



**OPTIMASI EKSTRAKSI *SPENT BLEACHING EARTH* DALAM *RECOVERY*
MINYAK SAWIT**

SKRIPSI

**Diajukan untuk melengkapi sebagian persyaratan menjadi Sarjana Teknik di
Departemen Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Indonesia**

M. ANDHIKA AKBAR

0906604262

DEPARTEMEN TEKNIK KIMIA

FAKULTAS TEKNIK UNIVERSITAS INDONESIA

SEMESTER GENAP 2012



UNIVERSITAS INDONESIA

**OPTIMASI EKSTRAKSI *SPENT BLEACHING EARTH* DALAM *RECOVERY*
MINYAK SAWIT**

SKRIPSI

**Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Sarjana
Teknik**

M. ANDHIKA AKBAR

0906604262

**FAKULTAS TEKNIK
PROGRAM STUDI TEKNIK KIMIA
DEPOK
SEMESTER GENAP 2012**

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

**Skripsi ini adalah hasil karya saya sendiri,
dan semua sumber baik yang dikutip maupun dirujuk
telah saya nyatakan dengan benar.**

Nama : M. ANDHIKA AKBAR

NPM : 0906604262

Tanda Tangan : 

Tanggal : Juli 2012

PERNYATAAN KEASLIAN SKRIPSI

Saya menyatakan dengan sesungguhnya bahwa SKRIPSI dengan judul :

OPTIMASI EKSTRAKSI *SPENT BLEACHING EARTH* DALAM *RECOVERY* MINYAK SAWIT

Dibuat untuk melengkapi sebagian persyaratan menjadi Sarjana Teknik di Departemen Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Indonesia, yang mana bukan merupakan tiruan ataupun duplikasi dari SKRIPSI yang sudah dipublikasikan dan atau pernah dipakai untuk mendapatkan gelar kesarjanaan di lingkungan Universitas Indonesia maupun Perguruan Tinggi atau instansi manapun, kecuali bagian yang sumber informasinya dicantumkan sebagaimana mestinya.

Depok, Juli 2012



M. Andhika Akbar

0906604262

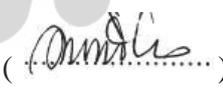
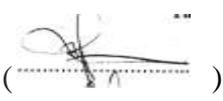
HALAMAN PENGESAHAN

SKRIPSI ini diajukan oleh :

Nama : M. Andhika Akbar
NPM : 0906604262
Program Studi : Teknik Kimia
Judul SKRIPSI : **OPTIMASI EKSTRAKSI SPENT BLEACHING
EARTH DALAM RECOVERY MINYAK SAWIT**

Telah berhasil dipertahankan di hadapan Dewan Penguji dan diterima sebagai bagian persyaratan yang diperlukan untuk memperoleh gelar Sarjana Teknik pada Program Studi Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Indonesia..

DOSEN PEMBIMBING

Dosen Pembimbing : Ir. Rita Arbianti, Msi ()
Penguji : Prof. Dr. Ir. Anondho Wijanarko, M.Eng ()
Penguji : Dr.Ing. Ir. Misri Gozan, M.Tech ()
Penguji : M. Ibadurrohman, ST, MT, MSc.Eng ()

Ditetapkan di : Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Indonesia
Tanggal : Juli 2012

KATA PENGANTAR

Puji dan syukur penulis panjatkan ke hadirat Allah SWT atas karunianya, sehingga penulis dapat menyelesaikan SKRIPSI ini tepat pada waktunya. Berkat rahmat-Nya, penulis dapat menyelesaikan makalah SKRIPSI dengan judul **“OPTIMASI EKSTRAKSI SPENT BLEACHING EARTH DALAM RECOVERY MINYAK SAWIT”** untuk memenuhi tugas SKRIPSI, salah satu syarat untuk mencapai gelar Sarjana Teknik pada Departemen Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Indonesia.

Penulis menyadari bahwa, tanpa bantuan dan bimbingan dari berbagai pihak, dari masa perkuliahan sampai pada penyusunan SKRIPSI ini, sangatlah sulit bagi penulis untuk menyelesaikan SKRIPSI ini. Oleh karena itu, penulis mengucapkan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada:

- (1) Ir. Rita Arbianti, Msi selaku dosen pembimbing yang telah menyediakan waktu, tenaga, dan pikiran untuk mengarahkan saya dalam penyusunan SKRIPSI ini;
- (2) Bambang Heru Sutanto, ST, MT. selaku dosen pembimbing akademik yang telah menyediakan waktu dan membantu permasalahan akademik perkuliahan selama ini;
- (3) Ir. Yuliusman M.Eng selaku kordinator SKRIPSI Teknik Kimia FTUI;
- (4) Para dosen Departemen Teknik Kimia FTUI yang telah memberikan ilmu dan wawasannya;
- (5) Orangtua yang selalu memberi dukungan dan semangat selama mengerjakan SKRIPSI ini dirumah;
- (6) Semua pihak yang telah membantu penyusunan makalah SKRIPSI ini secara langsung maupun tidak langsung;
- (7) Teman-teman seperjuangan Ekstensi Teknik Kimia yang telah bersama-sama mendukung SKRIPSI ini

Penulis menyadari bahwa dalam makalah SKRIPSI ini masih terdapat banyak kekurangan. Oleh karena itu, penulis mengharapkan kritik dan saran yang membangun sehingga dapat menyempurnakan SKRIPSI ini dan melaksanakan

perbaikan di masa yang akan datang. Semoga tulisan ini dapat bermanfaat bagi para pembaca dan bagi dunia pendidikan dan ilmu pengetahuan.

Depok, Juli 2012



M. Andhika Akbar



**HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI
TUGAS AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS**

Sebagai sivitas akademik Universitas Indonesia, saya yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama : M. Andhika akbar
NPM : 0906604262
Program Studi : Teknik Kimia
Fakultas : Teknik
Jenis Karya : Skripsi

demikian pengembangan ilmu pengetahuan, menyetujui untuk memberikan kepada Universitas Indonesia **Hak Bebas Royalti Noneksklusif (Non-exclusive Royalty Free Right)** atas karya ilmiah saya yang berjudul:

Optimasi Ekstraksi *Spent Bleaching Earth* Dalam Recovery Minyak Sawit

beserta perangkat yang ada (jika diperlukan). Dengan Hak Bebas Royalti Noneksklusif ini Universitas Indonesia berhak menyimpan, mengalihmedia/formatkan, mengelola dalam bentuk pangkalan data (database), merawat, dan memublikasikan tugas akhir saya selama tetap mencantumkan nama saya sebagai penulis/pencipta dan sebagai pemilik Hak Cipta.

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya.

Dibuat di : Depok
Pada tanggal : Juli 2010
Yang menyatakan



(M. Andhika Akbar)

ABSTRAK

Nama : M. Andhika Akbar
Program studi : Teknik Kimia
Judul : **Optimasi Ekstraksi *Spent Bleaching Earth* Dalam *Recovery* Minyak Sawit**

Pada proses pemucatan CPO(*crude palm oil*) menggunakan *bleaching earth* dilakukan dengan kadar 0,5% hingga 2% dari massa CPO. Pada tahun 2010 diperlukan *bleaching earth* sebesar 124.000 ton/tahun. Pada penelitian kali ini *spent bleaching earth* akan di ekstraksi menggunakan variasi waktu, dan perbandingan volume pelarut terhadap berat sampel, dan juga variasi pelarut (*acetone, petroleum eter, N-hexane and petroleum benzene*). Hasil optimasi menggunakan pelarut *acetone* dengan waktu 24 jam dan perbandingan pelarut 4:1 ml/mg *spent bleaching earth* didapat POE (*percentage of oil extraction*) 82,95% dan FFA (*free fatty acids*) 16%. Hasil terbaik di produksi menjadi biodiesel dengan reaksi esterifikasi-transesterifikasi menggunakan katalis asam H_2SO_4 1% dan basa KOH 0,25%. Hasil yield metil ester sebesar 87% selanjutnya dianalisa dengan GC-MS.

Kata kunci: *spent bleaching earth*, biodiesel, ekstraksi

ABSTRACT

Name : M. Andhika Akbar
Study Program : Teknik Kimia
Title : Optimisation Of Extraction Spent Bleaching Earth To
Recovery Residual Crude Palm Oil

In the bleaching process CPO (*crude palm oil*) using bleaching earth are conducted between 0.5% to 2% of the mass of CPO. In 2010, bleaching earth used are 124.000 tonnes/year.. This work was study spent bleaching earth extraction using solvent extraction with a variation time, solvent to clay ratio, and the variation of solvent itself (*acetone*, *petroleum eter*, *N-hexane* and *petroleum benzene*). The best optimization results using *acetone* solvent with the 24 hours times of extraction and the solvent ratio to spent bleaching earth 4:1 ml/mg, the result is POE (percentage of oil extraction) 82,95% and FFA (free fatty acids) 16%. This residual oil converted to biodiesel by esterification-transesterification reactions, using a acid catalyst H_2SO_4 and base catalyst KOH 0,25% of residual oil. The results obtained with a yield of 87% metil ester and then analyzed using GC-MS.

Keywords:

Extraction, spent bleaching earth, biodiesel

DAFTAR ISI

| | |
|--|------|
| HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS | iii |
| PERNYATAAN KEASLIAN SKRIPSI | iv |
| HALAMAN PENGESAHAN..... | v |
| KATA PENGHANTAR | vi |
| LEMBAR PERSETUJUAN PUBLIKASI ILMIAH..... | viii |
| ABSTRAK | ix |
| ABSTRACT..... | x |
| DAFTAR ISI..... | xi |
| DAFTAR GAMBAR..... | xiii |
| DAFTAR TABEL..... | xiv |
| DAFTAR LAMPIRAN | xv |
| DAFTAR NOTASI..... | xvi |
| BAB I PENDAHULUAN | 1 |
| 1.1 Latar Belakang | 1 |
| 1.2 Rumusan Masalah | 2 |
| 1.3 Batasan Masalah..... | 3 |
| 1.4 Tujuan Penelitian | 3 |
| 1.5 Sistematika Penulisan..... | 3 |
| BAB II TINJAUAN PUSTAKA..... | 5 |
| 2.1 <i>Crude Palm Oil</i> (CPO)..... | 5 |
| 2.2 Minyak Goreng | 6 |
| 2.3 Karotene | 13 |
| 2.4 Ekstraksi | 14 |
| 2.5 Bleaching Earth | 22 |
| 2.6 Biodiesel | 24 |
| 2.7 <i>Design expert V 8.0</i> | 32 |
| 2.8 Penelitian Sebelumnya | 33 |
| BAB III METODELOGI PENELITIAN | 36 |
| 3.1 Diagram Alir Penelitian | 37 |

| | |
|--|------|
| 3.2 Studi Literatur | 38 |
| 3.3 Alat Dan Bahan Penelitian | 38 |
| 3.4 Variabel Penelitian | 39 |
| 3.5 Prosedur Penelitian..... | 39 |
| | |
| 4. HASIL DAN PEMBAHASAN | ..48 |
| | |
| 4.1 Analisis Prosedur Penelitian | 48 |
| 4.2 Hasil dan Analisis | 53 |
| | |
| 5. KESIMPULAN | 70 |
| | |
| DAFTAR PUSTAKA | 71 |
| | |
| LAMPIRAN..... | 75 |
| Lampiran 1 | 76 |
| Lampiran 2 | 78 |
| Lampiran 3..... | 82 |
| Lampiran 4..... | 87 |
| Lampiran 5 | 91 |
| Lampiran 6..... | 93 |

DAFTAR GAMBAR

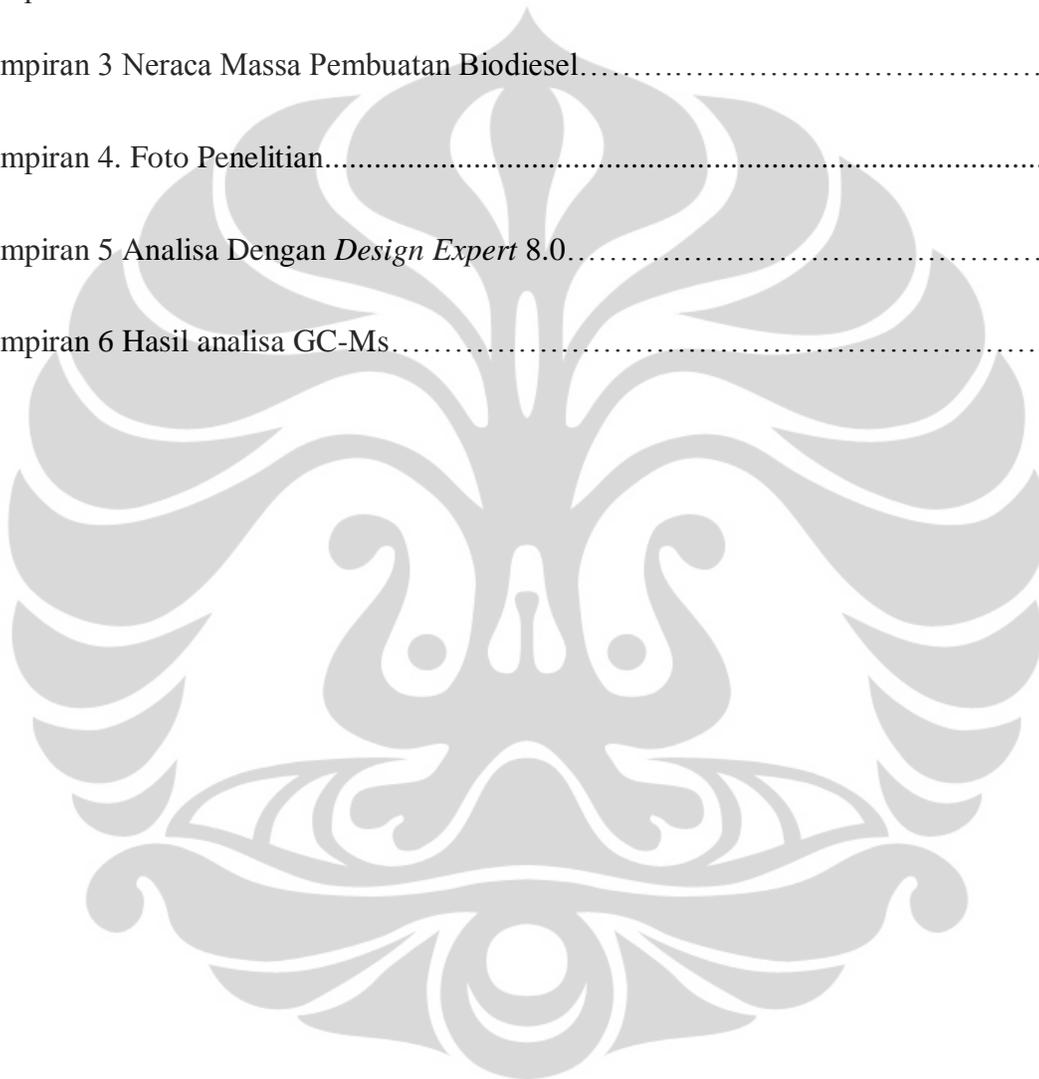
| | |
|---|----|
| Gambar 2.1 Reaksi Pembentukan Trigliserida | 7 |
| Gambar 2.2 Struktur Asam Lemak | 7 |
| Gambar 2.3 Struktur Karoten | 14 |
| Gambar 2.4 Ekstraksi Dengan Metode Maserasi | 21 |
| Gambar 2.5 Struktur Bentonit..... | 22 |
| Gambar 2.6 Reaksi Esterifikasi Asam Lemak Bebas Menjadi Metil Ester Dengan Katalis Asam | 25 |
| Gambar 2.7 Reaksi Transesterifikasi Trigliserida Menjadi Metil Ester Dengan Katalis | 26 |
| Gambar 2.8 Tiga Reaksi Utama Reaksi Transesterifikasi | 26 |
| Gambar 2.9 Pembentukan Spesi Aktif Reaksi Transesterifikasi Dari Katalis Basa. | 30 |
| Gambar 2.10 <i>State Of The Art</i> Dari Jurnal Internasional..... | 34 |
| Gambar 2.11 <i>State Of The Art</i> Penelitian Di Indonesia | 35 |
| Gambar 3.1 Diagram Alir Penelitian | 37 |
| Gambar 3.2 Tahap Esterifikasi | 46 |
| Gambar 3.3 Tahap Trans-Esterifikasi | 46 |
| Gambar 4.1 POE Dihasilkan Menggunakan Dengan Variasi Waktu Ekstraksi..... | 54 |
| Gambar 4.2 FFA Ekstaksi Dihasilkan Dengan Variasi Waktu Ekstraksi | 55 |
| Gambar 4.3 POE Dihasilkan Menggunakan Dengan Variasi Perbandingan Pelarut | 56 |
| Gambar 4.4 FFA Ekstraksi Dihasilkan Dengan Variasi Perbandingan Pelarut..... | 57 |
| Gambar 4.5 POE Dihasilkan Menggunakan Dengan Variasi Pelarut | 58 |
| Gambar 4.6 FFA Ekstaksi Dihasilkan Dengan Variasi Pelarut..... | 59 |
| Gambar 4.7 Skema Saponifikasi | 66 |

DAFTAR TABEL

| | |
|--|----|
| Tabel 2.1 Komposisi Triglicerida Dalam Minyak Kelapa Sawit | 8 |
| Tabel 2.2 Komposisi Asam Lemak Minyak Kelapa Sawit | 8 |
| Tabel 2.3 Syarat Mutu Minyak Goreng Menurut (SNI 01-3741-2002) | 11 |
| Tabel 2.4 Standar Mutu Minyak Goreng Berdasarkan (SNI 3741-1995) | 12 |
| Tabel 2.5 Spesifikasi Bentonit | 23 |
| Tabel 4.1 Analisa Awal <i>Spent Bleaching Earth</i> | 50 |
| Tabel 4.2 Input <i>Design Expert</i> | 60 |
| Table 4.3 Respone ANOVA | 62 |
| Tabel 4.4 Formulasi hasil Optimasi dengan <i>Design Expert</i> | 63 |
| Table 4.5 Hasil Reaksi Esterifikasi | 65 |
| Table 4.6 Hasil Reaksi trans-esterifikasi | 65 |
| Table 4.7 Analisa GC-Ms dengan menggunakan KOH 0,25 gram | 67 |
| Table 4.8 Analisa GC-Ms dengan menggunakan KOH 0,125 gram..... | 68 |

DAFTAR LAMPIRAN

| | |
|--|----|
| Lampiran 1 Analisa Awal <i>Spent Bleaching Earth</i> | 76 |
| Lampiran 2 Hasil Ekstraksi..... | 78 |
| Lampiran 3 Neraca Massa Pembuatan Biodiesel..... | 82 |
| Lampiran 4. Foto Penelitian..... | 87 |
| Lampiran 5 Analisa Dengan <i>Design Expert 8.0</i> | 91 |
| Lampiran 6 Hasil analisa GC- <i>Ms</i> | 93 |



DAFTAR NOTASI

| | |
|-----|-----------------------------------|
| SBE | = <i>Spent Bleaching Earth</i> |
| POE | = <i>Percentage of extraction</i> |
| FFA | = <i>Free fattc acid</i> |



BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Dalam mempersiapkan diri menghadapi desakan era globalisasi, Indonesia sebagai Negara berkembang mempersiapkan diri dengan meningkatkan sektor-sektor di berbagai bidang yang dapat mendukung peningkatan perekonomiannya. Sektor perkebunan adalah salah satu yang menjadi favorit karena didasarkan pada iklim Indonesia yaitu iklim tropis. Salah satu tanaman yang dapat tumbuh dengan baik pada iklim tropis adalah tanaman kelapa sawit (*Elaeis guinensis*). Kelapa sawit merupakan salah satu dari beberapa tanaman golongan *palm* yang dapat menghasilkan minyak.

