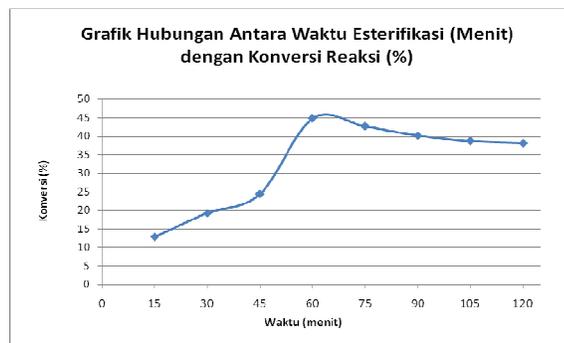


Gambar 2. Rangkaian alat untuk proses esterifikasi

3. Hasil Dan Pembahasan

1. Pengaruh Waktu terhadap Konversi Reaksi pada Proses Esterifikasi (suhu 60°C)

Dari penelitian yang dilakukan, jika disajikan dalam bentuk grafik, akan diperoleh hasil sebagai berikut:

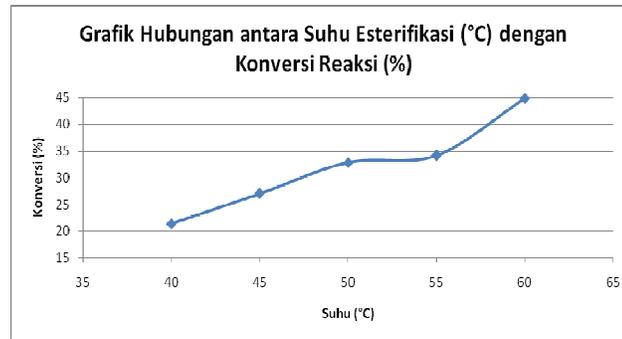


Gambar 3. Grafik Hubungan antara Waktu dan Konversi Reaksi pada Proses Esterifikasi

Berdasarkan teori 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. Dalam penelitian, diperoleh data bahwa selama waktu 15 menit sampai dengan 60 menit hasil konversi reaksi terus meningkat, namun pada waktu 60 menit sampai 120 menit hasil konversi reaksi semakin menurun, hal ini disebabkan karena kesetimbangan reaksi sudah tercapai dalam waktu kurang lebih 60 menit, sehingga dalam waktu yang lebih lama dari 60 menit tidak akan menguntungkan, karena tidak memperbesar hasil dan karena reaksi yang terjadi dalam proses esterifikasi adalah *reversible* (bolak-balik), maka apabila sudah terjadi kesetimbangan, reaksi akan bergeser ke kiri, dan akan memperkecil produk yang diperoleh.

2. Pengaruh Suhu terhadap Konversi Reaksi pada Proses Esterifikasi 60 Menit

Dari penelitian yang dilakukan, jika disajikan dalam bentuk grafik, akan diperoleh hasil sebagai berikut:



Gambar 4. Grafik Hubungan antara Suhu dan Konversi Reaksi pada Proses Esterifikasi

Percobaan untuk mempelajari pengaruh suhu reaksi esterifikasi dilakukan dengan mengubah-ubah suhu reaksi untuk setiap percobaan (40, 45, 50, 55, 60 °C). sedangkan untuk waktu esterifikasi dan jumlah katalis dibuat tetap yaitu 1 jam dan 1% v/v.

Dari grafik di atas menunjukkan bahwa semakin tinggi suhu reaksi yang dioperasikan sampai dengan 60 °C, maka konversi metil ester semakin besar. Hal ini terjadi karena dengan naiknya suhu, maka tumbukan antar partikel semakin besar, sehingga reaksi berjalan semakin cepat dan konstanta reaksi semakin besar. Reaksi esterifikasi minyak dedak dengan methanol menjadi *Fatty Acid Methyl Ester* (FAME) dengan metanol merupakan reaksi endotermis (Vieville *et al*, 1993), sehingga apabila suhu reaksi dinaikkan, maka kesetimbangan akan bergeser ke kanan/ke produk (Dogra, 1990).

