

# The Effect of Substrate Types to FAME Conversion on Acid-Catalyzed Transesterification of Crude Rice Bran Oil

Orchidea Rahmaniah<sup>1</sup>

**Abstract**— Biodiesel is an alkyl ester which is made from vegetable oils or animal fats. Indonesian biodiesel development is an urgent condition. The abundance of Indonesia's natural sources is not managed well until now, such as rice bran. Rice bran oil is considered to be one of the most nutritious oils due to its favorable fatty acid composition and a unique combination of naturally occurring biologically active and antioxidant compounds. Acid catalyzed are the most suitable methods to produce biodiesel from high fatty acid rice bran oil. This present study was carried out to investigate the effects of substrate types from pure crude rice bran oil compounds on fatty acid methyl ester (FAME) formation. Experimental results shows, reaction rate of fatty acid to FAME was faster compare to triglyceride, incorporated 5%-H<sub>2</sub>O to pure triglyceride substrat didn't increase the reaction rate. Rice bran oil high fatty acid content (15-70% FA) reached 85-98% conversion of FAME within 1 hour reaction, while oil with low fatty acid content (3-10% FA) only gives 25-75% conversion. The chain lengths, double bond, degree of saturation and chemical structure of fatty acid did not influence rate reaction of transesterification. Fatty acids from different sources shows similar conversions and change in the fatty acids composition has no effect on rate of methanolysis.

**Keywords**— Acid-catalyzed, Biodiesel, Rice bran, Crude rice bran oil, Transesterification.

## I. PENDAHULUAN

Penipisan persediaan bahan bakar petroleum memerlukan bahan bakar pengganti yang bersifat terbaharukan. Biodiesel adalah alkil ester dari minyak tumbuhan atau lemak binatang dan bukan minyak tumbuhan atau lemak itu sendiri. Pengembangan biodiesel berbasis minyak nabati diperlukan bangsa Indonesia, karena situasi produksi-konsumsi minyak mentah dan solar telah mencapai taraf mengkhawatirkan. Hingga saat ini, harga bahan bakar bio masih lebih mahal dibandingkan bahan bakar petroleum. Harga biodiesel tinggi dikarenakan harga bahan baku minyak nabati yang mahal yang juga merupakan komoditi pangan. Oleh sebab hal itu perlu dicari bahan baku alternatif sebagai bahan baku biodiesel dengan memanfaatkan potensi keanekaragaman sumber da-

ya hayati domestik Indonesia yang melimpah dan belum banyak dimanfaatkan.

Penduduk Indonesia mengkonsumsi beras sebagai makanan pokok yang proses penggilingannya menghasilkan dedak padi sebagai produk samping yang hingga saat ini belum banyak dimanfaatkan. Mengingat adanya persediaan yang melimpah dan belum dimanfaatkan, oleh karena itu berdasarkan pada penelitian pendahuluan mengenai pemanfaatan minyak mentah dedak padi sebagai bahan baku biodiesel [1] maka dapat diketahui apakah minyak mentah dedak padi dapat digunakan sebagai bahan baku pembuatan biodiesel. Hasil penelitian menunjukkan bahwa minyak mentah dedak padi berpotensi sebagai bahan baku biodiesel melalui reaksi transesterifikasi berkatalis asam [1], [2].

Faktor-faktor yang mempengaruhi reaksi transesterifikasi meliputi: molar ratio (minyak terhadap alkohol), jenis alkohol, jenis dan jumlah katalis, waktu reaksi, suhu reaksi serta kandungan asam lemak dan air dalam minyak atau lemak [3].

Perbandingan molar ratio 1:3 untuk minyak terhadap alkohol diperlukan secara stokhiometri pada reaksi transesterifikasi. Penggunaan alkohol berlebih akan menggeser kesetimbangan kearah produk dan memperbesar *yield* ester metil. Hanya minyak dan lemak *anhydrous* ( $\leq 0,06\%$ -b) dan bebas *free fatty acid* ( $>0,5\%$ -b) yang dapat digunakan dalam transesterifikasi berkatalis basa [3], [4], [5]. Menurut referensi [4] telah dilakukan transesterifikasi minyak kedelai berkatalis H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1%-b, pada 65°C, 1:30 molar ratio, dan 69 jam waktu reaksi dengan perolehan konversi monoalkil ester sebesar 90%.

Katalis asam jarang digunakan dalam penelitian dan industri karena lambatnya laju reaksi, tetapi katalis ini memiliki keunggulan yang tidak dimiliki oleh katalis basa. Kandungan asam lemak yang ada tidak mempengaruhi kinerja katalis asam sehingga tidak diperlukan *pretreatment* bahan baku [6], [4], [7]. Penggunaan minyak berkarakteristik unik sebagai bahan baku memerlukan metode reaksi berbeda dibandingkan minyak kedelai ataupun minyak kanola sebagai bahan baku.

Penelitian ini bertujuan mempelajari pengaruh komponen-komponen minyak mentah dedak padi sebagai substrat murni terhadap konversi ester metil dengan metode transesterifikasi berkatalis asam.

Naskah diterima pada 7 September 2005; selesai revisi pada 4 April 2007

<sup>1</sup> Orchidea R. adalah dosen Jurusan Teknik Kimia, FTI, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya, INDONESIA. (e-mail: [orchideaceae@yahoo.com](mailto:orchideaceae@yahoo.com)). Penelitian ini dilakukan di NTUST-Taipei, Taiwan, pada bulan Agustus-November 2003 dengan grant NSC90-2214-E011-004 dari National Science Council of Taiwan.

## II. METODE PENELITIAN

Tahapan penelitian meliputi: tahap persiapan (ekstraksi soxhlet, pemurnian asam lemak dan trigliserida dari minyak mentah dedak padi), reaksi transesterifikasi, dan tahap analisis sampel. Tahap persiapan dilakukan untuk memperoleh minyak mentah dedak padi dari dedak padi yang mengandung asam lemak murni dan trigliserida murni dari minyak mentah dedak padi.