Berdasarkan data Direktorat Jenderal Perkebunan (2009), luas budidaya tanaman kelapa sawit pada tahun 2010 meningkat menjadi 7.824.623 hektar. Produksi CPO di Indonesia juga semakin meningkat pada tahun 2010 mencapai 19.844.901 ton. Sebanyak 31,20% digunakan untuk produksi minyak goreng dan turunannya serta 10,4% sisanya dimanfaatkan pada industri oleokimia dan sabun (Kusumaningtyas, 2011).

Sementara itu, dilain hal, mengingat kemampuan produksi minyak diesel nasional yang terus berkurang, dari 580 juta barel pada tahun 1999 menjadi 360 juta barel per tahun pada tahun 2003, diiringi dengan meningkatnya konsumsi minyak nasional, maka pemanfaatan energi alternatif dari sumber yang terbarukan merupakan kebutuhan yang mendesak. Salah satu potensi sumber daya terbarukan adalah pemanfaatan minyak nabati sebagai energi pengganti minyak diesel terutama yang berasal dari tanaman kelapa sawit.

Namun, jika dilihat dari pertimbangan lain penggunaan minyak nabati kelapa sawit sebagai bahan bakar tidak dapat diterima. Hal ini dikarenakan manfaat yang lebih besar sebagai produk lain dan tanggapan yang kurang baik terhadap konsep “*food for fuel*” dimana membuat bahan bakar dari makanan. Karena hal tersebut maka penggunaan minyak nabati dari limbah industri minyak nabati menjadi alternatifnya (Zahrani, 2000).

Salah satu proses yang paling banyak menghasilkan limbah adalah proses *bleaching*. Pada proses pemucatan/*bleaching* CPO menggunakan *bleaching earth*/bentonit dilakukan dengan kadar antara 0,5% hingga 2% dari massa CPO. Dengan adanya bentonit ini dapat menyebabkan warna dari CPO tersebut menjadi lebih terang ini di karenakan bentonit menyerap sebagian dari karotenoid yang terkandung dari CPO dan juga minyak. Apabila pada tahun 2010 CPO yang dimanfaatkan menjadi minyak goreng sebesar 6,2 juta ton, maka dalam proses pemurnian CPO diperlukan *bleaching earth* sebesar 124.000 ton per tahun (Kusumaningtyas, 2011). Bentonit juga menyerap sebagian dari CPO selama proses *bleaching* CPO sehingga bentonit tersebut tidak dapat langsung dibuang ke alam bebas karena masih mengikat minyak CPO. Hal tersebut yang mendasari berbagai penelitian untuk merecovery minyak dari spent *bleaching earth*.

Banyak penelitian yang telah dilakukan untuk merecovery minyak yang terkandung dalam SBE. Penelitian tersebut dikembangkan untuk mengekstrak minyak dan bahan bahan lain dari SBE untuk berbagai macam tujuan seperti pembuatan biodisel (Lim, 2010), proses *recycle* pada pabrik minyak goreng (Chanrai, 2002), pembuatan bahan bakar briket (Suhartini, 2009), dan ekstraksi β - karoten (Khoo, 1972).

Oleh karena itu, dalam penelitian kali ini SBE mengalami proses lebih lanjut yaitu pemisahan dengan ekstraksi. Setelah dipisahkan dengan minyak yang masih terikat dapat dilihat seberapa banyak kandungan minyak selanjutnya dari hasil terbaik yang didapat akan digunakan sebagai alternative pengganti bahan bakar diesel.

1.2 Rumusan Masalah

Rumusan masalah pada penelitian ini adalah :

- Bagaimana mendapatkan jumlah yield minyak yang terbesar dari hasil variasi waktu, perbandingan pelarut dengan sampel dan jenis pelarut ekstraksi yang digunakan?
- Bagaimana pengaruh kondisi operasi variasi waktu, perbandingan pelarut dengan sampel dan jenis pelarut ekstraksi dari minyak yang dihasilkan?
- Bagaimana potensi hasil ekstraksi tersebut dapat dijadikan biodiesel?

1.3 Tujuan Penelitian

1. Mengekstrak minyak dari *spent bleaching earth*
2. Menganalisa kualitas minyak yang terdapat dalam minyak hasil ekstrak
3. Mengamati pengaruh variasi waktu ekstraksi, perbandingan pelarut dengan sampel dan jenis pelarut ekstraksi ekstraksi yang di dapat dari minyak hasil *recovery*
4. Membuat biodiesel dari minyak yang dihasilkan dari proses *recovery* menggunakan metode ekstraksi

1.4 Batasan Masalah

1. Penelitian akan dilakukan di Laboratorium Bioproses Departemen Teknik Kimia
2. Variasi operasi yang akan dibandingkan adalah:
 - a. Berat dan yield minyak yang dihasilkan dari proses ekstraksi
 - b. Variasi waktu ekstraksi
 - c. Variasi pelarut dalam proses ekstraksi
 - d. Variasi KOH dalam esterifikasi dan transesterifikasi

1.5 Sitematika Penulisan

Sistematika yang akan digunakan pada penulisan makalah SKRIPSI kali ini adalah sebagai berikut:

BAB I PENDAHULUAN

Bab ini berisi mengenai penjelasan latar belakang diadakannya penelitian, rumusan masalah yang dibahas, tujuan penelitian yang ingin dicapai, batasan masalah dari penelitian yang akan dilakukan serta penjelasan mengenai sistematika penulisan makalah skripsi.

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

Berisi dasar teori penelitian yang akan digunakan untuk menjelaskan masalah.

BAB III METODELOGI PENELITIAN

Berisi tentang metode yang digunakan dalam penelitian ini.

BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN

Bab ini berisi tentang hasil penelitian yang didapatkan beserta perhitungan dan analisa.

BAB 5 KESIMPULAN

Bab ini berisi kesimpulan tentang penelitian ini.



BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

Pada bab ini dijelaskan mengenai beberapa topik yang mendasari penelitian yang akan dilakukan. Beberapa informasi yang akan dibahas adalah CPO, minyak goreng, karoten, ekstraksi, bentonit, dan biodiesel,

2..1 *Crude Palm Oil (CPO)* (Hudaya, 2010)

Minyak sawit tersusun dari unsur-unsur C, H, dan O. Minyak sawit ini terdiri dari fraksi padat dan fraksi cair dengan perbandingan yang seimbang. Penyusun fraksi padat terdiri dari asam lemak jenuh antara lain asam miristat (1%), asam palmitat (45%), dan asam stearat. Sedangkan fraksi cair terdiri dari asam lemak tidak jenuh yang terdiri dari asam oleat (39%) dan asam linoleat (11%). Komposisi tersebut ternyata agak berbeda jika dibandingkan dengan minyak nabati inti sawit dan minyak kelapa.

Kandungan minor dalam minyak sawit berjumlah kurang lebih 1%, antara lain terdiri dari karoten, tokoferol, sterol, alkohol, triterpen, fosfolida. Dua unsur yang pertama di sebut, yaitu karoten dan tokoferol mempunyai nilai lebih dibandingkan unsur yang lain karena kedua unsur itu diketahui meningkatkan kemantapan minyak terhadap oksidasi. Dengan kata lain, keberadaan kedua unsur itu dalam suatu jenis minyak menyebabkan minyak relatif tidak mudah tengik. Selain itu karoten mempunyai potensi untuk dikembangkan sebagai bahan obat anti kanker. Sedangkan tokoferol dimanfaatkan sebagai sumber vitamin E. Minyak sawit yang digunakan sebagai produk pangan biasanya dihasilkan dari minyak sawit maupun minyak inti sawit melalui proses fraksinasi, rafinasi, dan hidrogenasi. Dewasa ini, produksi CPO Indonesia sebagian besar difraksinasi sehingga dihasilkan fraksi olein cair dan fraksi stearin padat. Dari nilai gizinya, penggunaan minyak sawit sebagai minyak goreng sangat menguntungkan. Adanya karoten dan tokoferol yang terkandung di dalamnya menyebabkan minyak sawit ini perlu dikembangkan sebagai sumber vitamin. Selain itu, minyak sawit dapat dikatakan sebagai minyak goreng non-kolesterol (kadar kolesterol nya rendah).

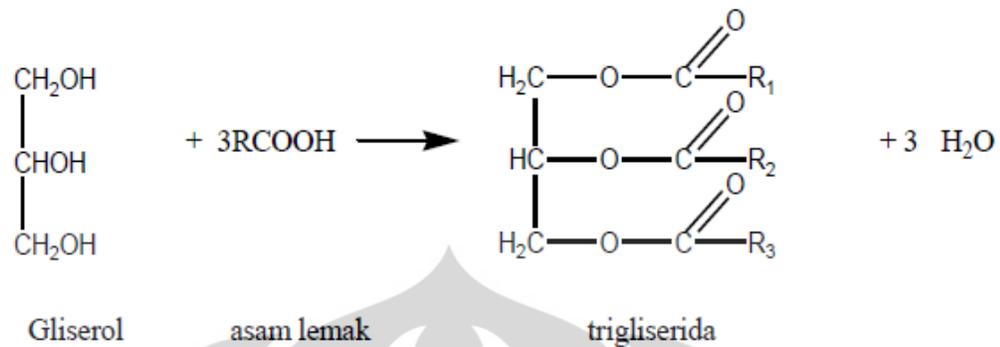
2..2 Minyak Goreng (Istighfaro, 2010)

Minyak adalah lemak yang berasal dari tumbuhan yang berupa zat cair dan mengandung asam lemak tak jenuh. Minyak dapat bersumber dari tanaman, misalnya minyak zaitun, minyak jagung, minyak kelapa, dan minyak bunga matahari. Minyak dapat juga bersumber dari hewan, misalnya minyak ikan sardin, minyak ikan paus dan lain-lain. Minyak goreng adalah minyak nabati yang telah dimurnikan dan dapat digunakan sebagai bahan pangan. Minyak goreng nabati biasa diproduksi dari kelapa sawit, kelapa atau jagung.

Minyak kelapa sawit diperoleh dari pengolahan buah kelapa sawit (*Elaeis guineensis jack*). Buah kelapa sawit terdiri dari serabut buah (*pericarp*) dan inti (*kernel*). Serabut buah kelapa sawit terdiri dari tiga lapis yaitu lapisan luar atau kulit buah yang disebut *pericarp*. Lapisan sebelah dalam disebut *mesocarp* atau pulp dan lapisan paling dalam disebut *endocarp*. Inti kelapa sawit terdiri dari lapisan kulit biji (*testa*), endosperm dan embrio. *Mesocarp* mengandung kadar minyak rata-rata sebanyak 56%, inti (*kernel*) mengandung minyak sebesar 44%, dan *endocarp* tidak mengandung minyak.

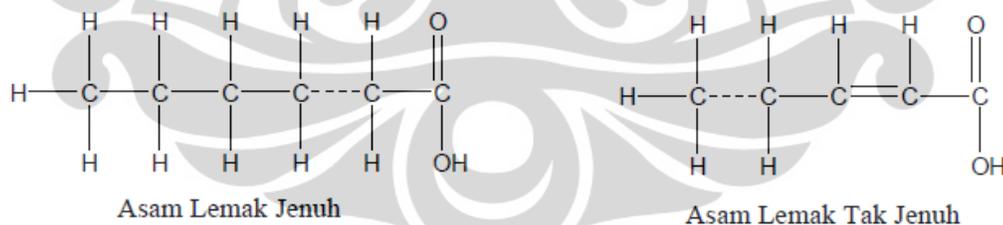
Minyak sawit memiliki berbagai keunggulan dibandingkan dengan minyak nabati lainnya. Dari segi ekonomi minyak sawit merupakan minyak nabati yang paling murah karena produktivitas sawit sangat tinggi. Minyak sawit juga mengandung betakaroten dan tokoferol sehingga dilihat dari segi gizi mempunyai keunggulan. Minyak kelapa sawit seperti umumnya minyak nabati lainnya merupakan senyawa yang tidak larut dalam air, sedangkan komponen penyusunnya yang utama adalah trigliserida dan nontrigliserida.

Minyak kelapa sawit terdiri atas trigliserida sebagaimana lemak dan minyak lainnya. minyak kelapa sawit merupakan ester dari gliserol dengan tiga molekul asam lemak menurut reaksi sebagai berikut :



Gambar 2.1 Reaksi Pembentukan Trigliserida (Hudaya, 2010)

Bila $R_1 = R_2 = R_3$ atau ketiga asam lemak penyusunnya sama maka trigliserida ini disebut trigliserida sederhana, dan apabila salah satu atau lebih asam lemak penyusunnya tidak sama maka disebut trigliserida campuran. Asam lemak merupakan rantai hidrokarbon; yang setiap atom karbonnya mengikat satu atau dua atom hidrogen, kecuali atom karbon terminal mengikat tiga atom hidrogen, sedangkan atom karbon terminal lainnya mengikat gugus karboksil. Asam lemak yang pada rantai hidrokarbonnya terdapat ikatan rangkap disebut asam lemak tidak jenuh, dan apabila tidak terdapat ikatan rangkap pada rantai hidrokarbonnya karbonnya disebut dengan asam lemak jenuh. Secara umum struktur asam lemak dapat digambarkan sebagai berikut :



Gambar 2.2 Struktur Asam Lemak (Istighfaro, 2010)

Semakin jenuh molekul asam lemak dalam molekul trigliserida, semakin tinggi titik beku atau titik cair minyak tersebut . Pada suhu kamar biasanya berada pada fase padat, sebaliknya semakin tidak jenuh asam lemak dalam molekul trigliserida maka makin rendah titik beku atau titik cair minyak tersebut sehingga pada suhu kamar berada

pada fase cair. Minyak kelapa sawit adalah lemak semi padat yang mempunyai komposisi yang tetap (Istighfaro, 2010).

Berikut ini adalah tabel dari komposisi trigliserida dan tabel komposisi asam lemak dari minyak kelapa sawit.

Tabel 2.1 Komposisi Trigliserida Dalam Minyak Kelapa Sawit (Istighfaro., 2010)

| Trigliserida | Jumlah (%) |
|-------------------------------|-------------------|
| Tripalmitin | 3 – 5 |
| Dipalmito – Stearine | 1 – 3 |
| Oleo – Miristopalmitin | 0 – 5 |
| Oleo – Dipalmitin | 21 – 43 |
| Oleo- Palmitostearine | 10 – 11 |
| Palmito – Diolein | 32 – 48 |
| Stearo – Diolein | 0 – 6 |
| Linoleo – Diolein | 3 – 12 |

Tabel 2.2 Komposisi Asam Lemak Minyak Kelapa Sawit (Istighfaro., 2010)

| Asam Lemak | Jumlah (%) |
|----------------------|-------------------|
| Asam Kaprilat | - |
| Asam kaproat | - |
| Asam Miristat | 1,1 – 2,5 |
| Asam Palmitat | 40 – 46 |
| Asam Stearat | 3,6 – 4,7 |
| Asam Oleat | 30 – 45 |
| Asam Laurat | - |
| Asam Linoleat | 7 – 11 |

Minyak juga mengandung sejumlah kecil komponen nontrigliserida, yaitu lipid kompleks (lesithin, cephalin, fosfatida, dan glikolipid); sterol, berada dalam keadaan

bebas atau terikat dengan asam lemak bebas; asam lemak bebas; lilin; pigmen yang larut dalam lemak; dan hidrokarbon. Komponen tersebut yang mempengaruhi warna dan flavor minyak serta berperan dalam proses terjadinya ketengikan.

Minyak sawit memiliki karakteristik asam lemak utama penyusunnya terdiri atas 35 - 40% asam palmitat, 38 - 40% oleat dan 6 - 10% asam linoleat serta kandungan mikronutrientnya seperti karotenoid, tokoferol, tokotrienol dan fitosterol. Selain itu keunggulan minyak sawit sebagai minyak makan adalah tidak perlu dilakukan parsial hidrogenasi untuk pembuatan margarin dan minyak goreng (*deep frying fat*), *trans-fatty acid* rendah, dan harganya murah.

Klaim produk minyak sawit sebagai produk sehat telah banyak dilakukan penelitian mendasar, sehingga klaim unggulannya mempunyai dasar yang kuat. Meskipun minyak sawit mengandung *mono-unsaturated fatty acid* (Omega 9) cukup tinggi, kandungan asam lemak jenuhnya (palmitat) juga tinggi yaitu 40%. Asam palmitat yang ada dalam minyak sawit mempunyai nilai positif karena dapat menurunkan kolesterol LDL (*low density lipoprotein*) (Istighfaro, 2010).

Beberapa hal yang mempengaruhi sifat-sifat minyak adalah asam lemak penyusunnya, yaitu asam lemak jenuh (*saturated fatty acid/SFA*) dan asam lemak tak jenuh (*unsaturated fatty acid/UFA*), yang terdiri atas *mono-unsaturated fatty acid* (MUFA) dan *polyunsaturated fatty acid* (PUFA) atau *high unsaturated fatty acid*. Para ahli biokimia dan ahli gizi lebih mengenalnya dengan sebutan asam lemak tak jenuh Omega 3, Omega 6 dan Omega 9 (Istighfaro, 2010)..

Asam lemak bebas (FFA) dalam minyak nabati dihasilkan dari pemecahan ikatan ester trigliserida. Asam lemak bebas secara umum dihilangkan selama proses penjernihan. Adsorpsi Asam lemak bebas ditentukan oleh beberapa faktor seperti kadar air dalam minyak, kadar sabun, temperatur dan lamanya waktu kontak dengan adsorben .

