

# KAJIAN AWAL SINTESIS BIODIESEL DARI MINYAK DEDAK DAN METANOL MELALUI EKSTRAKSI DAN PROSES ESTERIFIKASI

**Erna Nurhayanti dan Ika Permatawati**

Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Diponegoro  
Jln. Prof. Sudharto, Tembalang Semarang 50239, Telp/Fax (024)7460058

## Abstrak

*Biodiesel merupakan bahan bakar alternatif yang produksinya dapat diperbaharui. Biodiesel diperoleh dari minyak tumbuhan, lemak binatang atau minyak bekas melalui esterifikasi dengan alkohol. Biodiesel dapat digunakan tanpa modifikasi ulang mesin diesel. Minyak dedak padi dapat dimanfaatkan sebagai biodiesel karena mengandung asam lemak bebas. Peningkatan asam lemak bebas secara cepat terjadi karena adanya enzim lipase aktif dalam dedak padi setelah proses penggilingan sehingga dapat dikonversi menjadi metil ester dengan proses esterifikasi. Esterifikasi adalah reaksi asam lemak bebas dengan alkohol membentuk ester dan air. Tujuan penelitian ini adalah untuk mengetahui kondisi operasi optimum (waktu, suhu dan perbandingan solvent). Reaksi esterifikasi menghasilkan metil ester sebagai biodiesel. Variabel tetap yang digunakan adalah Kecepatan pengadukan dengan Skala 4, Jumlah katalis HCl adalah 1% volume. Variabel berubahnya pada ekstraksi adalah perbandingan dedak : methanol = 1:4; 1:6; 1:8 dan variabel berubahnya pada proses esterifikasi adalah Suhu reaksi yaitu 40; 50; dan 60 °C dan waktu reaksi 15; 30; 45; 60; 75 dan 90 menit. Dapat disimpulkan bahwa pada waktu 60 menit, suhu 60°C pada perbandingan dedak :methanol = 1:6 memberikan konversi maksimal yaitu 64,28%*

**Kata kunci :** asam lemak bebas, biodiesel, esterifikasi, minyak dedak padi

## Abstract

*Biodiesel is an alternative fuel, produced by renewable resources. It is produced from vegetable oils, animal fats, or waste cooking oils and fats, by esterification with alcohol. It is can be used in existing diesel engines without any expensive modifications. The rice bran oil can used to be biodiesel because contains the free fatty acids. Improvement of free fatty acids rapidly happen because there is an active lipase enzim in rice bran after milling process, consequently it can be converted to become metyl ester by esterification process. Esterification is a reaction from free fatty acids with alcohol to become ester and water. This research intends to know the optimal condition of the operation ( time, temperature and solvent ratio ). Esterification produce metyl ester as biodiesel. The constant variable that is used is rate of mixer with 4 scale. The quantity of HCl is 1 % volume. The manipulated variable at ekstraction step is ratios of rice bran to methanol, they are 1:4; 1:6; 1:8 and at esterification step is the temperatures, they are 40; 50 and 60 °C and the time they are 15; 30; 45; 60; 75 and 90 minute. It can be concluded that ratio of rice bran to methanol 1 : 6 at 60 minute and 60 °C gives maximal is 64,28 %.*

**Key Word :** free fatty acid, biodiesel, esterifikation, rice bran oil

## Pendahuluan

Semakin menipisnya persediaan bahan bakar fosil menyebabkan diperlukannya bahan bakar pengganti yang bersifat terbarukan. Biodiesel salah satu bahan bakar alternatif yang ramah lingkungan, tidak mempunyai efek terhadap kesehatan dan dapat menurunkan emisi bila dibandingkan dengan minyak diesel. Selain itu, biodiesel dapat digunakan tanpa modifikasi ulang mesin diesel. Biodiesel merupakan bahan bakar alternatif yang menjanjikan yang dapat diperoleh dari minyak tumbuhan, lemak binatang atau minyak bekas melalui transesterifikasi dengan alkohol.