### A. Bahan

Bahan penelitian utama adalah dedak padi dari kota Taipei, Taiwan. Pereaksi dan pelarut yang digunakan adalah absolute grade (ACROS organic) meliputi: n-heksan, metanol, HCl, khloroform, asam asetat, etil asetat, gas N<sub>2</sub> murni. Lempeng kromatografi lapis tipis (KLT) aluminium ukuran 20x20 cm, ketebalan 250 µm dari Machery-Nagel (Schweiz, Germany). Komponen-komponen pembanding pada kromatografi gas adalah HPLC-grade Sigma Chemical Co., USA. Sedangkan wax sebagai pembanding dimurnikan sesuai dengan metode yang dikembangkan oleh Kaimal dkk., [8].

### B. Alat

Peralatan yang digunakan terdiri atas: peralatan ekstraksi, peralatan transesterifikasi dan peralatan analisis sampel (seperangkat alat kromatografi gas dan kromatografi lapis tipis).

### C. Metode Kerja

Penelitian ini dilakukan menggunakan beberapa metode yaitu:

a. *Ekstraksi Minyak Mentah Dedak Padi*. Sebanyak 50 g dedak padi di letakkan dalam *thimble* ekstraksi dan meletakkan *thimble* dalam soxhlet. Selanjutnya dilakukan proses ekstraksi menggunakan 250 mL n-heksan teknis sebagai pelarut. Proses dilakukan sekitar 1-2 jam sampai semua minyak terekstrak. Minyak mentah dedak padi dipisahkan dari pelarutnya/n-heksan menggunakan *rotary evaporator*.

b. *Pemisahan Asam Lemak*. Reaksi penyabunan bertujuan untuk memperoleh asam lemak murni minyak mentah dedak padi dengan menambahkan 10% etanolik NaOH, 80°C dan mereflux selama 1-2 jam. Garam asam lemak dan komponen-komponen tak habis bereaksi tersebut (fase organik dan fase *aqueous*) dipisahkan dengan corong pemisah. Untuk mendapatkan asam lemak murni, ditambahkan HCl/H<sub>2</sub>O = 1:4 v/v hingga pH larutan = 2 pada fase *aqueous* yang mengandung *saponifiable matter*. Asam lemak yang diperoleh diekstraksi dengan n-heksan dan selanjutnya dicuci dengan *distillate water* hingga pH netral. Asam lemak (fase n-heksan) dipisahkan dari n-heksan menggunakan *rotavapor*.

c. *Pemurnian Trigliserida*. Pemurnian trigliserida dari minyak mentah dedak padi menggunakan metode kromatografi klasik dengan ratio solvent n-heksan:etil asetat: 99:1; 98:2; 97:3; dan 96:4. *Silica beads* (60-200 mesh) dimasukkan dalam kolom kromatografi hingga 2/3 bagian dan kompak tak berongga. Memberikan lapisan kapas steril di bagian atas *silica beads* dengan sebelumnya menutup klem aliran keluar dan meletakkan kapas steril di dasar kolom untuk mencegah terikutnya *silica beads* pada aliran keluar. Mengalirkan solvent (n-

heksan) secara perlahan, membuka klem aliran keluar dan menjaga aliran konstan. Langkah tersebut diulangi hingga semua *silica beads* terbasahi hexan. Menutup klem aliran keluar. Mengalirkan minyak dedak padi perlahan-lahan. Selanjutnya mengalirkan sistem solvent dimulai dengan ratio perbandingan volume terkecil. Mengulangi langkah tersebut hingga semua triglyserida berhasil dipisahkan. Seperangkat alat kromatografi klasik di tampilkan pada Gambar 1.

*Transesterifikasi*. Transesterifikasi berkatalis asam minyak dedak padi dilakukan skala laboratorium menggunakan *three-bottomed flask* dilengkapi *reflux* kondensor dan termometer (peralatan transesterifikasi di tampilkan pada Gambar 2). Campuran reaksi direflux pada suhu konstan menggunakan magnetik *stirrer* dalam *oil bath*. Setiap interval waktu tertentu, diambil 100 µL campuran reaksi untuk keperluan analisis. Sebanyak 100 µL campuran reaksi disimpan dalam botol sampel yang berisi 2 mL air dan 2 mL hexan. Selanjutnya larutan tersebut dikocok rata. Lapisan atas, fase organik, mengandung FAME, TG, DG dan MG sedangkan fase *aqueous*-nya mengandung sisa MeOH, gliserol dan katalis. Jalannya reaksi dimonitor secara kualitatif dengan kromatografi lapis tipis/*Thin Layer Chromatography* (TLC). 1 µL sampel hasil reaksi (fase heksan) di teteskan pada lempeng TLC, selanjutnya di masukkan dalam solvent n-heksan/etil asetat/asam asetat (90:10:1, v/v/v).

d. *Analisis Komposisi Asam Lemak*. Komposisi dan jenis asam lemak dianalisis menggunakan gas kromatografi setelah dikonversikan menjadi FAME yang sesuai dengan menambahkan 20% BF<sub>3</sub>/methanol pada 60°C. Digunakan model Chromatography China 8700F (Taipei, Taiwan) dilengkapi FID dengan jenis kolom SP-2330 (30 x 0.25 mm i.d; Supelco, Bellefonte, PA). Suhu injektor dan detektor di set pada 250 dan 260°C. Suhu kolom dijaga pada 160°C selama 2 menit, dinaikkan hingga 235°C dengan laju konstan 15°C/menit, selama 8 menit dan split ratio 1:50.

e. *Analisis Komposisi Produk Reaksi*. Komposisi produk hasil reaksi berupa senyawa bioaktif, FAME, TG, FA, DG dan MG dianalisis menggunakan gas kromatografi tipe Shimadzu GC-17A (Kyoto, Japan) dilengkapi FID dengan kolom DB-5HT (5%-Phenyl)-methylpolysiloxane nonpolar (15 meters X 0.32 mm i.d.; Agilent Tech. Palo Alto, California). Suhu injektor dan detektor diset pada 365 dan 370°C. Suhu kolom dijaga pada 80°C hingga 370°C dengan laju 15°C/menit dan dijaga pada 370°C selama 10 menit. Split ratio 1:50 dengan tekanan 60 kPa dan nitrogen sebagai gas pembawa. Analisis dilakukan sesuai dengan British Standards BS EN 14105:2003.