Asam lemak bebas terbentuk karena proses oksidasi, dan hidrolisa enzim selama pengolahan dan penyimpanan. Ketika minyak digunakan untuk menggoreng terjadi peristiwa oksidasi dan hidrolisis yang memecah molekul minyak menjadi asam-asam lemak bebas dan gliserol. Proses ini bertambah besar dengan pemanasan yang tinggi dan waktu yang lama selama penggorengan makanan. Dalam bahan pangan, asam lemak

dengan kadar 0,2 persen dari berat lemak akan mengakibatkan *flavor* yang tidak diinginkan dan kadang-kadang dapat meracuni tubuh. Minyak dengan kadar asam lemak bebas yang lebih besar dari 1%, jika dicicipi akan terasa membentuk *filem* pada permukaan lidah dan tidak berbau tengik, namun intensitasnya tidak bertambah dengan bertambahnya jumlah asam lemak bebas. Asam lemak bebas walaupun berada dalam jumlah kecil mengakibatkan rasa tidak lezat, menyebabkan karat dan warna gelap jika dipanaskan dalam wajan besi. Angka peroksida adalah nilai terpenting untuk menentukan derajat kerusakan pada minyak atau lemak. Asam lemak tidak jenuh dapat mengikat oksigen pada ikatan rangkapnya sehingga membentuk peroksida. Peroksida yaitu 23 produk awal dari reaksi oksidasi yang bersifat labil, reaksi ini dapat berlangsung bila terjadi kontak antara oksigen dengan minyak

Minyak goreng yang baik mempunyai sifat tahan panas, stabil pada cahaya matahari, tidak merusak *flavor* hasil gorengan, sedikit gum, menghasilkan produk dengan tekstur dan rasa yang bagus. Standar mutu minyak goreng di Indonesia diatur dalam SNI 01-3741-2002 yang dapat dilihat pada tabel 2.3 berikut :

Tabel 2.3 Syarat Mutu Minyak Goreng Menurut (SNI 01-3741-2002)

| No. | Kriteria uji | Satuan | Persyaratan | |
|-----|--------------------|-------------|-----------------------------------|---------------|
| | | | Mutu I | Mutu II |
| 1 | Keadaan | | | |
| | • Bau | | Normal | Normal |
| | • Rasa | | Normal | Normal |
| | • Warna | | Putih, kuning pucat sampai kuning | |
| 2 | Kadar air | % b/b | maks 0,1 | maks 0,3 |
| 3 | Bilangan asam | mg KOH/g | maks 0,6 | maks 2 |
| 4 | Asam linolenat | (C18:3) % | maks 2 | maks 2 |
| 5 | Cemaran logam | | | |
| | • Timbal (Pb) | mg/kg | maks 0,1 | maks 0,1 |
| | • Timah (Sn) | mg/kg | maks 40,0/250 | maks 40,0/250 |
| | • Raksa (Hg) | mg/kg | maks 0,05 | maks 0,05 |
| | • Tembaga (Cu) | mg/kg | maks 0,1 | maks 0,1 |
| 6 | Cemaran arsen (As) | mg/kg | maks 0,1 | maks 0,1 |
| 7 | Minyak pelikan ** | | Negative | Negative |

Tabel 2.4 Standar mutu minyak goreng berdasarkan SNI 3741-1995

| No | Kriteria Uji | Persyaratan |
|----|---------------------------|----------------|
| 1 | Bau | Normal |
| 2 | Rasa | Normal |
| 3 | Warna | Muda jernih |
| 4 | Cita rasa | Hambar |
| 5 | Kadar air | Max 0,3 % |
| 6 | Berat jenis | 0,900 g/L |
| 7 | Asam lemak bebas | Max 0,3 % |
| 8 | Bilangan peroksida | Max 2 meq/Kg |
| 9 | Bilangan iodium | 45-46 |
| 10 | Bilangan penyabunan | 196-206 |
| 11 | Titik asap | Min 200oC |
| 12 | Indeks bias | 1,448-1,450 |
| 13 | Cemaran logam antara lain | |
| | ❖ Besi | Max 0,5 mg/Kg |
| | ❖ Timbal | Max 0,1 mg/Kg |
| | ❖ Tembaga | Max 40 mg/Kg |
| | ❖ Seng | Max 0,05 mg/Kg |
| | ❖ Raksa | Max 0,1 mg/Kg |
| | ❖ Timah | Max 0,1 mg/Kg |
| | ❖ Arsen | Max 0,1 mg/Kg |

2..3 Karotene (Istighfaro, 2010)

Minyak sawit sebagai bahan dalam industri farmasi, terutama dikaitkan dengan kandungan karoten dan tokoferol. Karoten, atau dikenal juga sebagai pigmen warna jingga, menyebabkan warna minyak sawit menjadi kuning jingga. Warna minyak sawit yang demikian ini kurang di sukai konsumen, sehingga dalam proses nya, karoten ini biasa nya di buang. Padahal sebenarnya karoten menyimpan potensi yang cukup berharga karena para peneliti berhasil membuktikan bahan tersebut dapat dimanfaatkan sebagai obat kanker paru-paru dan payudara. Kandungan karoten dalam minyak sawit mencapai 0,25-1,26 ppm. Sedangkan kandungan karoten dalam CPO berkisar antara 500-700 ppm, yang terdiri dari 36% α karoten dan 54% β karoten. Selain obat anti kanker, karoten juga merupakan sumber provitamin A yang cukup potensial. Karoten yang terdiri dari α karoten dan β karoten ini, tersimpan di dalam daging buah kelapa sawit (Istighfaro, 2010).

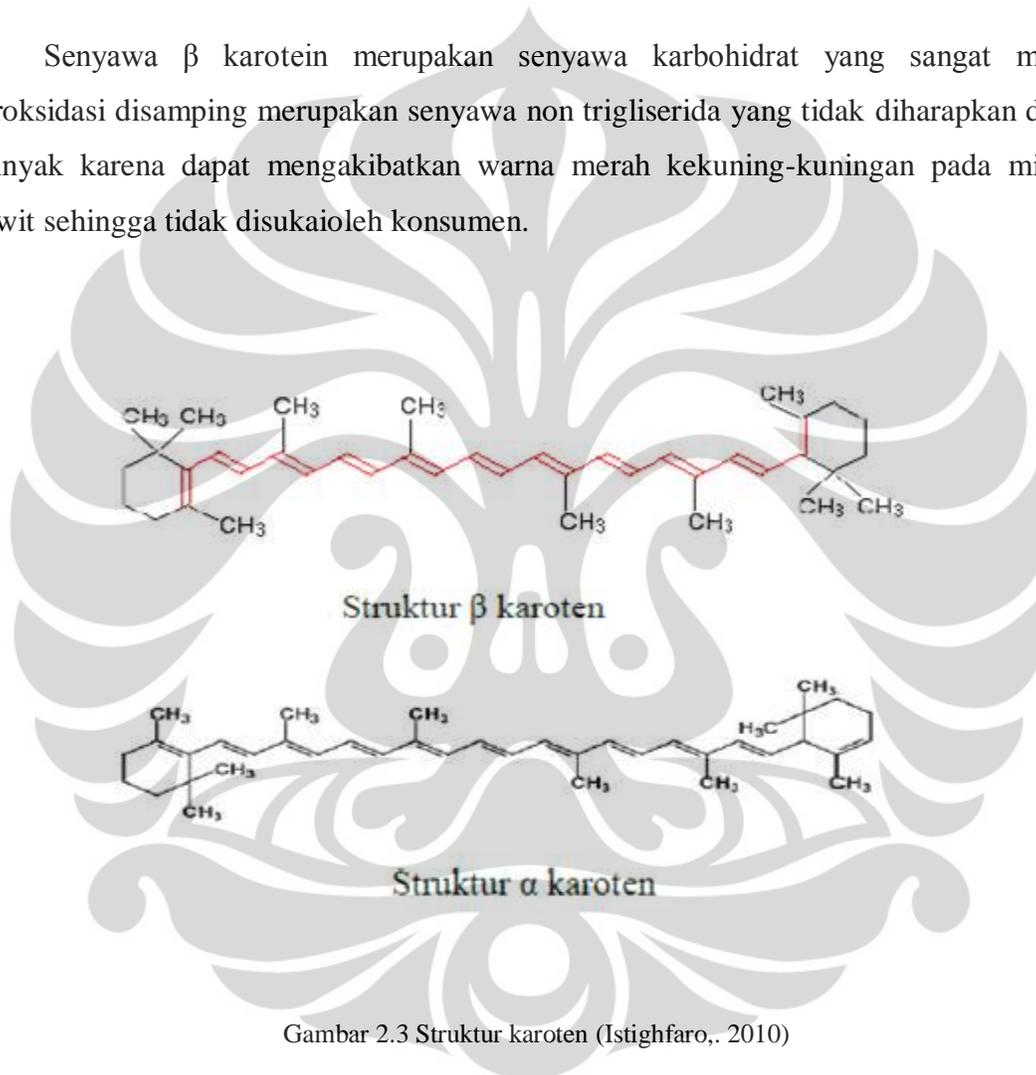
Pigmen berwarna merah jingga disebabkan oleh karotenoid yang bersifat larut dalam minyak. Karotenoid merupakan persenyawaan hidrokarbon tidak jenuh dan jika minyak dihidrogenasi maka karoten itu juga akan ikut terhidrogenasi, sehingga intensitas warna jingga dalam minyak akan berkurang. Karotein bersifat tidak stabil pada suhu tinggi dan jika minyak dialiri uap panas, maka warna merah jingga itu akan hilang. Karoten tersebut tidak dapat dihilangkan dengan proses oksidasi.

Zat warna β karoten mempunyai rumus kimia $C_{40}H_{56}$, dimana mempunyai persenyawaan yang simetris. Bagian tengahnya adalah suatu rantai atom C yang panjang dengan ikatan-ikatan rangkap yang dapat ditukar dengan ikatan tunggal. Pada kedua ujung rantai ini terdapat cincin segi enam (6). Disamping itu senyawa karoten mempunyai sifat-sifat sebagai berikut :

1. Larut dalam minyak dan tidak larut dalam air
2. Sedikit larut dalam alkohol dan metil alkohol
3. Larut dalam kloroform, benzene, dan petroleum ester

4. Tidak stabil pada suhu tinggi atau stereo isomer yang telah berubah
5. Sensitif terhadap oksidasi, auto-oksidasi dan cahaya
6. Mempunyai karakteristik adsorpsi cahaya
7. Mudah dioksidasi oleh enzim lipoksidase

Senyawa β karoten merupakan senyawa karbohidrat yang sangat mudah teroksidasi disamping merupakan senyawa non trigliserida yang tidak diharapkan dalam minyak karena dapat mengakibatkan warna merah kekuning-kuningan pada minyak sawit sehingga tidak disukai oleh konsumen.



Gambar 2.3 Struktur karoten (Istighfaro, 2010)

2..4 Ekstraksi (Setiadi, 2010)

Ekstraksi adalah pemisahan suatu zat dari campurannya berdasarkan perbedaan koefisien distribusi zat terlarut dalam 2 larutan yang berbeda fasa dan tidak saling bercampur. Ekstraksi ini dilakukan dengan pertimbangan beberapa faktor yaitu

- kemudahan dan kecepatan proses,
- kemurnian produk yang tinggi,
- rendah polusi,
- efektifitas dan selektifitas yang tinggi.

Ekstraksi ini tidak melibatkan perubahan fasa sehingga tidak membutuhkan energi yang menambah biaya operasional. Prinsip metode ekstraksi adalah berdasarkan pada perbedaan koefisien distribusi zat terlarut dalam dua larutan yang berbeda fasa dan tidak saling bercampur. Bila suatu zat terlarut terdistribusi di antara dua larutan yang tidak saling bercampur, berlaku hukum mengenai konsentrasi zat terlarut dalam kedua fasa pada kesetimbangan. Peristiwa ekstraksi adalah pemisahan komponen dari suatu campuran cair dengan mengontakkan pada cairan lain. Sering disebut juga ekstraksi cair atau ekstraksi pelarut (solvent extraction). Prinsip kerjanya adalah pemisahan berdasar perbedaan kelarutan. Pelarut melarutkan sebagian bahan padatan sehingga bahan terlarut yang diinginkan dapat diperoleh.

Salah satu hal kunci yang sangat menentukan dalam pertimbangan desain proses ekstraksi adalah pemilihan solven yang akan digunakan (Setiadi, 2010). Hal-hal yang perlu diperhatikan di antaranya:

1. Reproksivitas: kemampuan untuk melakukan kontak antara pelarut dengan suatu zat terlarut
2. Selektivitas : kemampuan suatu pelarut untuk melarutkan salah satu komponen zat terlarut. Bandingkan rasio kesetimbangan solute tiap fasa
3. Koefisien distribusi : nilai ratio y/x dalam kesetimbangannya yang menunjukkan kemampuan zat terlarut terdistribusi dalam pelarut. Nilai 1 menunjukkan zat terlarut sangat mudah terdistribusi dalam pelarut. y/x pada kesetimbangan ; nilai koefisien semakin besar semakin disukai
4. Ketidaklarutan (Insolubility): pelarut tidak boleh larut dalam cairan karier

5. Recoverability: kemampuan pelarut untuk dapat dimurnikan lagi (recover).
Pertimbangkan hambatan (misal: azeotrop)
6. Kerapatan (Density): menunjukkan konsentrasi zat terlarut dalam solvent.
Penurunan densitas zat C berarti kelarutannya semakin banyak dalam pelarut.
Harus ada perbedaan densitas antar komponen sehingga fasa-fasa dapat dipisahkan dengan pengendapan
7. Tegangan permukaan (Interfacial Tension): menunjukkan kemampuan dua jenis cairan untuk bercampur. Jika tegangan permukaan terlalu tinggi maka cairan akan sulit bercampur
8. Reaktivitas Kimia: adanya kemampuan untuk bereaksi secara kimiawi antara 2 cairan sehingga dapat diketahui apakah dua larutan dapat dicampurkan tanpa bereaksi (inert). Tujuannya adalah agar kita dapat mengetahui apakah campurannya nanti dapat dipecahkan kembali setelah ekstraksi. Pelarut haruslah stabil dan tak beraksi (inert)
9. Viskositas, Tekanan uap, titik beku: nilai rendah memudahkan penyimpanan
10. Sifat lain: toksisitas, flammabilitas serta nilai ekonomi adalah sifat-sifat yang perlu diperhatikan untuk menentukan pemilihan pelarut atau pengestraksi.

Ekstraksi pelarut adalah salah satu metode pemisahan tertua yang dikenal sejak zaman paleolitikum. Ilmu tentang ekstraksi pelarut telah berkembang dalam jangka waktu yang panjang dan banyak kemajuan telah dibuat dalam pemahaman solvasi dan sifat campuran cair yang digunakan dalam proses ekstraksi.

2.4.1 Ekstraksi Padat-Cair (Hadiwibowo, 2010)

Ekstraksi padat – cair atau ekstraksi dengan pelarut terjadi dengan proses pelarutan selektif dari satu atau lebih pelarut dari matriks padatan dengan cairan pelarut. Prinsip dasar ekstraksi adalah berdasarkan kelarutan. Untuk memisahkan zat analit yang terdapat dari matriks padatan, maka fasa padat dikontakkan dengan fasa cair. Pada

kontak dua fasa tersebut, zat terlarut berdifusi dari fasa padat ke fasa cair sehingga terjadi pemisahan dari matriks padatan.

Terdapat beberapa metode dalam ekstraksi padat – cair, seperti metode maserasi, soklet, tekanan tinggi, fluida super kritis, dan gelombang mikro. Dari metode yang telah disebutkan di atas, metode yang paling konvensional adalah maserasi. Pada metode maserasi matriks padat direndam ke dalam cairan pelarut selama waktu tertentu dan biasanya disertai pengadukan. Metode soklet memiliki prinsip yang hampir menyerupai distilasi, matriks padatan dimasukkan ke dalam refluks kemudian diberi kalor sehingga menghasilkan uap. Uap hasil pemanasan tadi dikondensasi untuk mendapatkan pelarut yang telah mengandung analit yang ini diperoleh. Pada metode tekanan tinggi ekstraksi dilakukan dengan memasukkan matriks padat ke dalam kolom ekstraksi kemudian dilewatkan dengan aliran pelarut bertekanan tinggi. Ekstraksi fluida superkritis merupakan metode ekstraksi yang menyerupai metode tekanan tinggi, tetapi menggunakan pelarut yang berada dalam kondisi fluid super kritis. Fluida superkritis memiliki sifat pelarut yang baik, viskositas rendah dan koefisien difusi yang tinggi, sehingga memudahkan perpindahan massa dari matriks padatan ke pelarut (Hadiwibowo, 2010).

Model dari proses ekstraksi padat-cair dapat diandaikan dengan sebuah biji yang ditutupi dengan lapisan poros impermiabel organik. Berdasarkan model kinetika Pawliszyn, senyawa yang berada di permukaan inti, diekstrak dalam beberapa langkah, yaitu desorpsi dari permukaan matriks padat, berdifusi ke lapisan poros impermeabel organik menuju larutan, dan solubilisasi senyawa ke dalam pelarut (Hadiwibowo, 2010).

2.4.1 Faktor-faktor yang Mempengaruhi Laju Ekstraksi

Berikut faktor-faktor yang mempengaruhi laju ekstraksi (Hadiwibowo, 2010):

1. Preparasi dari Padatan

Struktur padatan merupakan faktor penting yang perlu dipertimbangkan. Meskipun zat yang diinginkan dapat berada di permukaan padatan, namun dibanyak kasus

dijumpai bahwa zat analit yang diinginkan terletak di dalam ruang intra seluler atau bahkan struktur bagian dalam dari matriks padatan maupun sel. Salah satu kegiatan preparasi yang harus dipertimbangkan dari padatan adalah dengan menggiling padatan yang akan diekstraksi. Penggilingan sebelum melakukan ekstraksi padat – cair akan meningkatkan luas area kontak antara pelarut dan matriks padatan. Di samping itu, penggilingan juga akan membantu untuk menghancurkan struktur padatan.

2. Laju difusi

Karena adanya kompleksitas dari struktur sel, keberadaan pori, dan perbedaan ruang-ruang dalam struktur padatan, difusivitas dari material memiliki satuan: difusivitas efektif. Difusivitas efektif juga tergantung dari komposisi dan posisi dari zat yang ingin diperoleh.

3. Suhu

Secara normalnya, naiknya suhu akan sangat menarik untuk meningkatkan proses ekstraksi. Suhu yang lebih tinggi akan meningkatkan solubilitas zat yang ingin diperoleh dalam pelarut, meningkatnya laju difusi dari solute ke dalam pelarut akan meningkatkan laju transfer massa. Namun kenaikan suhu juga dapat juga membuat reaksi yang tidak diinginkan seperti adanya degradasi senyawa yang termolabil.

4. Pemilihan Pelarut

Pemilihan pelarut didasarkan beberapa faktor, seperti sifat fisiokimia dan toksisitas. Pemilihan pelarut juga harus mempertimbangkan beberapa sifat seperti selektivitas dan kemampuannya untuk melarutkan zat yang diinginkan, sebaik seperti tegangan permukaannya, viskositasnya, stabilitasnya, reaktivitasnya, dan toksisitasnya. Beberapa pelarut, seperti aseton, etanol, etil asetat, propanol dan propil asetat disetujui keberadaannya untuk mengekstraksi zat analit yang akan dikonsumsi manusia.

5. Kelembaban Padatan

Keberadaan air dalam matriks padatan dapat menyaingi keberadaan pelarut dalam melarutkan zat yang diinginkan, yang akan berefek pada perpindahan massa. Akan tetapi, kelembaban juga merupakan hal penting untuk memperbolehkan perpindahan

dari zat yang diinginkan, seperti pada proses ekstraksi kopi. Meskipun demikian, dalam kebanyakan kasus, material padatan yang dikeringkan pada kondisi tertentu tidak akan menyebabkan degradasi dari senyawa yang diinginkan.

2.4.2 Perpindahan Massa: Persamaan Kestimbangan dan Kinetika (Hadiwibowo, 2010)

Ekstraksi padat cair merupakan ekstraksi dengan material terlarut di dalam matriks padatan dengan pelarut yang spesifik. Mekanisme ekstraksi dapat di jelaskan dalam langkah-langkah berikut ini; pertama, pelarut harus dipindahkan ke dalam permukaan padatan dan melapisinya. Setelah itu pelarut berpenetrasi ke dalam matrik padatan dengan difusi. Proses difusi terjadi hingga mencapai kesetimbangan, namun kesetimbangan dalam proses ekstraksi tidak pernah mencapai kesetimbangan yang sebenarnya.