Peningkatan laju reaksi ini disebabkan oleh meningkatnya konstanta laju reaksi yang merupakan fungsi dari temperatur. Semakin tinggi temperaturnya, maka semakin besar konstanta laju reaksinya. Hal ini sesuai dengan persamaan Arrhenius :

$$k = A \exp(-E_a/RT)$$

k = konstanta laju reaksi

A = frekuensi tumbukan

R = konstanta gas

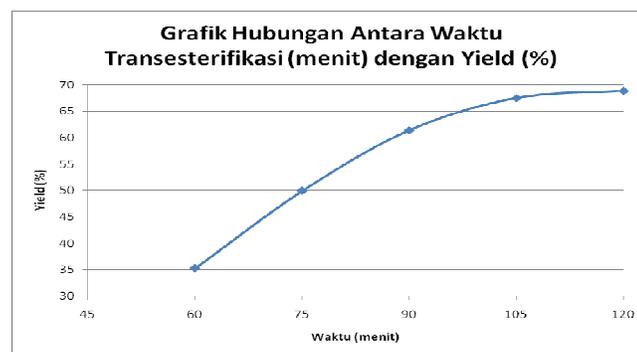
T = temperatur

E_a = energi aktivasi

(Levenspiel, 1985)

3. Pengaruh Waktu terhadap Yield pada Proses Transesterifikasi (Waktu Esterifikasi 2 Jam pada Suhu 60 °C)

Dari penelitian yang dilakukan, jika disajikan dalam bentuk grafik, akan diperoleh hasil sebagai berikut:



Gambar 5. Grafik Hubungan antara Waktu dan Yield pada Proses Transesterifikasi

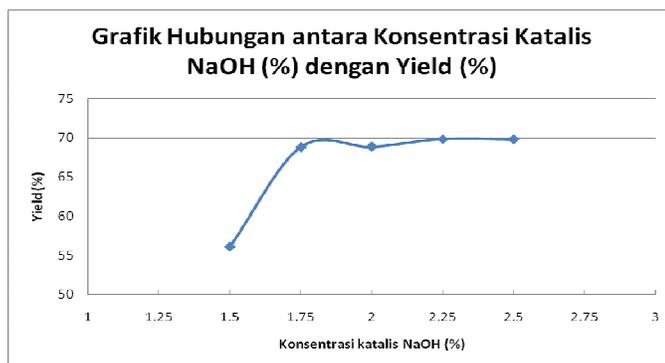
Untuk mempelajari pengaruh waktu reaksi transesterifikasi dilakukan dengan mengubah-ubah waktu reaksi untuk setiap percobaan (60, 75, 90, 105, 120 menit), sedangkan suhu dan jumlah katalis NaOH dibuat tetap yaitu 60°C dan 2% w/w.

Dari grafik dapat dilihat bahwa semakin lama waktu transesterifikasi maka yield yang dihasilkan semakin besar. Dari titik waktu 60 menit ke 75 menit mengalami kenaikan yield yang signifikan yaitu 14,66 %, dan dari titik waktu 75 menit ke 90 menit kenaikan yield mengalami penurunan yaitu hanya sebesar 11,49 %. Demikian juga pada waktu transesterifikasi 105 menit dan 120 menit, kenaikan yield mengalami penurunan berturut- turut yaitu 6,11 % dan 1,34 %. Hal ini disebabkan karena pada waktu yang terlalu lama, sisa asam

lemak bebas yang tidak ikut bereaksi pada proses esterifikasi akan bereaksi dengan NaOH membentuk sabun, sehingga yield yang terbentuk tidak mengalami kenaikan yang signifikan. Dari grafik diatas yield optimum untuk reaksi tersebut adalah pada waktu transesterifikasi 120 menit, apabila waktu transesterifikasi dilanjutkan, kemungkinan yield akan mengalami penurunan.