Dedak merupakan produk samping penggilingan gabah menjadi beras. Dedak sebenarnya mengandung 17%-23% lemak yang dapat dimanfaatkan sebagai minyak pangan. Pemrosesan beras 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. 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 berkandungan gizi tinggi karena adanya kandungan asam lemak, komponen-komponen aktif biologis, dan komponen-komponen antioksidasi seperti : oryzanol, tocopherol, tocotrienol, phytosterol, polyphenol dan squalene ((Goffman dkk., 2003) dan (Özgül dan Türkay, 1993)).

Kandungan asam lemak bebas 4% - 8% b pada minyak dedak padi tetap diperoleh walaupun dilakukan ekstraksi dedak padi sesegera mungkin. Peningkatan asam lemak bebas secara cepat terjadi karena adanya enzim lipase yang aktif dalam dedak padi setelah proses penggilingan. Minyak dedak padi sulit dimurnikan karena

tingginya kandungan asam lemak bebas dan senyawa-senyawa tak tersaponifikasikan. Lipase dalam dedak padi mengakibatkan kandungan asam lemak bebas minyak dedak padi lebih tinggi dari minyak lain sehingga tidak dapat digunakan sebagai *edible oil*.

Tabel 1. Karakteristik Minyak Dedak Padi Menurut Literatur ( Adi, N, 2003)

Karakteristik	Range
Densitas (g/mL)	0,92-0,925
% FFA (asam oleat)	5-80

Analisa gas kromatografi terhadap minyak dedak padi hasil ekstraksi untuk mengetahui komposisi asam lemak yang dilakukan Rahmania (2004) disajikan dalam Tabel 2.

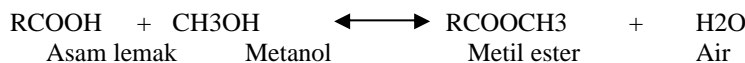
Tabel 2 : Komposisi Asam Lemak dalam Minyak Dedak

Jenis Asam Lemak	Konsentrasi (% -b)
Asam Miristat (C14:0)	0,3366
Asam Palmitat (C16:0)	17,2096
Asam Stearat (C18:0)	1,7112
Asam Oleat (C18:1)	45,7510
Asam Linoleat (C18:2)	33,4208
Asam Linolenat (C18:3)	0,3645
Asam Arachidik (C20:0)	1,2063

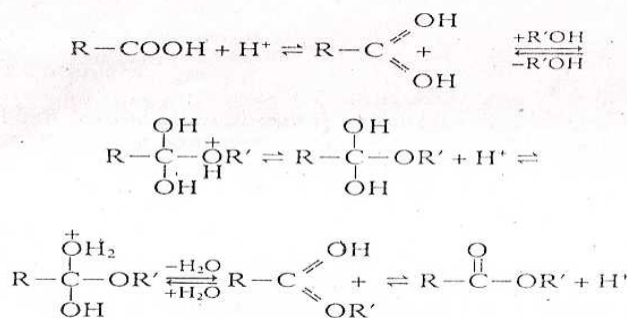
Dengan kadar lemak kurang dari 25%, cara terbaik untuk mengambil minyak dedak adalah melalui ekstraksi menggunakan pelarut mudah menguap, seperti metanol, heksan atau Isopropil Alkohol. Vegetable oil yang mengandung trigliserida dan atau *Free Fatty Acid* biasanya diekstrak dengan hexane atau metanol (Kirk, RE and Othmer, DF, 1978) Minyak dedak hasil ekstraksi (minyak dedak mentah) dipisahkan dari pelarut melalui proses penguapan.

Esterifikasi adalah reaksi asam lemak bebas dengan alkohol membentuk ester dan air. Esterifikasi biasanya dilakukan jika minyak yang diumpangkan 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). Pada penelitian ini, katalis cair (HCl) yang digunakan pada reaksi esterifikasi.