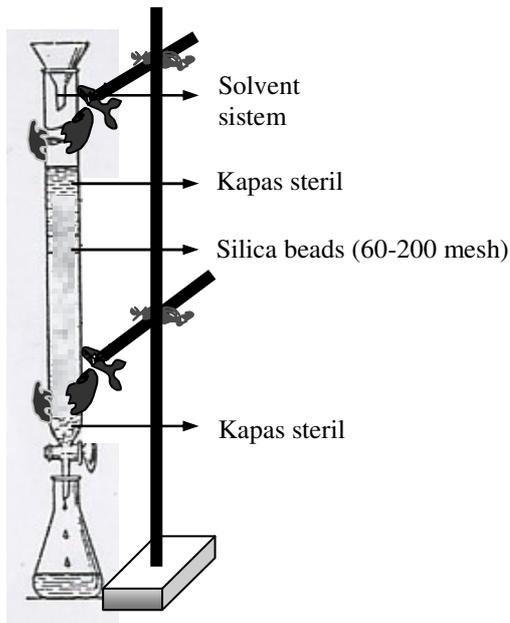
f. *Analisis Komposisi Asam Amino*. Komposisi asam amino pada dedak padi dan *defatted* dedak padi dilakukan menggunakan kromatografi pertukaran ion/*Ion Exchange Chromatography*, Model 835 *High Speed Amino Acid Analyzer* 1988. Masing-masing sampel sebanyak 1 mg ditambahkan dengan 1 mL HCL 6 N dan dialiri dengan gas nitrogen. Sampel dihidrolisis dengan cara dimasukkan ke dalam oven selama 22 jam pada suhu 110 °C, selanjutnya dikeringkan dengan gas nitrogen dengan direndam air hangat (± 40°C). Sampel selanjutnya ditam-

bahkan 0,5 mL NaOH 0,01 N didiamkan selama 4 jam pada suhu kamar, sampel di ultrasonik selama 5 menit. Cairan sampel disaring dengan filter Whatman 0,2 µm dan siap untuk dianalisis.

I. HASIL DAN PEMBAHASAN

A. Karakteristik Minyak Mentah Dedak Padi

Minyak ini mengandung nutrisi tinggi: asam lemak bebas, senyawa-senyawa biologis aktif serta senyawa-senyawa antioxidant ( $\gamma$ -oryzanol, tocopherol, tocotrienol, phytosterol, polyphenol dan squalene). Pada tahap awal penelitian, terlebih dahulu dilakukan analisis gas kromatografi untuk mengetahui komponen-komponen minyak dedak padi guna menentukan tahap penelitian selanjutnya.

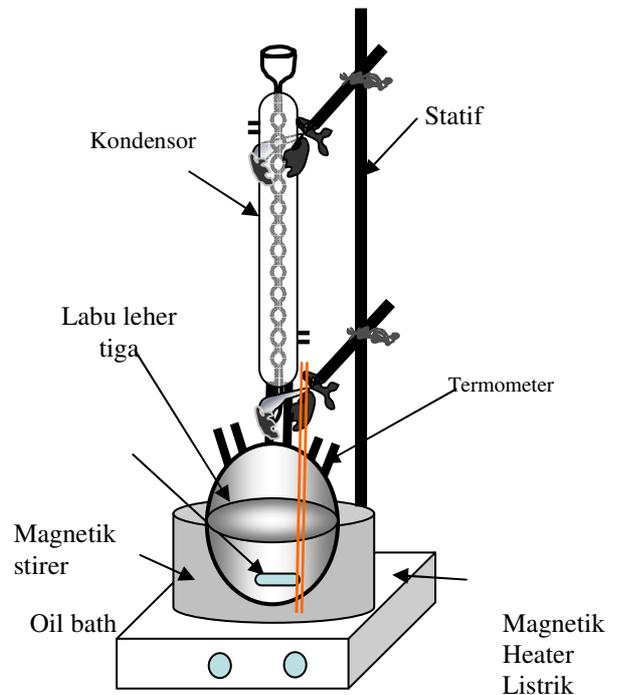


Gambar 1. Peralatan Kromatografi Klasik

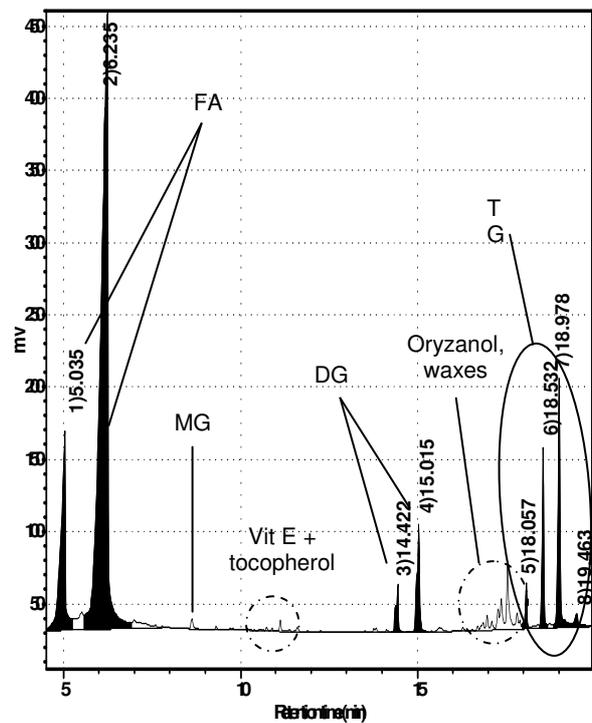
TABEL 1  
KOMPOSISI MINYAK MENTAH DEDAK PADI HIGH FREE FATTY ACID

Komponen	Komposisi (%-berat)
Trigliserida	18,90
Digliserida	6,69
Monogliserida	0,19
Asam lemak	69,54
$\gamma$ -oryzanol	3,77
Vitamin E dan tocopherol	0,91