Laju dari terlarutnya solut dalam pelarut dari ekstraksi dikendalikan oleh laju perpindahan massa dari solute dari matriks padatan ke pelarut. Perpindahan dari zat terlarut ke dalam partikel padat terjadi karena adanya perbedaan konsentrasi dalam pertemuan fasa cair dan padat dan hal itu ditandai dengan difusi yang efektif. Fenomena yang terjadi dijelaskan oleh hukum fick, berikut persamaannya.

$$\frac{N_c}{A_t} = -D_{BC} \frac{dC}{dz}$$

Dimana N_C adalah laju pelarutan dari zat terlarut C dalam dalam larutan (kg/detik). A_T merupakan luas area dari *interface* antara padatan dan cairan (m^2), D_{BC} merupakan difusivitas dari zat terlarut dalam pelarut atau padatan yang inert ($m^2/detik$). C_c merupakan konsentrasi dari zat terlarut C dalam larutan (kg/m^3), dan z merupakan jarak di dalam pori-pori matriks padatan (m).

Nilai dari koefisien difusi (D_{BC}) biasanya berkisar antara $10^{-9} - 10^{-10}$ $m^2/detik$; koefisien difusi merupakan parameter penting dalam permodelan difusi. Perpindahan massa dalam padatan tergantung dari ukuran, bentuk dan porositas. Dalam kasus ini, koefisien difusi dalam bentuk difusi efektif D_{CBeff} didefinisikan seperti berikut:

$$D_{CBeff} = \frac{\varepsilon}{\tau} D_{BC}$$

Dimana ε merupakan porositas, dan τ merupakan tortuositas dari pori-pori. Koefisien tersebut dipengaruhi oleh sifat dari matrik padatan. Pada permukaan dari matriks padatan, perpindahan dari zat terlarut adalah sebuah perpindahan molecular dan turbulen secara simultan. Pada langkah ini, laju dari perpindahan massa dapat diekspresikan dengan persamaan berikut:

$$N_C = \frac{V dC_C}{dt} = A_T k_L (C_{CS} - C_C)$$

Dimana k_L merupakan koefisien transfer massa dalam m/detik, C_{CS} konsenstrasi referensi dari zat terlarut C dalam larutan dalam kg/m^3 , dan C_C merupakan konsentrasi zat terlarut C dalam larutan pada waktu t dalam kg/m^3 . Dengan mengintegrasikan dari $t = 0$ dan $C_C = C_{C0}$ ke $t = t$ dan $C_C = C_c$, kita mendapatkan persamaan berikut ini:

$$\int_{C_{C0}}^{C_C} \frac{dC_C}{C_{CS} - C_C} = \frac{A k_L}{V} \int_{t=0}^t dt$$

$$\frac{C_{CS} - C_c}{C_{CS} - C_{C0}} = e^{-(k_L A / V)t}$$

Jika pelarut yang digunakan adalah pelarut murni pada awalnya, $C_{C0} = 0$, sehingga kemudian

$$1 - \frac{C_c}{C_{CS}} = e^{-(k_L A / V)t}$$

$$C_C = C_{CS} \left(1 - e^{-(k_L A / V)t} \right)$$

2.4.2 Maserasi

Maserasi merupakan cara penyarian sederhana yang dilakukan dengan cara merendam bahan dalam pelarut selama beberapa hari pada temperatur kamar dan terlindung dari cahaya. Waktu maserasi pada umumnya 5 hari, setelah waktu tersebut keseimbangan antara bahan yang diekstraksi pada bagian dalam sel dengan luar sel telah tercapai. Dengan pengocokan dijamin keseimbangan konsentrasi bahan ekstraksi lebih cepat dalam cairan. Keadaan diam selama maserasi menyebabkan turunnya perpindahan bahan aktif . Keuntungan dari metode ini adalah peralatannya sederhana.



Gambar 2.4 ekstraksi dengan metode maserasi

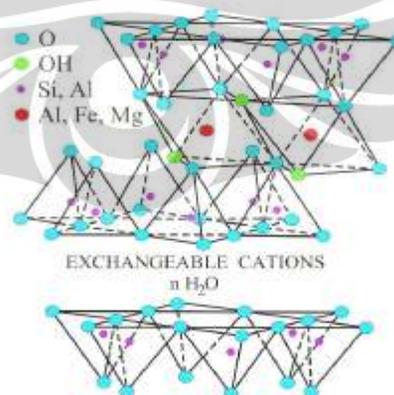
Metode maserasi dapat dilakukan dengan modifikasi sebagai berikut :

- Modifikasi maserasi melingkar
- Modifikasi maserasi *digesti*
- Modifikasi Maserasi Melingkar Bertingkat
- Modifikasi *remaserasi*
- Modifikasi dengan mesin pengaduk

2..5 *Bleaching Earth* (Kusumaningtyas, 2011)

Proses pemucatan kelapa sawit dengan menggunakan adsorben, pada prinsipnya adalah merupakan proses adsorpsi, dimana pada umumnya minyak kelapa sawit dipucatkan dengan kombinasi antara adsorben dengan pemanasan. Hal ini disebabkan karena minyak kelapa sawit adalah salah satu minyak nabati yang sulit untuk dipucatkan karena mengandung pigmen beta-karotenoid yang tinggi dibandingkan dengan minyak biji-bijian lainnya. Penggunaan adsorben dengan pemanasan yang dilakukan dalam proses pemucatan ini tidak selalu sama untuk semua produk pengolahan minyak kelapa sawit, tetapi tergantung kepada kondisi minyak kelapa sawit, proses pabrik dan sifat adsorben yang digunakan. Pada umumnya, penggunaan adsorben adalah 1 – 5 % dari masa minyak dengan pemanasan pada suhu 1200C selama ± 1 jam. Dalam hal ini, adsorben yang sering digunakan adalah bentonit (dalam hal ini berfungsi sebagai bleaching earth / tanah pemucat) dan arang aktif.

Bahan pemucat ini merupakan sejenis tanah dengan komposisi utama terdiri dari silikat, air terikat, serta ion-ion kalsium, magnesium oksida dan besi oksida. Daya pemucatan bleaching earth ditimbulkan oleh adanya ion-ion Al^{3+} pada permukaan partikel adsorben yang dapat mengadsorpsi partikel zat warna (pigmen). Sementara daya pemucatan tersebut tergantung pada perbandingan antara komponen SiO_2 dan Al_2O_3 yang terdapat dalam bleaching earth tersebut.



Gambar 2.5 Struktur Bentonit (Kusumaningtyas, 2011)

Tabel 2.5 Spesifikasi Bentonit (Kusumaningtyas, 2011)

| No | Kandungan | Komposisi |
|----|--|-----------|
| 1 | Kalsium Oksida (CaO) | 0,23% |
| 2 | Magnesium Oksida (MgO) | 0,98% |
| 3 | Aluminium Oksida (Al ₂ O ₃) | 13,45% |
| 4 | Ferri Oksida (Fe ₂ O ₃) | 2,18% |
| 5 | Silika (SiO ₂) | 74,9% |
| 6 | Kalium Oksida (K ₂ O) | 1,72% |
| 7 | Air (H ₂ O) | 4% |

Ada 2 jenis bentonit yang banyak dijumpai yaitu :

Swelling Bentonite (bentonit yang dapat mengembang), atau sering juga disebut bentonit jenis Wyoming atau Na-bentonit, yaitu jenis mineral montmorilonit yang mempunyai lapisan partikel air tunggal (Single Water Layer Particles), yang mengandung kation Na⁺ yang dapat dipertukarkan. Bentonit jenis ini mempunyai kemampuan mengembang hingga 8 kali apabila dicelupkan kedalam air dan tetap terdispersi beberapa waktu dalam air. Dalam keadaan kering berwarna putih atau kuning gading, sedangkan dalam keadaan basah dan terkena sinar matahari akan berwarna mengkilap. Perbandingan antara kation Na⁺ dan kation Ca⁺ yang terdapat didalamnya sangat tinggi, serta suspensi koloidalnya mempunyai pH 8,5 sampai 9,5.

Kandungan NaO dalam bentonit jenis ini pada umumnya lebih besar dari 2%. Karena sifat-sifat yang dimilikinya maka bentonit jenis ini dapat digunakan sebagai bahan lumpur bor, penyumbat kebocoran bendungan, bahan pencampur cat, sebagai bahan baku farmasi, bahan perekat pada pasir cetak dalam industri pengecoran dan lain sebagainya.

Non Swelling Bentonite (bentonit yang kurang dapat mengembang) atau sering juga disebut Ca-bentonit, yaitu jenis mineral montmorilonit yang kurang dapat mengembang apabila dicelupkan dalam air, namun setelah diaktifkan dengan asam, maka akan memiliki sifat menyerap sedikit air dan akan cepat mengendap

tanpa membentuk suspensi. Yang mempunyai pH-nya sekitar 4,0-7,1. Daya tukar ionnya juga cukup besar. Bentonit jenis ini mengandung kalsium dan magnesium yang relatif lebih banyak dibandingkan dengan kandungan natriumnya. Karena sifat-sifat yang dimilikinya, maka bentonit jenis ini dapat digunakan sebagai bahan penyerap (pemucat) warna (Bleaching Earth) Adsorben yang biasa digunakan untuk memucatkan minyak adalah *bleaching earth* (tanah pemucat).

Tanah pemucat yang digunakan berasal dari jenis tanah (liat) yang merupakan hasil proses pengaktifan ataupun tanpa pengaktifan terlebih dahulu. *Bleaching earth* pertama kali ditemukan pada abad-19 di Inggris dan Amerika. Aktivasi *bleaching earth* biasanya dilakukan dengan pengasaman dan pemanasan yang akan dapat mempertinggi daya serap tanah pemucat tersebut. Dimana dapat ditunjukkan dengan perbandingan antara dua komponen tersebut yaitu silika dengan aluminium. Biasanya perbandingan antara SiO_2 dengan Al_2O_3 untuk tanah pemucat yang berdaya serap baik adalah minimal 5-6: 1.

Aktivasi dengan pengasaman seperti H_2SO_4 akan mempertinggi daya pemucat karena asam mineral tersebut dapat melarutkan atau bereaksi dengan komponen.

2..6 Biodiesel

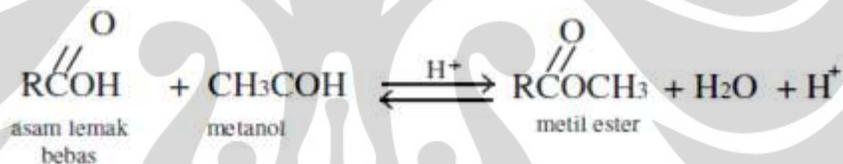
Biodiesel merupakan biofuel yang paling umum di Eropa. Nama kimianya adalah asam lemak metil ester (Fatty Acid Metil Ester atau FAME). Komposisi biodiesel mirip dengan minyak solar. Sintesis biodiesel lazimnya menggunakan trigliserida dari minyak nabati sebagai reaktan (Yusuf, 2002).

2.6.1. Mekanisme Sintesis Biodiesel (Aditya, 2009)

Sintesis biodiesel terdiri dari esterifikasi dan transesterifikasi. Tujuan utama dari kedua reaksi ini yaitu sintesis metil ester dari komponen minyak nabati. Mekanisme sintesis biodiesel menggunakan reaksi esterifikasi dan transesterifikasi terhadap reaktan minyak nabati.

2.6.2. Reaksi Esterifikasi

Esterifikasi adalah tahap konversi dari asam lemak bebas menjadi ester. Esterifikasi mereaksikan minyak lemak dengan alkohol. Katalis-katalis yang cocok adalah zat berkarakter asam kuat. Oleh karena itu asam sulfat, asam sulfonat organik atau resin penukar kation merupakan katalis-katalis yang biasa terpilih dalam praktek industrial. Untuk mendorong agar reaksi bisa berlangsung menjadi konversi yang sempurna pada temperatur rendah (misalnya maksimum 120°C), reaktan metanol harus ditambahkan dalam jumlah yang sangat berlebih (biasanya lebih besar dari 10 kali nisbah stoikiometrik) dan air produk ikutan reaksi harus disingkirkan dari fasa reaksi, yaitu fasa minyak. Melalui kombinasi-kombinasi yang tepat dari kondisi-kondisi reaksi dan metode penyingkiran air, konversi sempurna asam-asam lemak ke ester metilnya dapat dituntaskan dalam waktu 1 sampai beberapa jam. Reaksi esterifikasi dapat dilihat pada Gambar 2.6.



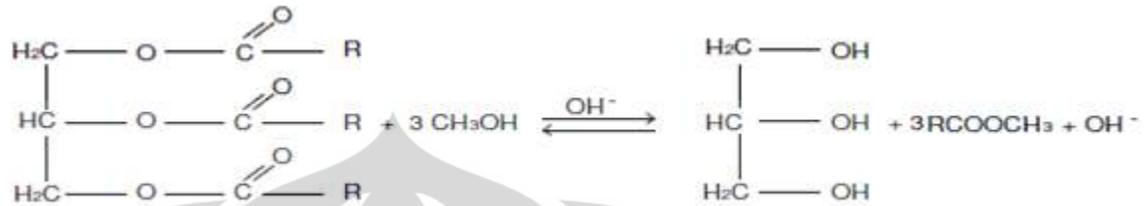
Gambar 2.6 Reaksi esterifikasi asam lemak bebas menjadi metil ester dengan katalis asam (Aditya, 2009)

Esterifikasi umumnya bertujuan untuk membuat biodiesel dari minyak berkadar asam lemak bebas tinggi (berangka asam ≥ 5 mg-KOH/g). Pada tahap ini, asam lemak bebas akan dikonversikan menjadi metil ester. Tahap esterifikasi biasa diikuti dengan tahap transesterifikasi. Namun sebelum produk esterifikasi diumpankan ke tahap transesterifikasi, air dan bagian terbesar katalis asam yang dikandungnya harus disingkirkan terlebih dahulu.

2.6.3. Reaksi Transesterifikasi

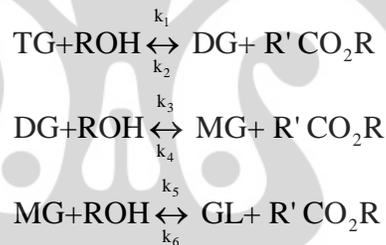
Sintesis biodiesel menggunakan reaksi transesterifikasi dengan alkohol. Minyak nabati direaksikan dengan natrium hidroksida dan metanol atau etanol dan

reaksi kimia menghasilkan FAME dan gliserol. Reaksi transesterifikasi dapat dilihat pada Gambar 2.7. berikut ini.



Gambar 2.7 Reaksi transesterifikasi trigliserida menjadi metil ester dengan katalis basa (Aditya, 2009)

Reaksi transesterifikasi berjalan dalam 3 tahap bertingkat reaksi bertingkat. Setiap tahap ini adalah reaksi rantai panjang dengan metanol. Reaksi tersebut tertera pada Gambar 2.8.:



Gambar 2.8 Tiga reaksi utama reaksi transesterifikasi (Aditya, 2009)

Tiga reaksi utama diatas menerangkan tentang tahapan kinetika reaksi proses transesterifikasi. Minyak nabati (TG) bereaksi dengan alkohol (ROH) dalam reaksi transesterifikasi yang menghasilkan biodiesel atau alkohol ester ($\text{R}'\text{CO}_2\text{R}$) dan gliserin (GL). Produk antara dalam skema reaksi diatas adalah digliserida (DG) dan monogliserida (MG).

Produk yang diinginkan dari reaksi transesterifikasi adalah ester metil asam lemak. Terdapat beberapa cara agar kesetimbangan lebih ke arah produk yaitu:

- Menambahkan metanol berlebih ke dalam reaksi.
- Memisahkan gliserol
- Menurunkan temperatur reaksi (transesterifikasi merupakan reaksi eksoterm)

2.6.4. Faktor yang Mempengaruhi Reaksi Transesterifikasi (Aditya, 2009)

- Waktu Reaksi

Waktu reaksi mempengaruhi konsentrasi metil ester. Konsentrasi bertambah secara eksponensial setiap 5 menit. Setelah 60 menit, konsentrasi TG, MG, dan DG turun sedikit dan mencapai keadaan kesetimbangan .

- Temperatur

Temperatur reaksi mempunyai peran penting dalam kualitas produk. Umumnya jangkauan temperatur yang digunakan dalam proses berkisar antara 50°C-65°C. Temperatur lebih tinggi dari titik didih metanol (68°C) menyebabkan penguapan alkohol (loss alkohol). Selain itu, temperatur lebih rendah dari 50°C dapat menyebabkan penambahan viskositas pada biodiesel.

- Pengaruh air dan asam lemak bebas .

Minyak nabati sebagai reaktan bagi reaksi transesterifikasi harus memiliki angka asam yang lebih kecil dari satu. Banyak peneliti yang menyarankan agar kandungan asam lemak bebas lebih kecil dari 0,5%. Selain itu semua bahan yang digunakan harus bebas dari air. Katalis yang bereaksi dengan air akan mengurangi jumlah katalis yang bereaksi dengan reaktan. Katalis harus terhindar dari kontak dengan udara agar tidak mengalami reaksi dengan uap air dan karbon .

- Pengaruh Perbandingan Molar Alkohol dengan Bahan Mentah

Secara stoikiometri jumlah alkohol yang dibutuhkan untuk reaksi adalah 3 mol untuk setiap 1 mol trigliserida untuk memperoleh 3 mol alkil ester dan 1 mol gliserol. Perbandingan alkohol dengan minyak nabati 4,8:1 dapat menghasilkan konversi 98%. Secara umum ditunjukkan bahwa semakin banyak jumlah alkohol yang digunakan, maka konversi yang diperoleh juga akan semakin bertambah. Pada rasio molar 6:1, setelah 1 jam, konversi yang terjadi adalah 74 - 89%. Nilai perbandingan yang terbaik adalah 6:1 karena dapat memberikan konversi yang maksimum.

- Pengaruh jenis alkohol

Pada rasio 9:1, metanol akan menghasilkan produk ester paling tinggi dibandingkan dengan etanol dan butanol.

- Pengaruh jenis katalis

Katalis alkali katalis basa akan mempercepat reaksi transesterifikasi bila dibandingkan dengan katalis asam. Katalis basa yang paling populer untuk reaksi transesterifikasi adalah natrium hidroksida (NaOH), kalium hidroksida (KOH), natrium metanoksida (NaOCH_3), dan kalium metanoksida (KOCH_3). Katalis sejati bagi reaksi sebenarnya adalah ion metilat (metanoksida). Reaksi transesterifikasi akan menghasilkan konversi yang maksimum dengan jumlah katalis 0,5-1,5 % dari berat minyak nabati. Jumlah katalis yang efektif untuk natrium metanoksida adalah 1 % dari banyaknya minyak nabati untuk natrium hidroksida.

Pengaruh Refined dan crude oil pada reaksi metanolisis minyak nabati. Perolehan metil ester akan lebih tinggi jika menggunakan minyak nabati refined. Namun, apabila produk metil ester akan digunakan sebagai bahan bakar mesin diesel, cukup menggunakan bahan baku berupa minyak yang telah dihilangkan getahnya dan disaring .