Reaksi Esterifikasi :



Mekanisme reaksi esterifikasi dengan katalis asam adalah :



(Mc Ketta, 1978)

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. Sesuai dengan persamaan Archenius :

$$k = A \times e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad (1)$$

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

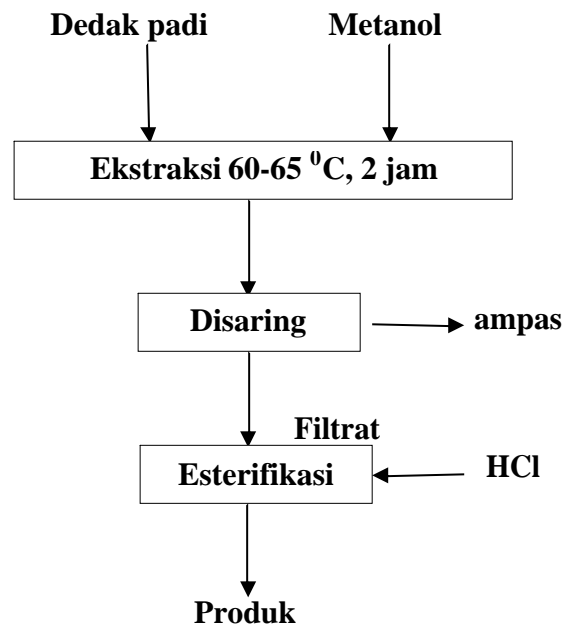
Katalisator berfungsi untuk mengurangi tenaga aktivasi pada suatu reaksi sehingga pada suhu tertentu harga konstanta kecepatan reaksi semakin besar. Pada reaksi esterifikasi yang sudah dilakukan biasanya menggunakan konsentrasi katalis antara 1 - 4 % berat sampai 10 % berat campuran pereaksi (Mc Ketta, 1978).

d. Suhu Reaksi

Semakin tinggi suhu yang dioperasikan maka semakin banyak konversi yang dihasilkan, hal ini sesuai dengan persamaan Archenius. Bila suhu naik maka harga k makin besar sehingga reaksi berjalan cepat dan hasil konversi makin besar.

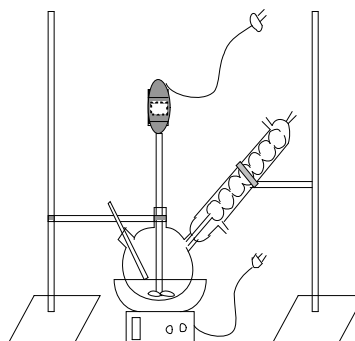
Tujuan penelitian ini adalah untuk mengetahui kondisi operasi optimum (suhu dan penambahan katalis) pada reaksi esterifikasi dalam menghasilkan metil ester sebagai biodiesel dengan umpan dari hasil proses ekstraksi minyak dedak.

### Bahan Dan Metode Penelitian



Gambar 1. Skema Pelaksanaan Penelitian

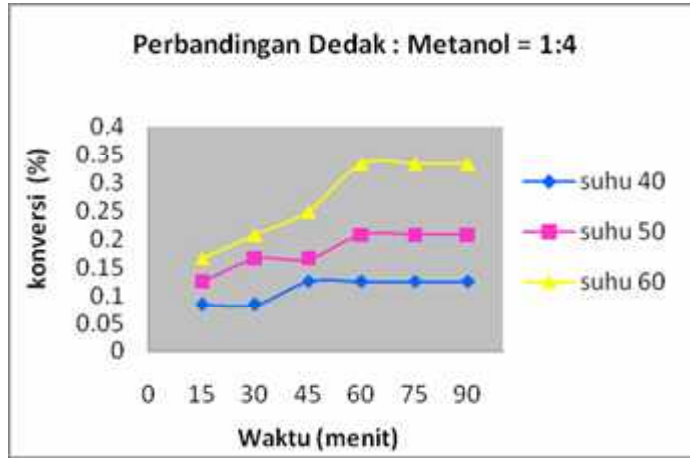
Pada pembuatan biodiesel dari minyak dedak dengan menggunakan metanol ini digunakan metode esterifikasi. Minyak dedak dengan kadar FFA tertentu diekstraksi dari dedak padi. Kemudian hasil ekstraksi direaksikan dengan metanol berdasarkan reaksi esterifikasi dengan katalis HCl, lalu hasil esterifikasi dianalisa. Analisa FFA dilakukan dengan cara titrasi menggunakan NaOH sebagai titran, etanol netral dan indikator pp. Variabel tetap yang digunakan adalah Kecepatan pengadukan dengan Skala 4, Jumlah katalis HCl adalah 1% volume. Variabel berubahnya pada ekstraksi adalah perbandingan dedak : methanol = 1:4; 1:6; 1:8 dan variabel berubahnya pada proses esterifikasi adalah Suhu reaksinya yaitu 40; 50; dan 60 °C. Respon yang diamati adalah : kebutuhan titran NaOH, density minyak dedak, dan hasil atau produk senyawa hasil analisa GC MS. Rangkaian alat percobaan dapat dilihat pada gambar 2.