Gambar 3 menunjukkan kromatogram minyak mentah dedak padi menggunakan HTGC (*High Temperature Gas Chromatography*) dengan prosedur terlampir pada metode penelitian. Terlihat adanya kandungan *fatty acid* yang tinggi dan senyawa antioxidant ( $\gamma$ -oryzanol dan tocopherol). Komposisi minyak mentah dedak padi hasil analisis HTGC di tampilkan pada Tabel 1.



Gambar 2. Peralatan Transesterifikasi



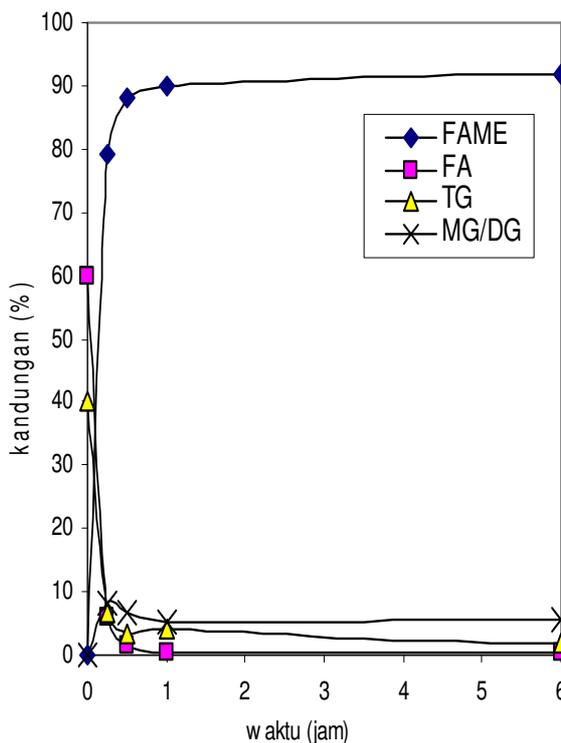
Gambar 3. Kromatogram minyak mentah dedak padi

Keunggulan lain dedak padi adalah adanya kandungan protein tinggi (12-15%) berupa sembilan asam amino esensial (threonin, valin, leucin, isoleucin, lisin, triptophan, phenilalanin, metionin, dan histidin). Kesembilan asam amino tersebut diperlukan bagi pertumbuhan dan perkembangan balita. Tabel 2 menampilkan komposisi asam amino dalam dedak padi hasil analisis kromatografi pertukaran ion. Penggunaan minyak dedak padi sebagai bahan baku disertai *recovery* dan pemurnian senyawa-senyawa tersebut sebagai produk samping diharapkan dapat menurunkan biaya produksi pembuatan biodiesel.

TABEL 2

KOMPOSISI ASAM AMINO DEDAK PADI DAN DEFATTED DEDAK PADI (HASIL ANALISIS MENGGUNAKAN KROMATOGRAFI PERTUKARAN ION, HIGH SPEED AMINO ACID ANALYZER-HITACHI MODEL 835, DENGAN KOLOM NINHYDRIN)

Jenis asam amino	Komposisi (%-berat)	
	Dedak padi	defatted rice bran
Aspartate (Asp)	1,104	0,944
Threonine (Thr)	0,551	0,432
Serine (Ser)	0,634	0,533
Glutamate (Glu)	2,192	1,930
Glycine (Gly)	0,616	0,559
Alanine (Ala)	0,767	0,676
Cysteine (Cys)	0,213	0,221
Valine (Val)	0,748	0,649
Methionine (Met)	0,249	0,202
Isoleucine (Ile)	0,639	0,481
Leucine (Leu)	1,130	0,924
Tyrosine (Tyr)	0,602	0,436
Phenylalanine (Phe)	0,663	0,566
Lysine (Lys)	0,491	0,454
NH <sub>3</sub>	0,254	0,258
Histidine (His)	0,282	0,270
Arginine (Arg)	0,927	0,864
Proline (Pro)	0,586	0,511
TOTAL	12,649	10,919



Gambar 4. Metanolisis minyak dedak padi (60%FA).

## B. Berbagai Jenis Substrat dari Komponen Murni Minyak Mentah Dedak Padi

### a. Minyak Mentah Dedak Padi

Reaksi transesterifikasi minyak mentah dedak padi dilakukan pada minyak yang mengandung asam lemak tinggi (60%-FA) guna mengetahui laju reaksi masing-masing komponennya dengan kondisi reaksi: molar ratio 1:20 (minyak/metanol) 10% HCl, dan 70°C (Gambar 4).

Gambar 4 menunjukkan bahwa asam lemak lebih cepat bereaksi dibandingkan trigliserida. Laju reaksi komponen-komponen lebih lanjut dipelajari dengan melakukan reaksi transesterifikasi menggunakan komponen-komponen murni minyak mentah dedak padi (trigliserida dan asam lemak murni).

### b. Trigliserida Murni

Pemurniaan trigliserida dari minyak mentah dedak padi dilakukan menggunakan metode kromatografi klasik. Reaksi dilakukan pada kondisi 1:20 molar ratio, 10% metanolik HCl, dan 70°C. Hasil transesterifikasi trigliserida murni hanya mencapai ~1% konversi FAME dengan 60 menit waktu reaksi dan nilai konversi FAME sedikit meningkat 3-4% untuk 47 jam reaksi berikutnya (Gambar 5).