2.6.5. Jenis Katalis

Jenis katalis mempengaruhi laju reaksi pembentukan sintesis biodiesel. Kecepatan laju reaksi sangat penting untuk dapat menghasilkan hasil yang optimal pada produksi biodiesel per satuan waktu. Jenis katalis pada proses produksi biodiesel terdiri dari katalis homogen alkali dan katalis homogen asam.

- Katalis Alkali Homogen

Reaksi transesterifikasi dapat menggunakan katalis asam basa atau katalis enzim. Diantara beberapa emulimini, katalis alkali homogen seperti NaOH, KOH, NaO, NaOCH_3 , KOCH_3 lebih efektif. Biasanya jumlah katalis yang diberikan pada saat reaksi berlangsung bervariasi antara 0,5% - 1 % berat katalis / berat minyak tetapi beberapa laporan mengindikasikan bahwa jumlah katalis yang sedikit seperti 0,005% berat katalis/berat minyak dapat digunakan .

Hal yang perlu diperhatikan adalah jumlah katalis berlebih dapat menyebabkan emulsi dimana dapat menyebabkan kenaikan viskositas dan, mengarah pada pembuatan gel. Biodiesel yang mempunyai yield 98% dalam proses transesterifikasi minyak buangan matahari, dilaporkan berhasil dicapai dengan menggunakan katalis NaOCH_3 dalam kurun waktu 60 menit .

Laporan yang sama mengindikasikan transesterifikasi tercepat yaitu dalam kurun waktu 30 menit dan menghasilkan yield 93% ketika menggunakan NaOH . Katalis metoksida lebih mahal daripada NaOH atau KOH dan lebih higroskopis dari NaOCH_3 , biasanya dalam larutan metanol 25% adalah katalis yang lebih kuat dalam basis berat daripada campuran metanol dan NaOH . Hasil efek samping adalah dihasilkannya air kimia in situ ketika NaOH dan metanol bereaksi untuk membentuk NaOCH_3 .

Kelebihan penggunaan katalis basa dalam reaksi transesterifikasi adalah laju reaksi yang cepat dimana disebutkan bahwa hampir 4000 kali lebih cepat daripada katalis asam. Keterbatasan dari teknologi ini adalah berdasarkan sensitivitas proses ini untuk memurnikan reaktan FAME, dan konsentrasi air dalam sampel. Harga yang murah dan aktivitas yang tinggi menyebabkan alkali hidroksida lebih banyak digunakan dalam bidang industri produksi biodiesel.

Bagaimanapun juga katalis ini dapat menghasilkan air dan sabun di dalam sistem. Katalis basa juga sangat higroskopis dan dapat menyebabkan air kimia ketika terlarut dalam reaktan alkohol. Katalis tersebut juga menyerap air dalam penyimpanan. Jika terlalu banyak air yang diadsorpsi maka kegunaan katalis menjadi sangat terbatas dan biodiesel tidak akan memenuhi nilai total standar gliserin. Pembentukan sabun dan air akan mengkonsumsi katalis, menyebabkan emulsi, dan memerlukan tahap purifikasi yang lebih rumit. Karena kemungkinan pembentukan asam lemak bebas, monogliserida dan digliserida, maka penggunaan secara langsung natrium atau kalium alkilata sebagai katalis telah menjadi wacana baru yang menarik. Pencucian biodiesel dengan air bertujuan untuk menghilangkan katalis. Selain itu, air buangan perlu pengolahan

lebih lanjut .untuk menghilangkan bahan kimia dan ketidakmurnian yang terjadi saat proses pencucian.

- .Katalis Asam Homogen

Saat ini, sebagian biodiesel diproduksi dengan katalis alkali, seperti natrium dan kalium metoksida dan hidroksida. NaOH dan KOH lebih disukai karena penggunaannya yang luas dan biaya yang rendah pada bidang industri. Akan tetapi, pengamatan dari sisi kimia spesi aktif dari kedua katalis tersebut adalah ion metoksida. Ion metoksida dibentuk dari disosiasi garam metoksida dalam suatu kasus atau saat metanol bereaksi dengan ion hidroksil dari alkali yang ditambahkan pada situasi kedua (Gambar 2.9). Ketika terbentuk ion metoksida adalah nukleofil kuat dan menyerang gugus karbonil dari molekul gliserida untuk memproduksi alkil ester.



Gambar 2.9 Pembentukan spesi aktif dalam reaksi transesterifikasi dari katalis basa (Yusuf, 2002)

Meskipun reaksi transesterifikasi layak dengan menggunakan reaksi katalis basa homogen, proses katalis secara keseluruhan sangat terbatas sehingga menimbulkan biaya produksi yang tinggi seperti akibat proses purifikasi katalis. Komposisi umpan masuk pun harus sesuai dengan ketentuan yang berlaku pada proses ini.

Transesterifikasi katalis asam homogen lebih cocok untuk gliserida yang mengandung asam lemak bebas yang tinggi. Asam yang biasa digunakan untuk esterifikasi antara lain sulfur, fosfor, HCl, dan komponen asam organik sulfonat. Dalam hal ini penggunaan sulfur dan asam sulfonat lebih disukai. Katalis ini menghasilkan yield yang tinggi tetapi reaksi memerlukan waktu tinggal di dalam reaktor yang lebih lama jika dibandingkan dengan katalis alkali untuk menghasilkan konversi yang diharapkan. Katalis asam lebih korosif daripada katalis alkali tetapi katalis asam memberikan toleransi yang lebih besar terhadap

asam lemak bebas sebesar 2% berat asam lemak bebas dari minyak terhadap reaksi transesterifikasi yang terjadi. Kekurangan katalis asam pada reaksi esterifikasi adalah pembentukan air dengan ester dari reaksi asam lemak bebas dengan alkohol yang dapat menghambat reaksi transesterifikasi gliserida.

Laju rasio molar alkohol terhadap air yang tinggi (30-250:1) dan waktu reaksi yang lama (4 jam) dibutuhkan oleh katalis asam yang digunakan dalam reaksi esterifikasi. Jumlah katalis dapat bervariasi antara 0,5-1 % mol seperti katalis basa tetapi penelitian lebih lanjut menyatakan bahwa katalis asam dapat digunakan dalam konsentrasi 3,5% mol.

Penelitian yang dilakukan mengindikasikan proses dua tahap esterifikasi asam dengan katalis alkali dapat menghasilkan hasil yang lebih baik jika dibandingkan dengan esterifikasi satu tahap dengan katalis alkali. Katalis homogeny "baik asam maupun basa" secara ekonomis lebih bermanfaat tetapi menimbulkan kesulitan dan kerumitan pada tahap proses hilir di tahap pemurnian.

2.7. *Design Expert* (Yudha, 2008)

Design Expert adalah salah satu program komputer yang bias digunakan untuk optimasi produk atau proses. Program ini menyediakan empat jenis rancangan percobaan dengan efisiensi tinggi, yakni *Factorial Designs*, *Response Surface Methods* (RSM), *Mixture Design Techniques*, dan *Combine Design*. *Factorial Designs* ditujukan untuk mengidentifikasi faktor penting yang mempengaruhi proses atau produk.

RSM ditujukan untuk menetapkan proses yang ideal guna mencapai kinerja yang optimal. *Mixture Design Techniques* ditujukan untuk mendapatkan formulasi yang optimal. *Combine Design* ditujukan khusus untuk optimasi yang menggabungkan antara komponen (bahan-bahan yang dicampur) dengan proses dalam suatu rancangan. *Design Expert V.7* atau yang disebut dx7 menyediakan rancangan percobaan dengan lebih dari 99 block, 21 faktor, dan 512 run.

Faktor adalah variabel atau fungsi kendala yang mempengaruhi proses optimasi. *Run* adalah formula atau banyaknya rancangan percobaan yang bias dihasilkan, didasarkan pada fungsi kendala (banyaknya dan rentang nilai) yang diberikan.

Tambahan pula, ketelitian dari program ini secara numeric mencapai 0.001. Dalam menentukan model matematika yang cocok untuk optimasi, program ini akan memberikan rekomendasi berdasarkan nilai F dan R_2 terbaik dari data respon yang telah diukur dan dimasukkan ke dalam rancangan percobaan. Terdapat lima model matematika yang diolah dalam program ini, yaitu *mean*, *linier*, *quadratic*, *cubic*, dan *special cubic*.

Pada program optimasi menggunakan dx7, terdapat 4 tahap, yakni merancang percobaan, mengukur respon, memasukkan datanya ke dalam rancangan percobaan, analisis data, dan rekomendasi formula yang optimal. Pada tahap merancang percobaan, khususnya untuk tujuan optimasi formulasi, harus ditentukan faktor atau fungsi kendala yang mempengaruhi produk, kemudian ditentukan rentang nilainya (kuantitas masing-masing komponen dari jumlah nilai minimal hingga maksimal).

Keluaran dari tahap perancangan adalah beberapa rancangan formula yang direkomendasikan untuk dicoba dan diukur responnya. Data respon yang telah diukur, kemudian dimasukkan ke dalam program dx7. Sebelum program melakukan optimasi, ditentukan dulu respon yang akan

dioptimasi beserta tujuannya, dimaksimalkan diminimalkan, berada pada rentang nilai tertentu atau tidak dioptimasi. Setelah ini, program secara otomatis akan melakukan optimasi berdasarkan data yang dimasukkan dan merekomendasikan formula baru yang paling optimal.

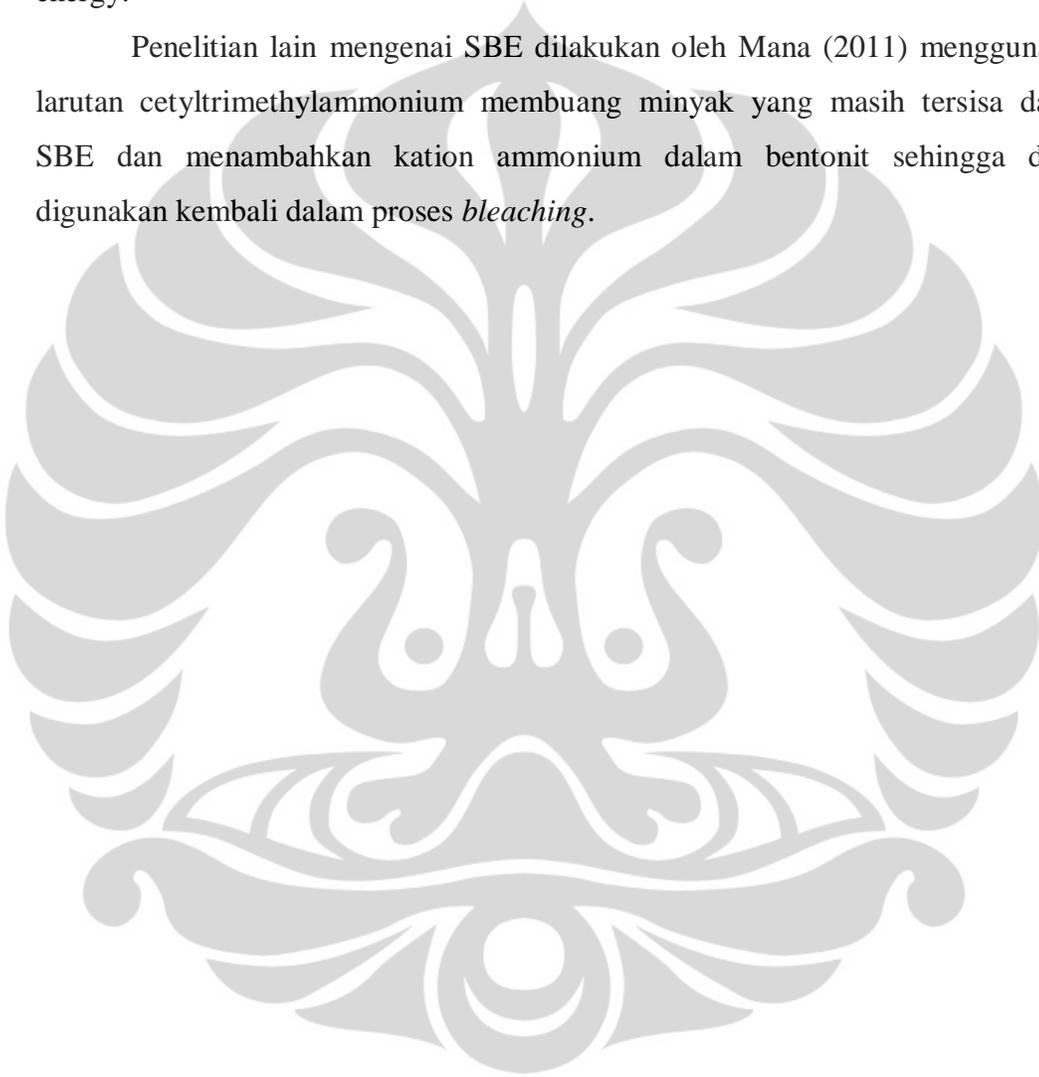
2.8. Penelitian Yang Telah Dilakukan

Penelitian mengenai ekstraksi SBE telah banyak dilakukan. Semua penelitian tersebut, bertujuan untuk *merecovery* kandungan minyak SBE dengan mengoptimalkan parameter-parameter yang mempengaruhi proses ekstraksi mikroalga itu sendiri. Penelitian-penelitian tersebut di bagi dalam 2 bagian :1). Penelitian Internasional dan 2). Penelitian dalam negeri.

Penggunaan minyak dari SBE sendiri sebagai biodiesel sudah diaplikasikan. Bahkan sudah ada yang telah merancang pabriknya dan studi kelayakan ekonominya (Zahrani,2000).

Sementara itu, Suhartini (2009) melakukan pembuatan *briquette* dari SBE dengan melakukan penambahan maltodextrin dengan tujuan untuk menghasilkan “*zero-waste*” yang mana nantinya SBE akan di dijadikan bahan bakar pada proses pembuatan minyak goreng yang akan membantu menekan biaya produksi dan energy.

Penelitian lain mengenai SBE dilakukan oleh Mana (2011) menggunakan larutan cetyltrimethylammonium membuang minyak yang masih tersisa dalam SBE dan menambahkan kation ammonium dalam bentonit sehingga dapat digunakan kembali dalam proses *bleaching*.



| | | | | | | | | |
|------------------------|-----------------------|--|--|-----------------------------------|--|--|--------------------|------------------------------|
| Perlakuan terhadap SBE | | | | | | | | |
| Ekstraksi | Maserasi | Penelitian Yang Akan Dilakukan. Pelarut Acetone, Petroleum Eter, Petroleum Benzen, Dan N Heksan) | | | Pelarut Toluene, Acetone, N Heksana, Isoprophy Alkohol, Dan Xylene (Chanrai, 2002) | | | |
| | SFE-CO2 | | (King, 1991) | Co-solvent Heksana(Kheang, 2007)) | | | | |
| | soxhlet | Pelarut N-heksana,Petroleum eter, Metanol, dan Etanol. (Lim, Boey Pong,2009) | Pelarut heksana (Kheang, 2006). Pelarut n-Heksan (Huang, 2009) | | Pelarut Etil Metil Ketone. (Ganesan, 2010) | Pelarut Metanol, Etanol Isopropanol, dan Petroleum eter (Lee,2000) | | |
| Valoritation | | | | | | Pencampuran Dengan Maltodextrin (Suhartini, 2009) | | |
| Kation exchange | Pelarutan Dengan Asam | | | | | Pelarutan Dengan HCl (Wambu, 2009). | | |
| | Lainnya | | | | | Pelarutan Dengan Cethyltrimethylammonium (Mana,2011) | | |
| | | Katalis CaO | Katalis NaOH | Katalis KOH | | Fuel Briket | Activated Bentonit | Recovery Minyak Kelapa sawit |
| | | Transesterifikasi-Esterifikasi | | | Insitu Transesterification dan Calcination | | | |
| | | Biodiesel | | | | | | |
| | | Produk | | | | | | |

Gambar 2.10 State of the art dari Jurnal Internasional

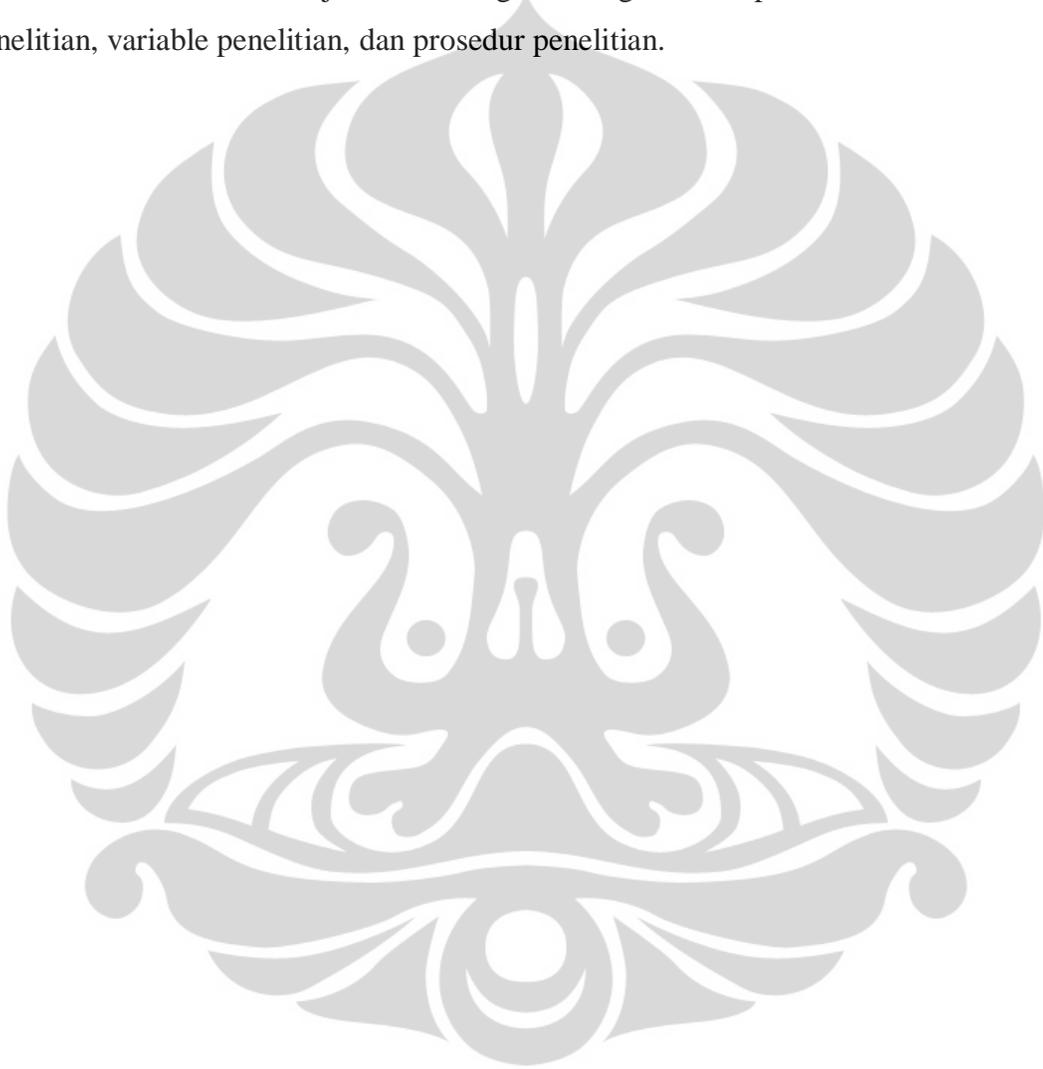
| | | | | | | | | |
|------------------------|----------------------|---|--|-------------|---|---|---|------------------------------|
| Perlakuan terhadap SBE | | | | | | | | |
| Ekstraksi | Maserasi | <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; display: inline-block;"> Penelitian Yang Akan Dilakukan. Pelarut Acetone, Petroleum Eter, Petroleum Benzen, Dan N Heksan) </div> | | | | | Pelarut metanol, Ekstraksi phospolipid.(Estiasih, 2011) | |
| | SFE-CO2 | | | | | | | |
| | soxhlet | (Kusumaningtyas, 2011) | | | | | | |
| Valoritation | | | Penambahan Malto dekstrin (Wijaya, 2009) | | | Pelarut N heksan (Nasution, 2006) | | |
| Kation exchange | Pelarutan Dengan HCl | | | | | Aktivator dengan HCl (Evika, Tanpa Tahun) | | |
| | Lainnya | | | | | Aktivator Asam fosfat (Febriansyah, 2011) | | |
| | | Katalis CaO | Katalis NaOH | Katalis KOH | Insitu Trans-esterification dan Calcination | Fuel Briket | Activated Bentonit | Recovery Minyak Kelapa sawit |
| | | Transesterifikasi-Esterifikasi | | | | | | |
| | | Biodiesel | | | | | | |
| | | Produk | | | | | | |