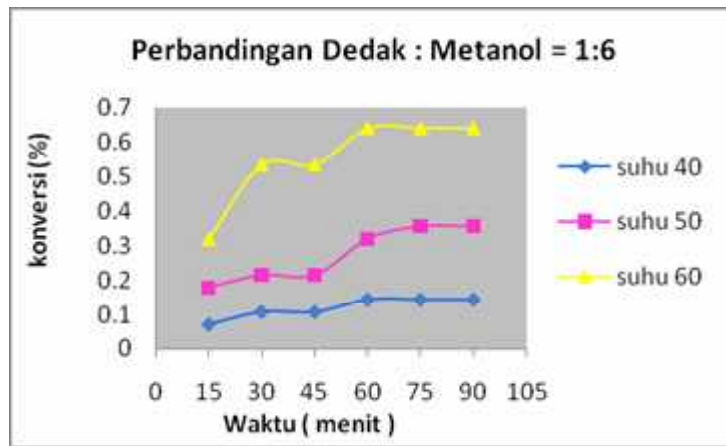
Gambar .2. Reaktor berpengaduk

**Hasil Dan Pembahasan**

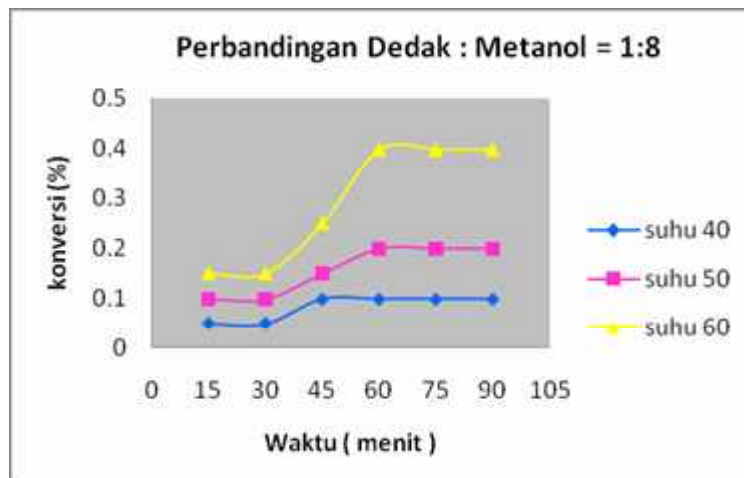
3.1 Pengaruh Waktu reaksi Terhadap Konversi



Gambar 3.1.1 Grafik hubungan pengaruh waktu reaksi terhadap konversi pada perbandingan dedak : methanol = 1:4