4. Pengaruh Konsentrasi Katalis NaOH terhadap Yield pada Proses Transesterifikasi 2 Jam

Dari penelitian yang dilakukan, jika disajikan dalam bentuk grafik, diperoleh hasil sebagai berikut :



Gambar 6. Grafik Hubungan antara Konsentrasi Katalis dan Yield pada Proses Transesterifikasi

Hasil percobaan menunjukkan bahwa pada konsentrasi katalis 1,5 % sampai 1,75%, semakin besar konsentrasi katalis NaOH, maka produk yang terbentuk juga semakin banyak, sehingga yield metil ester semakin besar. Sedangkan pada konsentrasi NaOH 1,75% sampai 2,5%, yield yang diperoleh cenderung konstan. Masih adanya asam lemak bebas sisa yang tidak bereaksi cenderung membentuk reaksi penyabunan dengan katalis NaOH dalam jumlah besar yaitu di atas 1,75%. Adanya sabun pada reaksi transesterifikasi akan menghambat pembentukan produk (metil ester) sehingga hasil yang didapat tidak menunjukkan kenaikan yang signifikan. Sabun pada hasil transesterifikasi akan meningkatkan viskositas dari biodiesel dan mengganggu pemisahan gliserol.

5. Hasil GC MS produk Biodiesel

Dari hasil analisa *Gas chromatography-mass spectrometry* (GC-MS) yang dilakukan, proses esterifikasi dan transesterifikasi sebagai upaya untuk memanfaatkan dedak padi sebagai bahan baku pembuatan biodiesel dapat menghasilkan 84,93% metil ester. Komponen terbesar metil ester didominasi oleh metil oleat. Berikut ini merupakan tabel komponen metil ester dari biodiesel yang dihasilkan :

Tabel 2. Komponen Metil Ester pada Biodiesel Berdasarkan Analisa GC MS

Komponen Metil Ester	Jumlah (%berat)
Metil Oleat	60,61
Metil Palmitat	21,21
Metil Stearat	3,11

Berdasarkan analisa densitas yang kami lakukan, densitas biodiesel yang dihasilkan adalah 0,86 g/ml .

4. Kesimpulan

Waktu optimum esterifikasi adalah 60 menit dengan konversi 45 % dan suhu optimum esterifikasi 60 °C dengan konversi sebesar 44,87 %. Waktu optimum transesterifikasi adalah 90 menit dengan yield 61,4 % dan konsentrasi NaOH optimum adalah sebanyak 2,5 % dengan yield sebesar 71,15 %. Biodiesel yang dihasilkan mengandung 84,93 % metil ester, dengan komponen utamanya adalah metil oleat.

Ucapan terima kasih

Terima kasih disampaikan kepada Ibu Aprilina Purbasari, ST.MT. atas bimbingannya selama ini.

Daftar Pustaka

- Dogra, S.K. dan S. Dogra., 1990, *Kimia Fisik dan Soal-soal*, Universitas Indonesia, Jakarta.
- Goffman, F.D., Pinson, S., and Bergman C., 2003, *Genetic Diversity for Lipid Content and Fatty Acid Profile in Rice Bran*, J. Am. Oil Chem. Soc., pp. 485-490.
- Lakkakula, N.R., M. Lima, T. Walker, 2004, *Rice bran stabilization and rice bran oil extraction using ohmic heating*, Biores. Tech., vol. 92, pp. 157-161.
- Levenspiel, O., 1985, *Chemical Reaction Engineering*, 2nd ed, John Wiley and Sons, New York.
- Ma, F. and Hanna, M.A., 1999, *Biodiesel Production : A Review*, Journal Bioresource Technology 70, pp. 1-15.
- Ozgul, Y. and Turkay. S., 1993, *In Situ Esterification of Rice Bran Oil with Methanol and Ethanol*, J. Am. Oil Chem. Soc., pp. 145-147.
- SBP Board of Consultants & Engineers, 1998, *SBP Handbook Oil Seeds, Oils, Fats & Derivatives*, SBP Publication Division, New Delhi.
- Vieville, C., Mouloungui, Z., and Gaset, A., 1993, *Etherification of Oleic Acid by Methanol Catalyzed by p-Toluenesulfonic Acid and the Cation-exchange Resin K2411 and K1481 I Supercritical Carbon Dioxide*, Industrial Engineering Chemical Research, 32, 2065-2068.
- <http://id.wikipedia.org/wiki/Beras>, 2010.