Gambar 2.11 State of the art penelitian di Indonesia

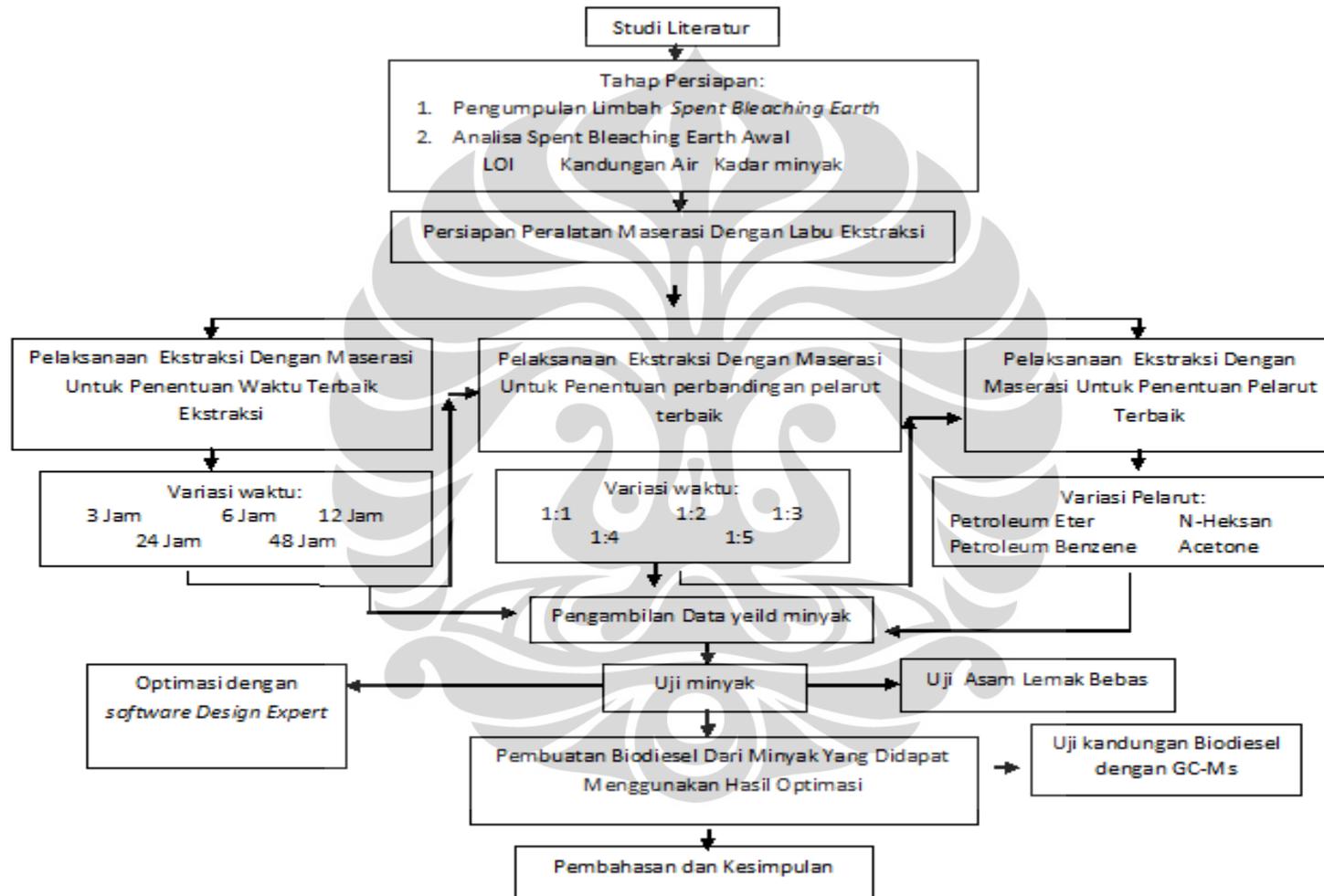
BAB III

METODE PENELITIAN

Pada bab ini akan dijelaskan mengenai diagram alir penelitian, alat dan bahan penelitian, variable penelitian, dan prosedur penelitian.



3.1. Diagram Alir Penelitian



Gambar 3.1 Diagram Alir Penelitian

3.2 Studi Literatur

Studi literatur dilakukan dengan mempelajari jurnal publikasi nasional maupun internasional mengenai *recovery* minyak dari *spent bleaching earth* khususnya dengan ekstraksi pelarut dan soxhlet. Lalu, penelitian utamanya menyangkut tiga hal persiapan, ekstraksi, dan pengujian. Setelah itu dilakukan analisa dan evaluasi hasil penelitian dan terakhir dibuat kesimpulan.

3.3. Alat dan Bahan Penelitian

3.3.1. Bahan Penelitian

- ❖ *Spent bleaching earth*
- ❖ *Benzene* sebagai pelarut dalam ekstraksi
- ❖ *Hexane* sebagai pelarut dalam ekstraksi
- ❖ *Petroleum éter* sebagai pelarut dalam ekstraksi
- ❖ *Petroleum benzenee* sebagai pelarut dalam ekstraksi
- ❖ *Aquadest* untuk mencuci peralatan
- ❖ KOH untuk menintrasi minyak hasil ekstraksi
- ❖ Etanol sebagai pelarut minyak dalam penentuan konsentrasi FFA

3.3.2. Peralatan Penelitian

- ❖ Jirigen untuk mengangkut *spent bleaching earth* dari pabrik
- ❖ Unit peralatan maserasi
- ❖ Timbangan analitik untuk menimbang sampel dan bahan
- ❖ *Glassware* yang terdiri dari Erlenmeyer, pipet ukur, pipet tetes, beaker glass yang memiliki volume tertentu sesuai kebutuhan
- ❖ Stopwatch untuk menghitung waktu ekstraksi
- ❖ *Furnace*
- ❖ Oven
- ❖ Spatula kaca dan pengaduk
- ❖ Transfer box sebagai tempat transfer sampel
- ❖ *Hot plate* untuk memanaskan bahan

3.4. Variable Penelitian

3.4.1. Variabel bebas

Variabel yang akan divariasikan pada penelitian ini adalah parameter-parameter pada ekstraksi seperti waktu ekstraksi, perbandingan volume bahan terhadap pelarut ekstraksi dan jenis pelarut ekstraksi. Dari parameter-parameter tersebut akan dicari keadaan optimum untuk dapatkan total berat dan yeild minyak yang paling efektif secara jumlah, efisiensi operasi berdasarkan parameter-parameter yang dilakukan.

3.4.2. Variabel Terikat

Variabel yang akan diukur pada penelitian ini adalah berat dan yeild minyak, % FFA, dan yang dihasilkan pada proses ekstraksi.

3.5. Prosedur Penelitian

Penelitian ini terdiri dari beberapa tahap, yakni studi literatur, tahap persiapan, tahap ekstraksi dan tahap analisa dan evaluasi.

3.5.1. Studi literatur

Studi literatur dilakukan sebelum menjalankan persiapan, semua literatur yang berkaitan dengan penelitian dikumpulkan dan dipelajari.

3.5.2. Tahap Persiapan

- ❖ Kalibrasi Alat

Alat-alat yang perlu dikalibrasi meliputi semua alat yang digunakan untuk pengukuran. Hal ini dilakukan agar pengukuran tepat dan sesuai dengan kondisi aktual yang ada.

- ❖ Pengumpulan limbah *spent bleaching earth*

Limbah *spent bleaching earth* didapat dari pabrik minyak goreng dari sebuah perusahaan minyak goreng terkemuka di daerah Jakarta Timur.

❖ Analisa *spent bleaching earth* awal

Spent bleaching earth akan dianalisa sesuai ASTM D 7582. Hal yang di analisa antara lain:

- *Loss of ignition*
- Kandungan Air
- Kadar minyak

3.5.3. Tahap Ekstraksi

Pada tahap ini *spent bleaching earth* akan diekstraksi dengan dilakukan beberapa perubahan parameter operasi yaitu:

- ❖ Perubahan waktu ekstraksi Pelarut yaitu 3 jam, 6 jam, 12 jam, 24 jam, 36 jam dan 48 jam.
- ❖ Perubahan perbandingan volumen sampel dan pelarut ekstraksi yaitu 1:1, 1:2, 1:3, dan 1:4
- ❖ Pada tahap ini dilakukan variasi pelarut yaitu heksana, benzena, *petroleum benzene* dan *petroleum eter*.

Prosedur Ekstraksi pelarut

1. Persiapan peralatan ekstraksi pelarut menggunakan labu ekstraksi
2. Sampel diambil sebanyak 100 gram
3. Sampel dicampur dengan pelarut dengan perbandingan tertentu
4. Setiap 1 jam sekali labu dikocok dan udara di dari dalam corong pisah di buang
5. Biarkan proses ekstraksi berlangsung waktu yang telah ditentukan
6. Ambil bagian yang mengandung minyak
7. Pisahkan pelarut dengan minyak dengan evaporasi

3.5.4. Tahap Analisa dan Evaluasi Minyak

Pada penelitian ini ada beberapa hal yang akan dianalisa, yaitu:

- Pengaruh pelarut ekstraksi yeild minyak dan konsentrasi FFA
- Pengaruh waktu ekstraksi pelarut terhadap yeild minyak dan konsentrasi FFA
- Pengaruh perbandingan pelarut dengan sampel terhadap yeild minyak dan
- Pelarut ekstraksi, waktu, perbandingan volume sampel dan pelarut yang paling baik dalam mendapatkan yeild minyak yang akan digunakan sebagai bahan baku biodiesel

Parameter yang diukur adalah total berat dan yeild minyak yang dihasilkan. Kandungan minyak yang telah diekstraksi dengan menggunakan perubahan kondisi operasi ekstraksi dibandingkan. FFA digunakan sebagai indicator tingkat kerusakan minyak juga dibandingkan. Setelah dilakukan analisis maka kita dapat mengevaluasi dan menentukan variabel-variabel manakah yang paling efektif untuk mendapatkan minyak dan digunakan sebagai bahan baku biodiesel yang akan direcovery dari *spent bleaching earth*.

3.5.4.1. Analisis FFA dengan Metode Titration Asam Basa

Metode pengukuran konsentrasi larutan menggunakan PORIM Test Methods (1995) metode titrasi yaitu suatu penambahan indikator warna pada larutan yang diuji, kemudian ditetesi dengan larutan yang merupakan kebalikan asam-basanya. Analisa FFA pada minyak menggunakan metode titrasi asam basa dengan cara melarutkan minyak dalam alkohol yang dibantu dengan pemanasan, kemudian dititrasi dengan larutan natrium hidroksida (KOH) sampai terbentuk warna merah jambu, indikator yang digunakan adalah fenolftalein (pp). Pemilihan metode ini dipakai karena merupakan metode yang sederhana dan sudah banyak digunakan dalam laboratorium maupun industri, penentuannya hanya didasarkan pada perubahan warna yang terjadi pada sampel dan sering disebut sebagai titik akhir titrasi.

- ❖ Ditimbang sebesar 2 gram minyak dan dimasukkan ke dalam erlenmeyer 250 ml
- ❖ ditambahkan 25 ml etanol 95 % dan dipanaskan pada suhu 40 C,
- ❖ ditambahkan 2 ml indikator pp,
- ❖ lakukan titrasi dengan larutan 0,05 M KOH sampai muncul warna merah jambu dan tidak hilang selama 30 detik.
- ❖ Dihitung asam lemak bebas (%FFA) dengan rumus

$$\% FFA = \frac{\text{mol KOH} \times M \text{ KOH} \times \text{BM Minyak}}{\text{Berat sampel} \times 1000} \times 100\%$$

Keterangan:

% FFA : Kadar asam lemak bebas

ml KOH : Volume titran KOH

M KOH : Molaritas larutan KOH (mol/L)

BM : Berat molekul 256

Persamaan reaksi dari titrasi asam basa ini dapat dilihat pada gambar di bawah ini:



3.5.5. Tahap Produksi Biodiesel

Proses esterifikasi

Pada proses esterifikasi, maka bahan-bahan yang diperlukan adalah minyak (lemak), metanol, asam sulfat pekat, dan KOH padatan sebagai katalis. Dan alat-alat yang diperlukan adalah *hot plate*, *magnetic stirrer*, labu leher tiga, thermometer, kondensor, labu pemisah, erlenmeyer, gelas piala, timbangan, gelas ukur dan pipet volumetrik.

Rincian metode yang dilakukan adalah sebagai berikut (Huang, 2009):

1. Ukur jumlah minyak yang akan di proses, (satuan volume atau satuan bobot, yang penting konsisten).
2. Setting labu tiga leher di atas hotplate, pasang thermometer, kondensor dan jalankan
3. Masukkan minyak yang telah ditimbang ke dalam labu tiga leher. Panaskan minyak tersebut sampai suhu 55 °C. Minyak yang digunakan dalam reaksi adalah 50 ml.
4. Sambil menunggu naiknya suhu, siapkan larutan metanol dan asam sulfat. Jumlah metanol yang diperlukan dalam reaksi 12,5 ml.. Katalis asam 1-2 ml asam sulfat. Jumlah KOH yang dimasukkan bervariasi yaitu 0,5 gram, 0,25 gram dan 0,125 gram.
5. Hati-hati saat melakukan pencampuran metanol dan asam sulfat, Karena reaksinya bersifat eksoterm dan timbul cipratan (splash).
6. Masukkan larutan metoksida tersebut ke dalam minyak yang suhunya telah mencapai 55°C
7. Jalankan proses reaksi selama 1 jam dengan suhu konstan 55-60 °C dan lakukan pengadukan.

8. Reaksi ditandai dengan adanya perubahan warna minyak menjadi lebih keruh (lebih putih) dan viscos.
9. Setelah reaksi selesai, tuangkan larutan ke dalam labu pemisah. Hasil reaksi esterifikasi adalah alkil ester yang bercampur minyak. setelah dipisahkan dalam labu pemisah akan terbentuk 3 lapisan yang berbeda, lapisan bawah adalah minyak yang bercampur dengan alkil ester (produk), lapisan tengah (kemungkinan adalah gum, sabun dan senyawa lain) dan lapisan atas adalah alkohol yang telah berubah warna menjadi kecoklatan. Proses pengendapan ini berlangsung selama beberapa jam. Semakin lama waktunya, pemisahan akan semakin sempurna.

Selanjutnya dapat dilakukan proses transesterifikasi. Transesterifikasi adalah reaksi antara trigliserida dengan alkohol menghasilkan ester dan gliserin. Alkohol yang sering digunakan adalah metanol, etanol dan isopropanol sedangkan katalis yang sering digunakan adalah KOH maupun NaOH. Berikut adalah prosedur yang harus dilakukan:

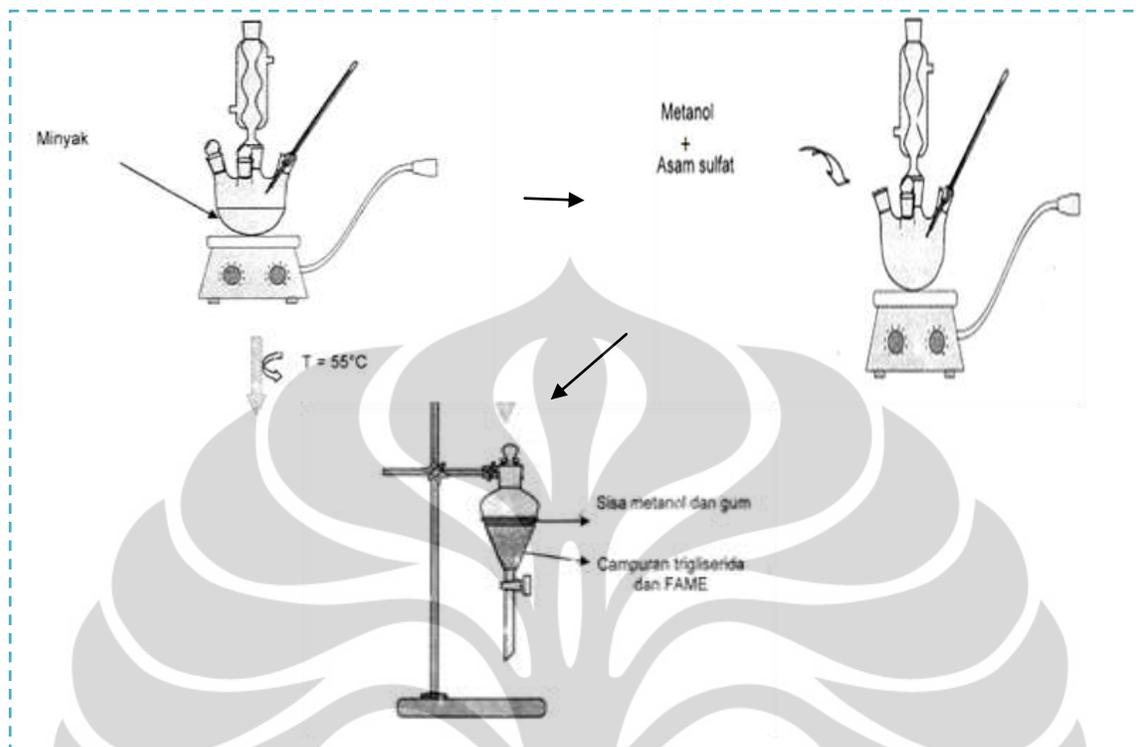
1. Seting labu tiga leher di atas hotplate pasang kondensor dan jalankan.
2. Hasil pemisahan dari settling tersebut kita ambil lapisan paling bawahnya dan di masukkan dalam labu tiga leher.
3. Panaskan minyak tersebut sampai suhu 55°C .
4. Sambil menunggu naiknya suhu siapkan larutan metoksida (campuran metanol dan KOH) Jumlah metanol yang diperlukan adalah 15% dari minyak dan KOH sama dengan berat yang digunakan pada tahap esterifikasi. Reaksi dari metanol dan KOH adalah eksoterm.
5. Masukkan larutan metoksida tersebut ke dalam minyak yang telah mencapai 55°C
6. Jalankan proses reaksi selama 1 jam dengan suhu konstan $55-60^{\circ}\text{C}$
7. Reaksi ditandai dengan adanya perubahan warna minyak menjadi lebih keruh (sedikit merah kecoklatan)

8. Setelah reaksi selesai tuangkan larutan dalam labu pemisah Hasil reaksi trans-esterifikasi adalah alkil ester (biodiesel) dan gliserol. Dalam tahap pengendapan ini akan terbentuk 2 lapisan. Alkil ester berada pada lapisan atas dan gliserol pada lapisan bawah. Lapisan gliserol kita pisahkan dan kita ambil biodiesel (alkil ester) untuk diproses lebih lanjut.