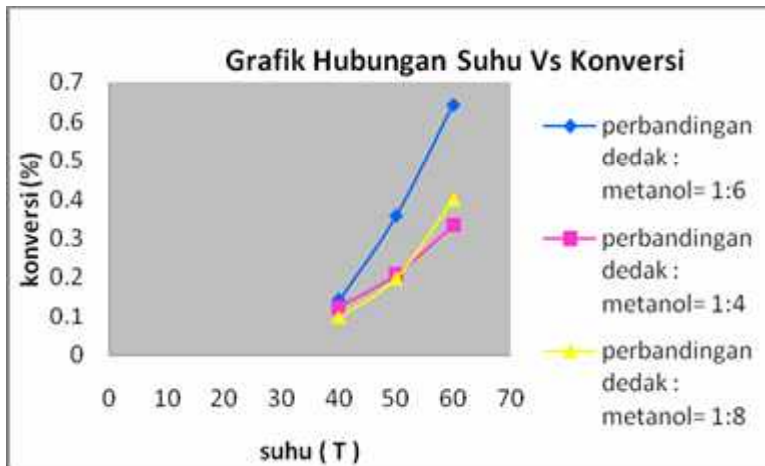
Gambar 3.1.2 Grafik hubungan pengaruh waktu reaksi terhadap konversi pada perbandingan dedak : methanol = 1:6



Gambar 3.1.3 Grafik hubungan pengaruh waktu reaksi terhadap konversi pada perbandingan dedak : methanol = 1:8

Grafik 3.1.1 sampai dengan 3.1.3 menunjukkan bahwa pada perbandingan Dedak : Metanol = 1:4; 1:6; 1:8 semakin lama waktu reaksi konversi semakin besar dan relatif konstan pada menit ke 60. Hal ini dikarenakan 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.

### 3.2 Pengaruh Suhu Reaksi Terhadap Konversi



Gambar 3.2 Grafik hubungan pengaruh suhu reaksi terhadap konversi

Grafik 3.2 merupakan visualisasi fenomena reaksi esterifikasi yang menunjukkan pengaruh suhu terhadap konversi. Pada perbandingan Dedak : Metanol = 1:4; 1:6; 1:8 menunjukkan bahwa pada waktu reaksi yang sama, semakin tinggi suhu reaksi akan diperoleh konversi yang semakin besar. Hal ini dikarenakan penambahan panas pada suatu zat/senyawa akan meningkatkan aktivitas molekular dan kemudian meningkatkan konversi. Berdasarkan hukum archenius bahwa semakin tinggi suhu maka nilai konstanta kecepatan reaksi akan semakin meningkat, kemudian akan meningkatkan laju reaksi.

$$k = A e^{(-E_a/RT)}$$

dimana, T = Suhu absolut ( °C)

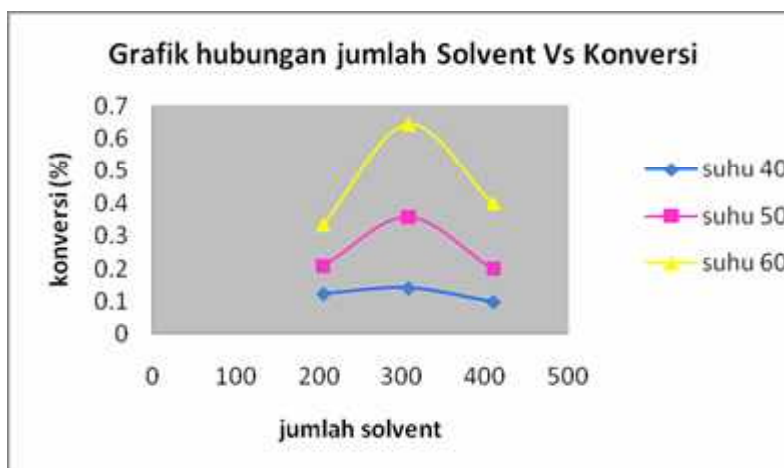
R = Konstanta gas umum (cal/gmol °K)

E = Tenaga aktivasi (cal/gmol)

A = Faktor tumbukan

k = Konstanta kecepatan reaksi

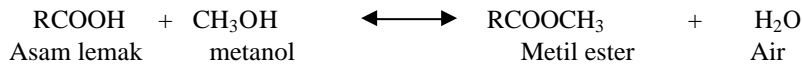
### 3.3 Pengaruh Jumlah Solvent Terhadap Konversi



Gambar 3.3 Grafik hubungan pengaruh jumlah solvent terhadap konversi.