### c. Asam Lemak Murni

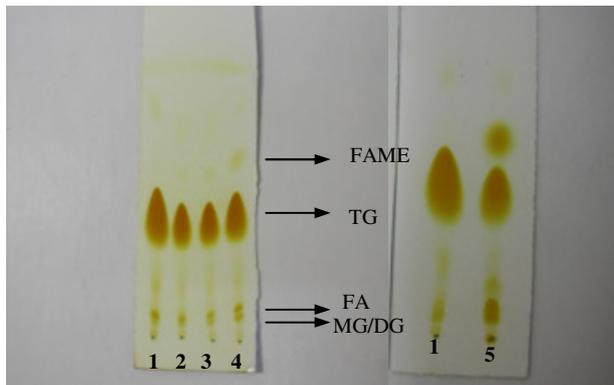
Reaksi esterifikasi ini dilakukan dengan kondisi reaksi: 1:20 molar ratio, 10% metanolik HCl, 70°C. Gambar 5 dan 6 hasil kromatografi lapis tipis menunjukkan asam lemak lebih cepat bereaksi dibandingkan trigliserida. Spot FAME telah terdapat pada 15 menit reaksi awal esterifikasi asam lemak (Gambar 6, line 2) dan setelah 60 menit reaksi, sebagian besar asam lemak telah terkonversi menjadi FAME (Gambar 6, line 4). Sedangkan pada transesterifikasi trigliserida, terdapat spot FAME setelah 60 menit reaksi (Gambar 5, line 4).

Pengaruh asam lemak terhadap konversi FAME lebih lanjut diteliti dengan penambahan 5%-berat H<sub>2</sub>O pada transesterifikasi trigliserida murni. Penambahan 5%-berat H<sub>2</sub>O diharapkan mempercepat hidrolisis trigliserida oleh air dengan dihasilkannya asam lemak yang dapat mempercepat pembentukan FAME. Hidrolisis lemak atau minyak dapat terjadi dengan adanya H<sub>2</sub>O dan panas (Holum, 1990).

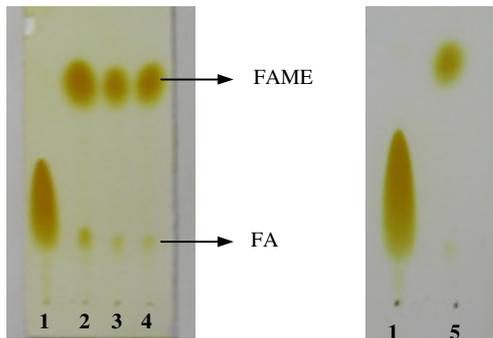
### d. Trigliserida+5%H<sub>2</sub>O

Penambahan 5%-H<sub>2</sub>O pada transesterifikasi trigliserida murni dimaksudkan untuk mempercepat hidrolisis trigliserida menjadi komponen-komponen yang lebih sederhana sehingga lebih cepat bereaksi membentuk FAME. Penambahan 5%-H<sub>2</sub>O pada transesterifikasi trigliserida murni tidak meningkatkan konversi FAME. Hanya diperoleh ~1% konversi FAME untuk satu jam reaksi dan ~16% untuk 47 jam reaksi berikutnya. Hasil analisis kualitatifnya ditampilkan Gambar 7 dengan kondisi reaksi: 1:20 molar ratio, 10% metanolik HCl, dan 70°C.

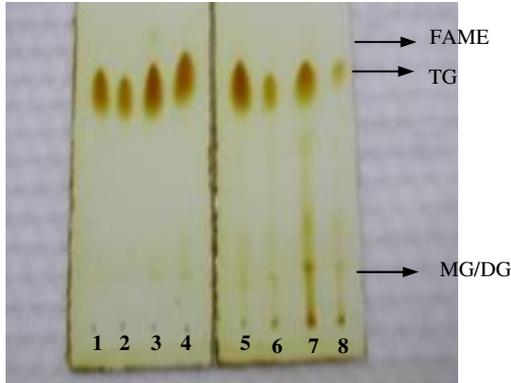
Terdapat perbedaan konversi FAME cukup signifikan pada transesterifikasi dengan berbagai substrat murni di atas. Berturut-turut 98,5%; ~1%; dan ~1% konversi FAME untuk substrat FA murni, TG murni, TG murni +5% H<sub>2</sub>O dengan satu jam reaksi. Hal tersebut dijelaskan melalui mekanisme reaksi yang terjadi. Mekanisme reaksi esterifikasi asam lemak memiliki jalur yang lebih sederhana dibandingkan mekanisme transesterifikasi yang berlangsung bertahap dan berurutan. Terlebih dahulu, TG terkonversi membentuk DG, MG dan GL (gliserol) dan disetiap tahapnya dihasilkan 1 mol FAME [7]. Penjelasan ini mendukung hasil transesterifikasi CRBO (*Crude Rice Bran Oil*) 60%FA, Gambar 4, diketahui bahwa asam lemak pada CRBO 60%FA bereaksi lebih cepat dibandingkan trigliseridanya.



Gambar 5. Kromatogram KLT transesterifikasi TG murni. Line 1: 0 menit; line 2: 15 menit; line 3: 30 menit; line 4: 60 menit dan line 5: 24 jam reaksi.



Gambar 6. Kromatogram KLT esterifikasi FA murni. Line 1: 0 menit; line 2: 15 menit; line 3: 30 menit; line 4: 60 menit dan line 5: 24 jam reaksi.



Gambar 7. Kromatogram KLT transesterifikasi TG murni + 5% H<sub>2</sub>O. Line 1: 0 menit; line 2: 5 menit; line 3: 15 menit; line 4: 30 menit; line 5: 60 menit; line 6: 6 jam; line 7: 24 jam; dan line 8: 48 jam reaksi.