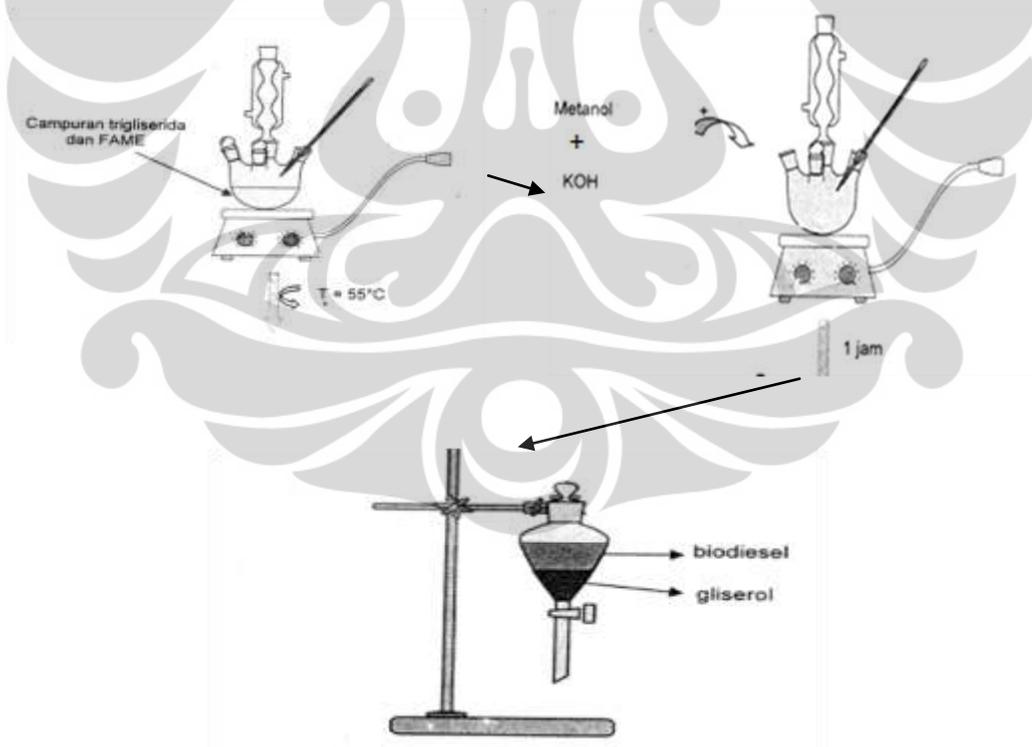
Biodiesel yang diperoleh dari hasil transesterifikasi masih kasar. Di dalamnya masih ada pengotor yang berupa sisa-asam lemak, sabun, gliserol, dan senyawa lain. Maka dari itu masih diperlukan proses pemurnian untuk memisahkan senyawa-senyawa tersebut.

Proses pertama yang dilakukan adalah pencucian. Pencucian diperlukan untuk memisahkan pengotor yang terdapat pada biodiesel. Pengotor akan terikat pada air, sehingga air menjadi keruh warnanya (sabun). Pencucian dilakukan dengan menambahkan 20% air ke dalam biodiesel. Lakukan pengadukan dan setling untuk memisahkan pengotor yang terdapat dalam air dari biodiesel. Lakukan pencucian berulang-ulang sampai air pencuci tidak berubah warna.

Selanjutnya adalah proses evaporasi untuk menghilangkan air dari proses pencucian. Penguapan atau evaporasi dilakukan dengan cara memanaskan biodiesel yang mengandung air sampai titik uap air 115 °C. Air yang teruapkan ditandai dengan adanya gelembung uap air dari dasar penampung. Karena air memiliki bobot jenis lebih tinggi dari biodiesel, maka air berada di bagian bawah. Setelah tidak ada gelembung lagi, maka penguapan dianggap selesai. Adanya pemanasan akan mengakibatkan warna biodiesel menjadi lebih gelap.



Gambar 3.2 Tahap esterifikasi



Gambar 3.3 Tahap Trans-esterifikasi

3.5.6. Analisa Biodiesel

Biodiesel yang didapat akan dianalisa menggunakan GC-MS untuk mengetahui ada tidaknya metil ester dari hasil esterifikasi dan transesterifikasi.



BAB 4

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Analisis Prosedur Penelitian

4.1.1 Penentuan Pelarut Yang Digunakan

Pemilihan pelarut didasarkan pada kemampuan pelarut untuk mengekstrak minyak yang ada dalam spent bleaching earth. Dikarenakan sifat kepolaran trigliserida adalah non polar maka digunakan 3 pelarut non polar dan 1 pelarut bersifat polar apriotik . Pelarut yang digunakan dipilih berdasarkan sifatnya yaitu:

- ❖ Selektif
Pelarut harus dapat melarutkan semua zat minyak (trigliserida) dengan cepat dan sempurna serta sesedikit mungkin melarutkan bahan lain yang tidak diinginkan.
- ❖ Mempunyai titik didih yang cukup rendah
Hal ini supaya pelarut mudah dapat diuapkan tanpa menggunakan suhu tinggi, namun titik didih pelarut tidak boleh terlalu rendah karena akan mengakibatkan kehillangan akibat penguapan
- ❖ Bersifat *inert*.
Artinya pelarut tidak bereaksi dengan komponen trigliserida dan *spent bleaching earth*
- ❖ Murah dan mudah didapatkan
Hal ini berkaitan dengan tingkat efisiensi ekonominya.

Dari alasan di atas maka dipilihlah pelarut yang sesuai dan telah dilakukan dalam berbagai penelitian:

1. *Acetone*

Pelarut ini bersifat *polar apriotic*, dengan titik didih sangat rendah yaitu 56 °C sehingga persentasi kehilangan pelarut saat ekstraksi sangat besar $\pm 15\%$. Dari penelitian sebelumnya diketahui bahwa *acetone* dapat mengekstarak trigliserida dari SBE dan memberikan yield minyak $\geq 70\%$ dari total minyak dalam *spent bleaching earth* (Zahrani, 2010).

2. *Petroleum eter*

Penggunaannya sangat menguntungkan karena bersifat selektif dalam melarutkan zat. Dari penelitian sebelumnya diketahui *petroleum eter* dapat mengekstrak minyak dalam SBE sebanyak $\geq 60\%$ dari total minyak (Chanrai, 2003)

3. *Petroleum benzene*

Benzena tidak hanya melarutkan minyak hasil ekstraksi tapi juga melarutkan lilin, *albumin*, dan zat warna sehingga minyak hasil ekstraksi dengan benzene berwarna gelap, lebih kental. Biasanya digunakan untuk mengekstraksi minyak yang mempunyai titik didih lebih rendah, misalnya minyak gandum (Irawan, 2010).

4. *N hexane*

Dari penelitian-penelitian sebelumnya hexane dapat mengekstrak minyak dari SBE dalam jumlah besar dan umumnya penelitian tentang *spent bleaching earth* menggunakan pelarut hexane dalam mengekstrak minyak (Zahrani, 1999), (Huang, 2008) dan (Kheang, 2007).

4.1.2 Tahap Preparasi Sampel *Spent Bleaching Earth* (SBE)

Sampel pada penelitian ini adalah *spent bleaching earth* yang diperoleh dari salah satu perusahaan minyak goreng di Pulo Gadung, Jakarta. Selanjutnya sampel di persiapkan dengan cara memecah dan mengayak sampel yang menggumpal sehingga ukuran partikelnya seragam untuk memudahkan proses ekstraksi dan menghilangkan kotoan yang bukan merupakan SBE. Selain itu, minyak yang ingin di ekstrak struktur bagian dalam dari matriks padatan maupun sel. Salah satu kegiatan preparasi yang harus dipertimbangkan dari padatan adalah dengan menggiling padatan yang akan diekstraksi.

Dengan mengubah ukuran fisik SBE menjadi lebih kecil merupakan salah satu upaya untuk memperluas bidang kontak antara pelarut dengan daun sehingga memperbesar laju perpindahan massa dari daun ke pelarut. SBE yang telah dipreparasi ukuran disimpan dalam wadah tertutup agar dapat terlindung dari kontaminan.

Kemudian untuk mengetahui rata-rata minyak total dalam SBE dilakukan dengan cara (Zahrani , 2000):

$$\text{Total Oil Content} = \text{Di Furnace 1000} - (\text{Loss Of Ignition} + \text{Kadar air})$$

Tabel berikut merupakan hasil analisa awal SBE.

Tabel 4.1 Analisa Awal SBE

| Metode | Perlakuan | Yeild (%) |
|--------------------------|--------------------------|-----------|
| (Zahrani , 2000) | Di <i>Furnace</i> 1000 C | 48.963 |
| ASTM D 7582 | Loss Of Ignition | 17.32 |
| ASTM D 7582 | Kadar Air | 8.013 |
| <i>Total Oil Content</i> | | 23.63 |

Dari perhitungan tersebut diketahui bahwa dalam setiap partikel *spent bleaching earth* mengandung rata-rata minyak yang teradsorpsi dari proses bleaching CPO sebesar 23% dari berat SBE-nya. Perhitungan kadar minyak ini digunakan untuk mengetahui jumlah minyak maksimal yang dapat terekstrak dari berat sampel per ekstraksinya.

4.1.3 Tahap Ekstraksi Maserasi

Ekstraksi dengan maserasi merupakan teknik yang paling sederhana dalam proses ekstraksi. Metode ini dilakukan hanya dengan mengkontakkan sampel dengan pelarutnya secara langsung dengan waktu tertentu tanpa perlu adanya penambahan panas. Waktu tersebut adalah lamanya keseimbangan antara bahan yang diekstraksi pada bagian dalam sel dengan luar sel telah tercapai. Pada teknik ekstraksi ini harus dilakukan pengadukan/pengocokan secara berkala untuk mempercepat tercapainya keseimbangan antara pelarut dan sampel dan memperbesar luas kontak serta meratakan proses ekstraksi. Metode ini dipilih karena kapasitasnya yang besar dan flexible serta

penggunaan suhu ruang yang mana penggunaan suhu tinggi dapat menyebabkan peningkatan asam lemak bebas yang akan menurunkan kualitas minyak.

Berdasarkan model kinetika Pawliszyn, proses ekstraksi maserasi SBE ini dapat di gambarkan berikut ini: pelepasan kembali molekul minyak yang telah berikatan dengan gugus aktif pada SBE dari permukaan matriks SBE, minyak yang berada di permukaan dan didalam SBE berdifusi dari fasa padat ke fasa cair sehingga terjadi pemisahan dari matriks padatan, dan solubilisasi minyak yang ingin di ekstrak ke dalam pelarut yang digunakan.

Pada penelitian ini, ekstraksi SBE dengan maserasi dilakukan dengan berbagai variasi, untuk mengetahui pengaruhnya terhadap hasil dan kualitas ekstrak. Dalam penelitian ini, metode ekstraksi ini setiap jamnya memerlukan pengocokan. Selain itu keadaan diam selama proses ekstraksi menyebabkan turunnya partikel SBE (karena memiliki masa jenis lebih berat dari pelarut) , membentuk seperti lumpur dan mengeras sehingga memperkecil kontak antara pelarut dan SBE sehingga menurunkan perpindahan massa bahan yang akan diekstrak .

Selanjutnya setelah beberapa waktu yang ditentukan minyak terkstrak dari SBE dan terlarut dalam pelarut. Hasil ekstra, pelarut dan SBE sisa hasil ekstraksi dipisahkan. Pemisahan fase cair dan padat dilakukan dengan penyaringan menggunakan kertas saring. Filtrate yang terkumpul/ tertahan di kertas saring di *press* untuk mengambil sisa pelarut dan minyak. Fase cair hasil ekstraksi perlu diperhatikan apakah masih ada SBE yang terlarut dalamnya. Dengan adanya SBE maka akan meningkatkan suhu didih dari pelarut yang akan dipisahkan dengan minyak.

Selanjutnya pelarut dan hasil ekstrak yang berada dalam satu fase (cair) dipisahkan lagi berdasarkan perbedaan tekanan uapnya. Dikarenakan penelitian ini hanya ingin meninjau yeildnya hasil ekstrak maka dipilihlah cara termudah dan tercepat yaitu menggunakan evaporasi. Evaporasi disini memisahkan pelarut dengan hasil ekstraknya dengan cara pemanasan mendekati titik didih pelarutnya. Namun evaporasi disini tidak sepenuhnya memisahkan pelarut dengan minyak hasil ekstrasi. Dalam

minyak hasil ekstraksi masih terkandung pelarut walaupun dalam jumlah yang sangat sedikit.

4.1.4 Tahap Produksi Biodiesel

Pada tahap ini hasil ekstraksi akan digunakan sebagai bahan baku pembuatan biodiesel. Pemilihan biodiesel dikarenakan manfaat yang lebih besar jika hasil ekstrak ini di konversi menjadi sebuah bahan yang mempunyai nilai guna lebih tinggi . Minyak hasil ekstraksi biasanya mempunyai kualitas rendah dimana tingginya nilai FFA dan angka peroksida. Hal ini menjadikannya tidak cocok untuk aplikasi dalam bentuk makanan (Huang,2009) .

Produksi biodiesel ini dilakukan dalam 2 tahapan utama yaitu:

❖ Reaksi Esterifikasi

Dimana pada proses ini dilakukan dengan mereaksikan asam lemak bebas (FFA) dengan alkohol rantai pendek (metanol atau etanol) menghasilkan metil ester asam lemak (FAME) dan air. Katalis yang digunakan adalah H_2SO_4 pekat. Jika minyak berkadar FFA tinggi langsung ditransesterifikasi dengan katalis basa maka FFA akan bereaksi dengan katalis membentuk sabun. Terbentuknya sabun dalam jumlah yang cukup besar dapat menghambat pemisahan gliserol dari metil ester dan berakibat terbentuknya emulsi selama proses pencucian. Jadi esterifikasi digunakan sebagai proses pendahuluan untuk mengkonversikan FFA menjadi metil ester sehingga mengurangi kadar FFA.

❖ Reaksi Transesterifikasi

Transesterifikasi adalah proses yang mereaksikan trigliserida dalam minyak nabati atau lemak hewani dengan alkohol rantai pendek seperti metanol atau etanol (pada saat ini sebagian besar produksi biodiesel menggunakan metanol) menghasilkan metil ester asam lemak (Fatty Acids Methyl Esters / FAME) atau biodiesel dan gliserol (gliserin) sebagai produk samping. Katalis yang digunakan pada proses transesterifikasi adalah basa/alkali, menggunakan

kalium hidroksida (KOH). Alasan dari penggunaan katalis ini adalah dengan menggunakan KOH maka proses akan berjalan lebih ekonomis karena tidak membutuhkan suhu dan tekanan tinggi (Heniarita, 2003). ini adalah

Syarat dari reaksi ini adalah minyak berkadar FFA < 5%. Jika minyak berkadar FFA tinggi (> 5%) langsung ditransesterifikasi dengan katalis basa maka FFA akan bereaksi dengan katalis membentuk sabun. Terbentuknya sabun dalam jumlah yang cukup besar dapat menghambat pemisahan gliserol dari metil ester dan berakibat terbentuknya emulsi selama proses pencucian. Jadi esterifikasi digunakan sebagai proses pendahuluan untuk mengkonversikan FFA menjadi metil ester sehingga mengurangi kadar FFA dalam minyak nabati dan selanjutnya ditransesterifikasi dengan katalis basa untuk mengkonversikan trigliserida menjadi metil ester.

4.2 Hasil dan Analisis

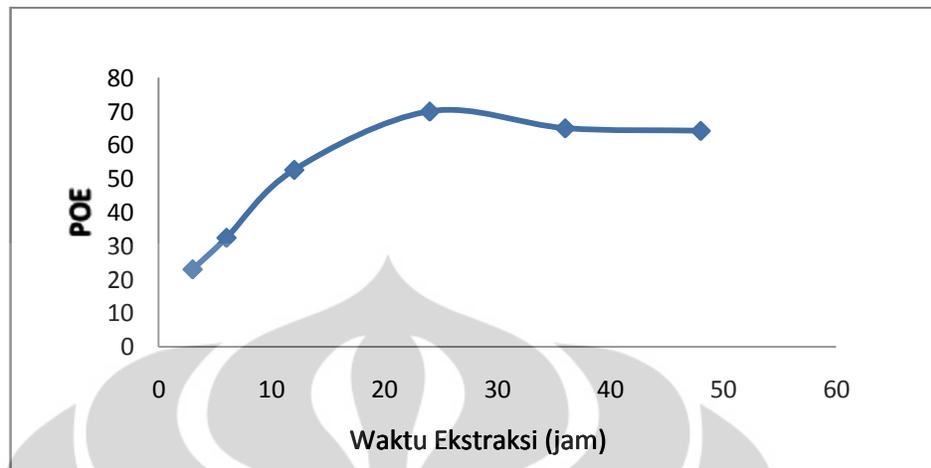
Pada sub bab ini akan dibahas hasil dari penelitian yang telah dilakukan beserta analisisnya.

4.2.1 Variasi Waktu Ekstraksi

Tahap ini dilakukan untuk mengetahui pengaruh waktu terhadap kuantitas dan kualitas minyak yang dihasilkan. Selain itu digunakan juga untuk menentukan waktu optimal yang akan digunakan pada saat tahap produksi bahan baku biodiesel. Pada tahap ini di gunakanan pelarut *acetone* dengan perbandingan pelarut terhadap sampel 1:2 (gram/ml).

❖ POE (Percentage Of Oil Extraction)

Hasil ekstraksi pada variasi waktu ekstraksi dapat dilihat pada gambar berikut ini.

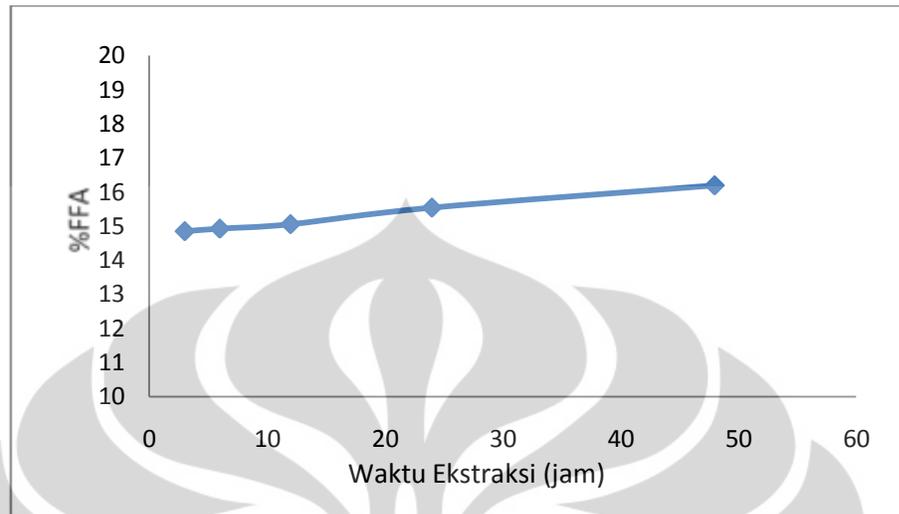


Gambar 4.1 POE dihasilkan menggunakan dengan variasi waktu ekstraksi.