Grafik 3.3 menunjukkan pengaruh jumlah solvent terhadap konversi. Pada perbandingan dedak : metanol = 1:4; 1:6; 1:8 menunjukkan bahwa pada waktu reaksi yang sama, semakin banyak jumlah solvent akan diperoleh konversi yang semakin besar untuk masing-masing suhu, tetapi pada perbandingan dedak : methanol=1:8 (jumlah solven 409,3 ml) konversi turun, hal ini dikarenakan pada perbandingan metanol:dedak=1:6 (jumlah solvent 306,9 ml) adalah jumlah solvent optimum, pada kondisi ini berapapun jumlah solvent yang ditambahkan tidak akan memperbesar konversi karena kondisi reaksi sudah jenuh, bahkan konversi akan cenderung turun karena air yang terkandung dalam metanol teknis akan mempengaruhi hasil akhir reaksi sehingga konversi yang dihasilkan lebih sedikit.

Reaksi Esterifikasi :



### Kesimpulan

Dapat disimpulkan bahwa waktu optimum reaksi adalah 60 menit. Untuk suhu 60°C pada perbandingan dedak : methanol = 1:6 merupakan variabel yang memberikan konversi paling maksimal adalah 64.28 %.

### Daftar Notasi

- T = Suhu absolut (K)  
 R = Konstanta gas umum (cal/gmol K)  
 E = Tenaga aktivasi (cal/gmol)  
 A = Faktor tumbukan  
 k = Konstanta kecepatan reaksi

### Daftar Pustaka

- Adi, N., (2003), "Ekstraksi Minyak dari Dedak Padi dengan Pelarut n-Hexane", *Proceeding Seminar Teknik Kimia Indonesia*, Yogyakarta
- Fukuda, H., Kondo, A. dan Nonda, H., (2001), "Biodiesel Fuel Production by transesterification of Oils", *J. Biosci. Bioeng.*, hal. 405-416.
- Goffman, F.D., Pinson, S., dan Bergman C., (2003), "Genetic Diversity for Lipid Content and Fatty Acid Profile in Rice Bran", *J.Am. Oil Chem. Soc.* hal. 485-490.
- Kirk, R.E and Othmer, D.F., (1978), "*Encyclopedia of Chemical Technology*", edisi 3, A Willey Interscience Publication, John Wiley and Sons, Inc, New York. vol. 4 hal. 828-299, vol. 9 hal. 723
- Ma, Fangrui and A. Hanna, Milford, (1999), "Biodiesel Production : A Review", *Bioresource Tecnology*, 70 hal. 1-15.
- Mardiah dkk, (2006), "Pengaruh Asam Lemak Dan Konsentrasi Katalis Asam Terhadap Karakteristik Dan Konversi Biodiesel Pada Transesterifikasi Minyak Mentah Dedak Padi", *Teknik Kimia, Institut Teknologi Sepuluh November*, Surabaya.
- Ozgul, Y., dan Turkay, S., (1993), "In Situ Esterification of Rice Bran Oil with Methanol and Ethanol", *J. Am. Oil Chem. Soc.* hal 145-147.
- Perry, R.H. and Green, D.W., (1984), *Perry's Chemical Engineer's Hand Book*, 6<sup>th</sup> Ed., Mc Graw Hill Book Co. Inc. Tokyo, hal.
- Rahayu, Martini, (2005), "Teknologi Proses Produksi Biodiesel", *Proses Pengembangan Bio-fuel Sebagai Substitusi Bahan Bakar Minyak*.hal 17-28
- Rahmania, O., (2004), "Transesterifikasi Minyak Mentah Dedak Padi Menjadi Biodiesel dengan Katalis Asam". *Thesis Program Pasca Sarjana*, Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknologi Industri Institut Teknologi Sepuluh November, Surabaya.
- Cornelius, J. A., (1977) "*Rice Bran Oil For Edible Purpose*". Proc. Seminar on Edible Rice Bran Oil, Bombay, India.
- Salunke, D. K.; Chavan, J.K.; Adlase, R. N.; Kadam, S. S.; "World Oil Seeds: Chemistry, technology, and Utilization", Van Norstrand Reinhold, New York, 1992.