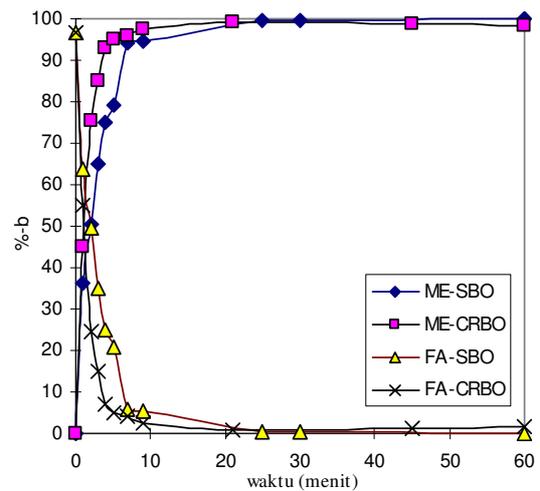
**C. Pengaruh Komposisi dan Jenis Asam Lemak pada Transesterifikasi berkatalis Asam**

Karena kandungan asam lemak minyak mentah dedak padi (Tabel 1) tinggi, maka dilakukan analisis GC untuk mengetahui jenis asam lemak yang dominan. Analisis dilakukan dengan pembandingan minyak kedelai, bahan baku biodiesel di Amerika. Tabel 3 menunjukkan Asam Oleat (C<sub>18:1</sub>) dan Asam Linoleat (C<sub>18:2</sub>) merupakan jenis asam lemak utama dalam CRBO dan SBO (*Soybean Oil*). Jenis asam lemak yang identik dijumpai di kedua jenis minyak tersebut dengan berbagai komposisi berat .

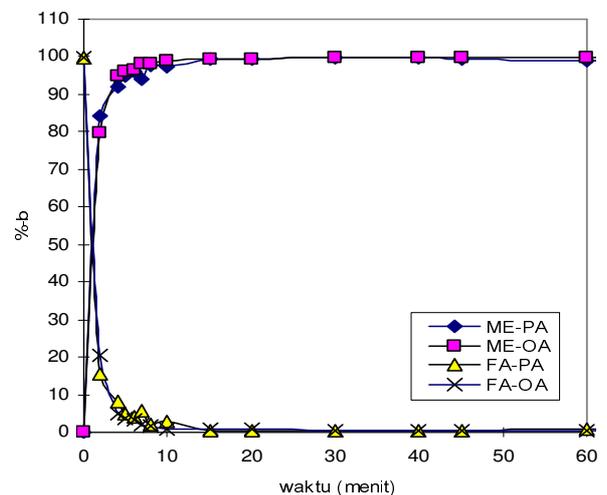
Pengaruh variasi komposisi asam lemak terhadap derajat metanolisis dipelajari dengan melakukan esterifikasi campuran asam lemak murni CRBO dan SBO (Gambar 8).

TABEL 3  
KOMPOSISI ASAM LEMAK MINYAK MENTAH DEDAK PADI DAN MINYAK KEDELAI (HASIL ANALISIS MENGGUNAKAN GC, SP-2330 (30 X 0.25 MM I.D; SUPELCO, BELLEFONTE, PA), SUHU INJEKTOR 250 DAN SUHU DETEKTOR 260°C).

Jenis Asam Lemak	Konsentrasi (%-berat)	
	CRBO	SBO
Asam Miristat C14:0	0,3366	-
Asam Palmitat C16:0	17,2096	4,3401
Asam Stearat C18:0	1,7112	11,3665
Asam Oleat C18:1	45,7510	23,9698
Asam Linoleat C18:2	33,4208	53,8682
Asam Linolenat C18:3	0,3645	-
Asam Arakidat C20:0	1,2063	6,4554



Gambar 8. Metanolisis asam lemak murni dari CRBO dan SBO (1:20 minyak/metanol, 10% HCl, 70°C).



Gambar 9. Esterifikasi As. Palmitat dan As. Oleat (1:20 minyak/metanol, 10% HCl, 70°C).

Gambar 8 menunjukkan esterifikasi asam lemak dari kedua jenis minyak yang berbeda dengan konversi FA-ME serupa. Perbedaan komposisi asam lemak yang ada tidak menyebabkan perbedaan laju reaksi esterifikasi, 99% asam lemak terkonversi menjadi FAME yang berseuaian dengan 20 menit reaksi.

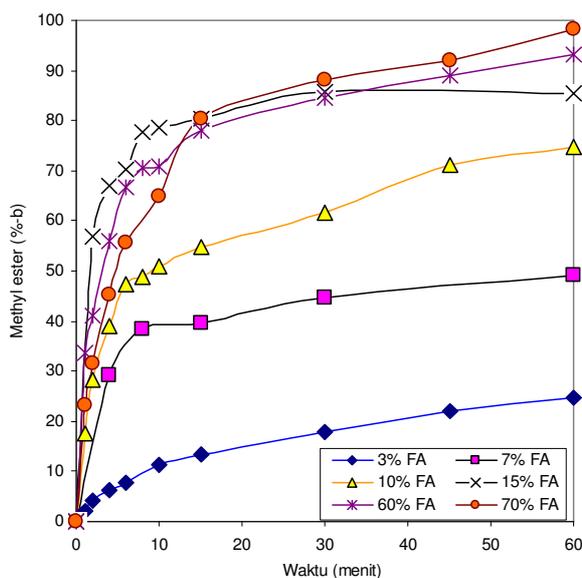
Asam Palmitat dan Asam Oleat adalah jenis asam lemak yang dipilih untuk mempelajari pengaruh panjang rantai karbon dan tingkat kejenuhan asam lemak terha-

dap laju esterifikasi asam lemak dengan metanol. Asam Palmitat ( $C_{16:0}$ ) merupakan asam lemak berantai panjang, jenuh dengan 16 atom karbon tanpa ikatan rangkap. Sedangkan As.Oleat ( $C_{18:1}$ ) merupakan asam lemak berantai panjang, tak jenuh dengan 18 atom karbon dan satu ikatan rangkap. Perbedaan lain dari kedua jenis asam lemak tersebut: As. Palmitat berbentuk *solid* pada suhu ruang sedangkan As.Oleat berbentuk *liquid*.

Dilakukan esterifikasi asam lemak murni (As. Palmitat dan As. Oleat) untuk mengetahui pengaruh panjang rantai karbon dan tingkat kejenuhan asam lemak terhadap laju esterifikasi (Gambar 9).  $\pm 99,1\%$  As.Oleat dan  $\pm 97\%$  As.Palmitat terkonversi menjadi FAME yang bersesuaian dalam 10 menit reaksi. Hasil tersebut menunjukkan bahwa jenis dan kejenuhan asam lemak tidak mempengaruhi laju esterifikasi.

#### D. Pengaruh Kandungan Asam Lemak

Hasil transesterifikasi dengan berbagai substrat murni menunjukkan bahwa laju esterifikasi asam lemak lebih cepat dibandingkan laju transesterifikasi trigliserida. Diduga peningkatan kandungan asam lemak dalam minyak mentah dedak padi akan memperbesar konversi FAME yang terbentuk. Oleh sebab itu dilakukan transesterifikasi minyak mentah dedak padi dengan berbagai kandungan asam lemak untuk mengetahui lebih lanjut pengaruhnya terhadap prosen konversi FAME.



Gambar 10. Konversi ester metil pada transesterifikasi minyak mentah dedak padi (berbagai %FA), 1:20 molar ratio, 5% metanolik HCl, dan  $70^{\circ}\text{C}$ .

Transesterifikasi CRBO 70%FA mencapai prosentase konversi FAME tertinggi sebesar 98,08% untuk satu jam reaksi sedangkan pada minyak ber kandungan 3% FA hanya mencapai 24,57% konversi. Minyak ber kandungan asam lemak cukup tinggi (15%FA, 60%FA dan 70%FA) memiliki perbedaan nilai konversi FAME tidak mencolok dibandingkan konversi FAME pada 3%FA, 7%FA dan 10%FA (Gambar 10).

Menurut referensi [9], asam lemak dan gliserida larut dalam metanol sedangkan trigliserida sedikit larut dalam metanol namun kelarutannya meningkat seiring peningkatan kandungan asam lemak dalam minyak. Peningka-

tan kandungan asam lemak dalam minyak mentah dedak padi akan disertai peningkatan kelarutan trigliserida dalam fase metanol dan peningkatan konversi ester metil. Akibat terkonversinya semua asam lemak, sebagian gliserida dan trigliserida yang terlarut dalam fase metanol menjadi ester metil. Sebagaimana hasil penelitian pada minyak ber kandungan asam lemak tinggi (15% FA, 60% FA, dan 70% FA) mencapai konversi FAME 85-98% untuk satu jam reaksi.

Pada minyak mentah dedak padi ber kandungan asam lemak rendah (3%FA, 7%FA, dan 10% FA) konversi FAME yang dicapai berkisar 25-75% disebabkan hanya komponen yang terlarut dalam fase methanol saja yang akan terkonversi menjadi FAME sedangkan komponen lain seperti: trigliserida hanya sedikit terkonversi. Akibat rendahnya kelarutan komponen tersebut dalam methanol pada minyak ber kandungan asam lemak rendah. Untuk mengetahui profile lengkap mengenai transesterifikasi berkatalis asam minyak mentah dedak padi, selanjutnya dilakukan penelitian pada berbagai minyak dedak padi baik terhadap minyak mentahnya maupun minyak dedak yang telah mengalami proses pemurnian.

#### E. Pengaruh Proses Dewaxing dan Degumming

Minyak mentah dedak padi mengandung 3-4% *waxes* dan 1-2% phospholipid. *Pretreatment* minyak mentah melalui proses *dewaxing* dan *degumming* secara simultan dapat menghilangkan 90% *waxes* dan phospholipidnya.

Kromatogram Gambar 11 menunjukkan minyak dengan dua kali proses *degumming* dan *dewaxes* memiliki kandungan *waxes* jauh lebih kecil dibandingkan minyak mentah dan minyak dengan satu kali proses *dewaxing* dan *degumming*. Dapat kita lihat pada kromatogram, *peak waxes* muncul pada *retention time* yang sama dengan *peak trigliserida* hal tersebut mengindikasikan bahwa *waxes* dan trigliserida memiliki *boiling point* yang sama (Gambar 11). Berikut ini, diteliti pengaruh perlakuan proses tersebut di atas terhadap konversi FAME yang dicapai dibandingkan dengan minyak mentahnya.

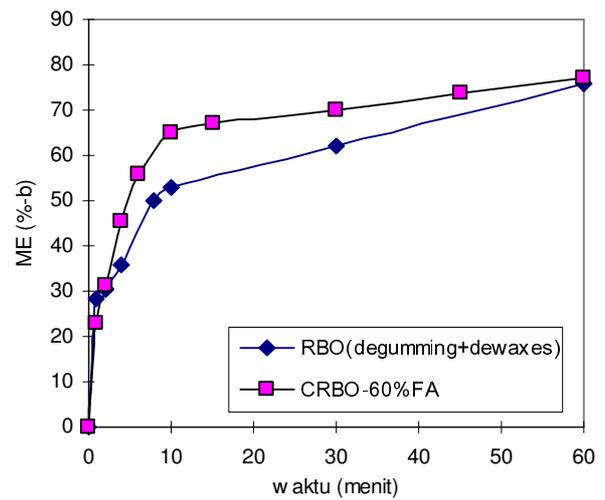
Hasil penelitian menunjukkan bahwa minyak mentah dan minyak dengan proses *degumming* dan *dewaxes* tidak memberikan perbedaan konversi ester yang signifikan (Gambar 12). 76% konversi ester diperoleh pada minyak dengan dua kali proses *degumming* dan *dewaxes* sedangkan 77% konversi untuk minyak mentah.

## V. KESIMPULAN

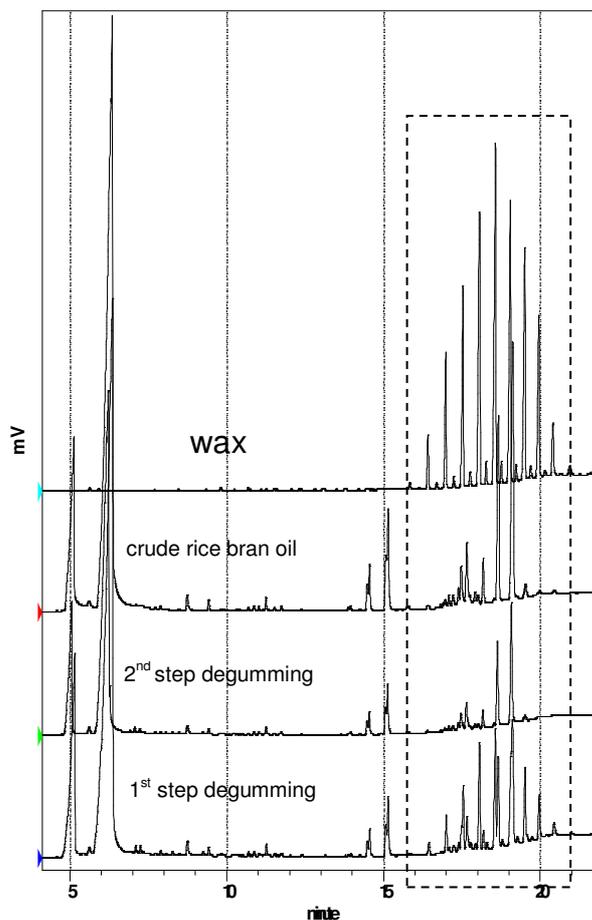
Penelitian ini bertujuan mempelajari pengaruh komponen-komponen minyak mentah dedak padi sebagai substrat murni (TG, FA, asam lemak murni (As.Palmitat dan As.Oleat), dan air) terhadap konversi ester metil dengan metode transesterifikasi *acid-catalyzed*. Hasil penelitian dapat disimpulkan sebagai berikut:

1. Transesterifikasi berkatalis asam sesuai untuk *low grade high fatty acid oils* seperti minyak dedak padi.
2. Laju reaksi asam lemak membentuk FAME lebih cepat dibandingkan laju reaksi trigliserida.
3. Penambahan 5% air tidak meningkatkan laju reaksi transesterifikasi trigliserida.

4. 99% asam lemak terkonversi menjadi FAME dalam 20 menit reaksi sedangkan FAME tidak terbentuk selama 6 jam reaksi pada transesterifikasi trigliserida murni.
5. Jumlah rantai karbon, tingkat kejenuhan, dan struktur kimia asam lemak tidak mempengaruhi laju transesterifikasi demikian halnya dengan sumber asam lemak dan komposisi asam lemak.
6. Minyak berkadungan asam lemak tinggi (15% FA, 60% FA, dan 70% FA) mencapai konversi FAME 85-98% untuk satu jam reaksi sedangkan minyak berkadungan asam lemak rendah (3%FA, 7%FA, dan 10% FA) hanya mencapai 25-75% konversi FAME.
7. 76% konversi ester diperoleh pada minyak dengan dua kali proses *degumming* dan *dewaxes* sedangkan 77% konversi pada minyak mentah untuk satu jam reaksi.



Gambar 12. Transesterifikasi dua jenis minyak dedak padi dengan grade berbeda (1:20 molar ratio minyak /metanol, 70°C)



Gambar 11. Kromatogram berbagai jenis minyak dedak menggunakan HTGC

## VI. DAFTAR PUSTAKA

- [1] Rachmaniah, Orchidea, Yi-Hsu Ju, Shaik Ramjan Vali, and M. Rachimoellah., "A Preliminary Study of The Potential of Rice Bran Oil as Biodiesel", *Proc. International Seminar & Exhibition Ecological Power Generation: Biomass-Coal Utilization & Fuel Beneficiation*, pp. 1-10. 2005.
- [2] Rachmaniah, Orchidea, Yi-Hsu Ju, Shaik Ramjan Vali, Ismojowati Tjondronegoro, and Musfil A.S., "A Study of Acid-Catalyzed Transesterification of Rice Bran Oil as Biodiesel Production", *Proc. Youth Energy Symposium, 19<sup>th</sup> World Energy Congress & Exhibition*. 2004.
- [3] Freedman, B., E.H. Pryde and T.L. Mounts., "Variables Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Vol. 61, pp.1638-1643. 1984
- [4] Fukuda, H., A. Kondo, and H. Noda., "Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils", *J. Biosci. Bioeng.*, Vol. 92, pp. 405-416. 2001.
- [5] Ma, F. and M.A. Hanna., "Biodiesel Production: A Review", *Bioresour. Technol.*, Vol. 70, pp. 1-15. 1999
- [6] Canakci, M., and Gerpen, J. Van., "Biodiesel Production from Oils and Fats with High Free Fatty Acids", *Transactions of the ASAE.*, Vol. 44, pp.1429-1436. 2001.
- [7] Zhang, Y., Dube, M.A., McLean, D.D., Kates, M., "Process design and technological assessment, *Bioresour Technol.*", in *Review paper 2003 Biodiesel production from waste cooking oil: 1.*, Vol. 89, pp.1-16. 2003.
- [8] Kaimal, Thengumpilil Narayana Balogopala, Shaik Ramjan Vali, Bhamidipati Venkata Surya Koppeswara Rao, Pradosh Prasad Chakrabarti, Penumarthy Vijayalakshmi, Vijay Kale, Karna Narayana Prasanna Rani, Ongole Rajamma, Potula Satya Bhaskar, Turaga Chandrasekhara Rao., "Origin Problems Encountered in Rice Bran Oil Processing", *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, Vol 104, pp. 203-211. 2002.
- [9] Khan, Adam Karl., "Research into Biodiesel Kinetics and Catalyst Development", *Master Thesis.*, University of Queensland, Australia. 2002.