(Pelarut *acetone*, perbandingan pelarut 1:2)

Dari Gambar 4.1 dapat disimpulkan bahwa lamanya waktu proses ekstraksi sangat berpengaruh terhadap minyak yang dihasilkan. Dari ekstraksi dengan maserasi ini diketahui bahwa nilai tertinggi adalah pada saat waktu ekstraksi 24 jam dan selanjutnya mulai perlahan-lahan mengalami penurunan. Dari grafik diketahui bahwa rendemen minyak yang dihasilkan berbeda dalam berbagai perubahan waktu. Kenaikan waktu proses yang digunakan menghasilkan kenaikan rendemen pada minyak yang dihasilkan. Lamanya waktu akan mempermudah penetrasi pelarut kedalam bahan baku, kelarutan komponen-komponen minyak berjalan dengan perlahan sebanding dengan kenaikan waktu, akan tetapi setelah mencapai waktu optimal jumlah minyak yang terambil mengalami penurunan. Hal ini disebabkan komponen minyak pada bahan baku jumlahnya terbatas dan pelarut yang digunakan mempunyai batas kemampuan untuk melarutkan bahan yang ada, sehingga walaupun waktu ekstraksi diperpanjang *solute* yang ada pada bahan sudah tidak ada. Di samping itu dengan penambahan waktu akan terjadi dekomposisi dari komponen-komponen selain minyak termasuk didalamnya impuritas yang menyebabkan perubahan sifat komponen tersebut misalnya titik didih komponen baru lebih rendah dari titik didih komponen sebelumnya sehingga menjadi lebih menguap dan akhirnya ikut terkondensasi.

❖ %FFA(Asam Lemak Bebas)



Gambar 4.2 FFA ekstraksi dihasilkan dengan variasi waktu ekstraksi (Pelarut *acetone*, perbandingan pelarut 1:2)

Dari gambar 4.2 dapat dilihat bahwa minyak hasil ekstraksi memiliki nilai FFA yang tinggi. Hal ini dikarenakan minyak yang terkandung dalam SBE sudah tidak memiliki kualitas yang baik. Selain itu jika dilihat dari analisa awal SBE yang memiliki kadar air $\pm 8\%$, dapat disimpulkan terjadinya reaksi hidrolisis dengan air sebelum proses ekstraksi terjadi. Semakin banyaknya air yang terkandung maka semakin tinggi angka asam bebasnya. Semakin banyak kandungan air pada minyak maka akan mempercepat hidrolisa trigliserida, memberikan kondisi yang baik bagi pertumbuhan mikroba dan mempengaruhi densitas minyak dan merangsang reaksi kontaminasi lain seperti logam (Perdana, 2011).

Reaksi hidrolisis lemak bersifat reversible. Reaksi merupakan reaksi kesetimbangan dan kondisi tercapai bila kecepatan reaksi pemecahan lemak sama dengan reaksi pembentukan lemak. Reaksi hidrolisis lemak berlangsung secara bertahap yaitu pembentukan isomer diasilgliserol, proses pembentukan alpha & betha monoasilgliserol dan proses pembentukan gliserol.

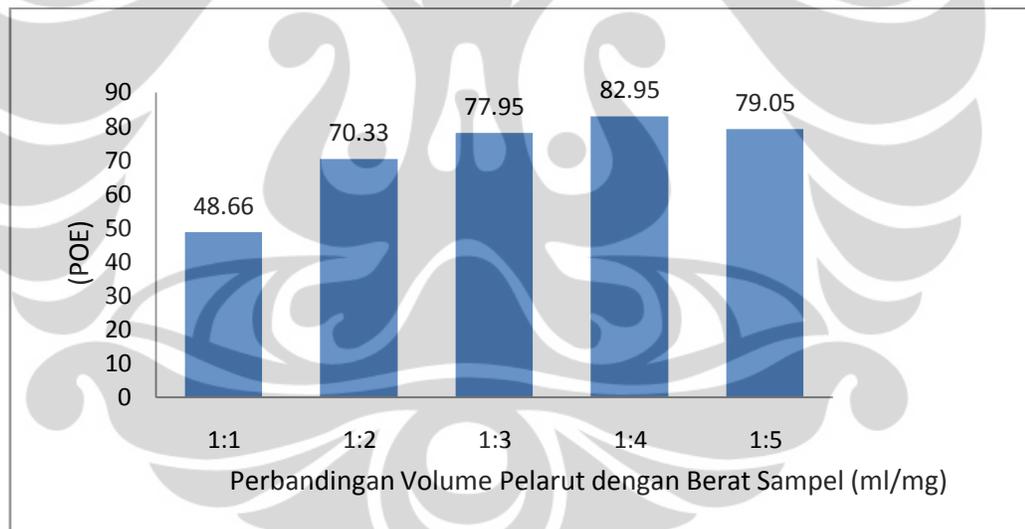
Dari gambar 4.2 dapat kita lihat semakin lama waktu ekstraksi maka nilai FFAnya semakin meningkat, namun peningkatan nilai FFA tidak terlalu

signifikan. Hal ini menjadikan waktu ekstraksi hanya berpengaruh kecil terhadap nilai FFA yang terkandung dalam minyak yang didapat. Dapat dilihat bahwa nilai terendah dari nilai FFA-nya adalah 14, 48% ml/mg KOH sedangkan nilai tertingginya pada waktu 48 jam sekitar 16,2 % ml/mg KOH.

4.2.2. Variasi Perbandingan Volume Pelarut Terhadap Berat Sampel

Tahap ini dilakukan untuk mengetahui pengaruh perbandingan volume pelarut terhadap berat sampel terhadap kuantitas dan kualitas minyak yang dihasilkan. Selain itu digunakan juga untuk menentukan perbandingan volume pelarut terhadap berat sampel optimal yang akan digunakan pada saat tahap produksi bahan baku biodiesel. Pada tahap ini di gunakanan pelarut *acetone* dengan waktu ekstraksi 24 jam.

❖ POE (percentage of oil extraction)



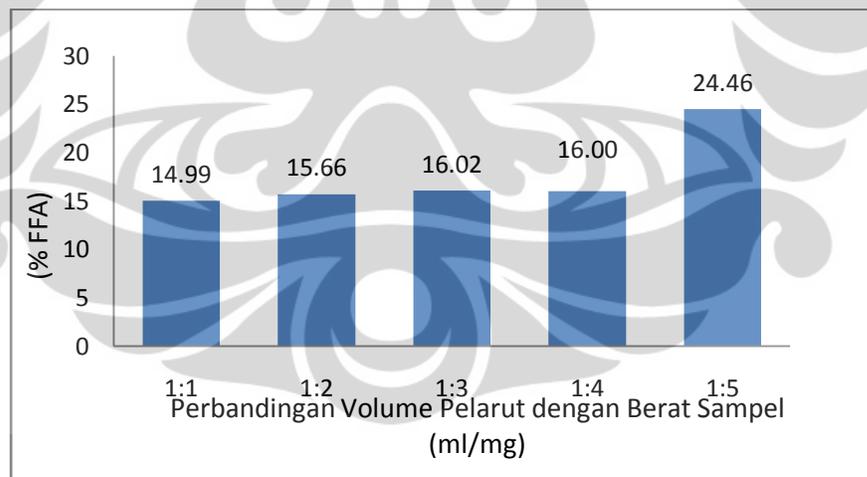
Gambar 4.3 POE Dihasilkan Menggunakan Dengan Variasi Perbandingan Pelarut (Pelarut *acetone*, waktu 24 jam)

Dari gambar 4.3 Perbandingan banyaknya volume pelarut dengan berat sampel sebagai pelarut mempengaruhi rendemen minyak yang dihasilkan. Dari grafik diketahui bahwa rendemen minyak yang dihasilkan dalam berbagai perbandingan pelarut dengan berat sampel memperlihatkan perubahan yang

signifikan. Pada perbandingan volume pelarut dengan berat sampel 1:1 rendemen minyak didapat sangatlah kecil, hal ini dikarenakan pelarut yang dibutuhkan tidak cukup untuk mempenetrasi sampel dan melarutkan minyak yang ada ke dalam pelarut. Pada perbandingan pelarut volume 4:1 diperoleh rendemen minyak yang terbesar, karena jumlah pelarut mencukupi untuk berpenetrasi kedalam bahan sehingga minyak dapat dilarutkan oleh pelarut secara optimal. Dengan demikian bahan yang akan dilarutkan akan mudah larut dalam pelarut.

Kemudahan kelarutan bahan dalam pelarut akan memperbesar nilai solubility. Apabila pelarut yang digunakan terlalu banyak rendemen minyak akan turun karena benzena tidak hanya melarutkan minyak tetapi juga melarutkan zat pengotor lain. Penggunaan pelarut yang terlalu banyak juga tidak efektif dan efisien karena mengakibatkan impuritas yang ikut terlarut semakin banyak dan waktu yang digunakan untuk tahap pemurnian pelarut dan minyak semakin lama, sehingga akan terjadi dekomposisi dari minyak dan impuritas yang diperoleh menyebabkan perubahan sikap dan komposisi minyak (Zahrani, 2011).

❖ %FFA (Asam Lemak Bebas)



Gambar 4.4 FFA Ekstraksi Dihasilkan Dengan Variasi Perbandingan Pelarut

(Pelarut *acetone*, waktu 24 jam)

Dari gambar 4.4 dapat dilihat bahwa perbandingan volume pelarut dengan berat sampel memberikan pengaruh yang tidak signifikan pada nilai

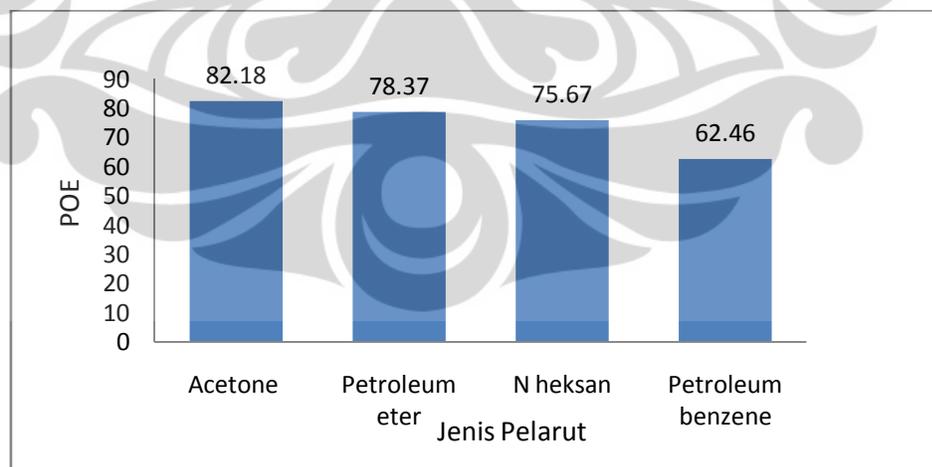
FFA. Namun pada perbandingan volume pelarut dengan berat sampel 1:5 mengalami peningkatan yang signifikan. Hal ini berkaitan dengan waktu evaporasi dimana waktu yang dibutuhkan untuk memisahkan semakin lama sehingga merusak minyak (terjadi dekomposisi) dan juga pengaruh impuritas dimana akan meningkatkan nilai FFA karena impuritas itu mengandung air.

Dari grafik dapat dilihat bahwa nilai FFA yang terkandung dalam minyak hasil ekstraksi cukup besar (15-25%). Hal ini dikarenakan minyak yang ada dalam sampel SBE sudah mengalami kerusakan akibat konversi trigliserida menjadi FFA. Hal ini dapat disebabkan perlakuan SBE sebelum dilakukan proses ekstraksi.

4.2.3. Variasi jenis pelarut yang digunakan

Tahap ini dilakukan untuk mengetahui pengaruh pelarut ekstraksi terhadap kuantitas dan kualitas minyak yang dihasilkan. Selain itu digunakan juga untuk menentukan pelarut ekstraksi optimal yang akan digunakan pada saat tahap produksi bahan baku biodiesel. Pada tahap ini di gunakan perbandingan volume pelarut terhadap berat sampel 4:1 ml/mg dengan waktu ekstraksi 24 jam.

❖ POE (percentage of oil extraction)

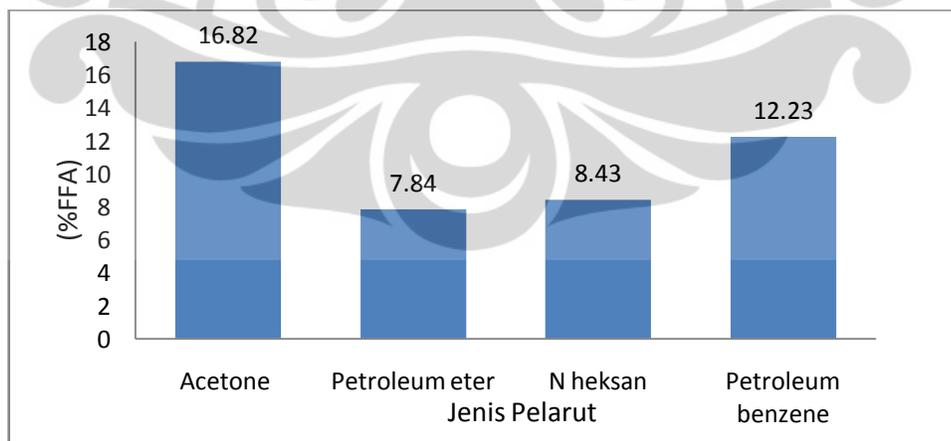


Gambar 4.5 POE Dhasilkan Menggunakan Dengan Variasi Pelarut

(Waktu 24 Jam, Perbandingan Pelarut Terhadap Sampel 1:4)

Dari gambar 4.5 jenis pelarut yang digunakan mempengaruhi rendemen minyak yang dihasilkan. Dari grafik diketahui bahwa rendemen minyak yang dihasilkan dalam berbagai pelarut dengan berat sampel memperlihatkan perubahan yang signifikan. Pada penggunaan pelarut bersifat polar aprotik (*acetone*) didapat minyak yang dihasilkan sebesar 82 %. Namun dapat pada pelarut ini warna minyak yang dihasilkan berwarna hitam pekat (Lampiran 4, Gambar 4.4). Hal ini dapat disebabkan adanya kehadiran komponen polar dari minyak, karena sifatnya yang polar aprotik *acetone* dapat mengikat komponen polar dan non polar (Lim, 2009). Sedangkan untuk pelarut non-polar yaitu *petroleum benzene*, *n-hexana*, dan *petroleum eter* nilainya berturut-turut 65%, 75% dan 78%. Untuk pelarut *petroleum benzene* kecilnya nilai POE dikarenakan pelarut ini lebih selektif dalam melarutkan komponen minyak berupa lilin, *albumin*, dan zat warna, sehingga minyak yang berupa trigliserida tidak terlalu banyak terekstrak, sedangkan untuk *n hexane* dan *petroleum eter* nilainya medium dikarenakan pelarut ini sangat baik melarutkan zat non polar. makin panjang rantai maka semakin tidak polar senyawa tersebut. Makin panjang rantai alkil suatu senyawa maka kelarutannya dalam pelarut polar berkurang, sebaliknya makin mudah larut dalam pelarut non polar (Purba, Michael, 1989).

❖ %FFA



Gambar 4.6 FFA Ekstraksi Dihasilkan Dengan Variasi Pelarut Ekstraksi

(Waktu 24 Jam, Perbandingan Pelarut Terhadap Sampel 1:4)

Dari gambar 4.6 dapat terlihat bahwa nilai FFA tertinggi adalah *acetone* sebesar 16,82% ml/mg KOH. Tingginya nilai FFA pada minyak hasil ekstraksi dengan *acetone* karena adanya kehadiran zat polar yang mana salah satunya adalah air. Air dapat menyebabkan hidrolisa trigliserida menjadi FFA. Hal ini menyebabkan FFA dalam minyak meningkat. Selanjutnya untuk *petroleum eter* dan *n* heksan memiliki nilai asam lemak yang rendah dibandingkan pelarut lain. Hal ini dikarenakan *petroleum eter* dan *n* heksan selektif dalam melarutkan zat nonpolar yaitu trigliserida. Sedangkan untuk pelarut *petroleum benzene* pengaruh titik didihnya yang tinggi yaitu 80°C maka pada saat evaporasi (pemisahan pelarut dengan minyak) maka minyak hasil ekstrak terdegradasi menjadi asam lemak bebas dan pengaruh tingginya titik didih tersebut maka waktu pemisahan akan semakin lama.

4.2.4. Penentuan Kondisi Optimum Ekstraksi Untuk Produksi Bahan Baku Biodiesel dengan menggunakan *software Design Expert 8.0*.

Rancangan metode yang digunakan pada program *Design Expert V.7* (dx7) adalah *Response Surface Optimal.Design* Rancangan ini digunakan karena sesuai dengan faktor perlakuan pada penelitian ini, yaitu perlakuan perubahan waktu,, perbandingan pelarut terhadap sampel dan juga jenis pelarut yang diubah-ubah untuk memperoleh respon yang diinginkan. Pada tahap ini, hal penting yang harus diperhatikan adalah menentukan variabel (komponen), rentang nilai, dan respon yang diinginkan.

Table 4.2 Input *design expert 8.0*

| | Nama | Unit | Type | Level | L(1) | L(2) | L(3) | L(4) |
|--------------|----------------------|---------------|------------|-------|--------------------------|-----------------------|----------|----------------|
| A(Numeric) | Waktu | jam | Continuous | N/A | 3 | 48 | | |
| B(Numeric) | Perbandingan pelarut | ml/mg | Continuous | N/A | 1 | 5 | | |
| C(Categoric) | Jenis Pelarut | Jenis Pelarut | Nominal | 4 | <i>Petroleum benzene</i> | <i>Petroleum eter</i> | N-Heksan | <i>Acetone</i> |

Pada bagian optimasi dengan program *Design Expert V.7* ini ditentukan terlebih dahulu respon mana yang signifikan yang kemudian dimasukkan ke dalam tahap optimasi ini seperti dapat dilihat pada table 23. Nilai respon POE berkisar antara 22,96-82,94%, dengan nilai rata-rata (mean) adalah 66.24 dan standar deviasi 22.86, sedangkan nilai response nilai FFA adalah 7.8-24,4 dengan nilai rata-rata (mean) adalah 14.25 dan standar deviasi 7.94. Hasil tabel *fitsummary* dan ANOVA dapat dilihat pada lampiran 6.

Berikut merupakan persamaan hasil persamaan linier menggunakan design expert

- %POE

Petroleum benzene

$$\text{POE} = -74.81901 + (5.54726 * A) + (28.57511 * B) - (0.35495 * A * B) - (0.056325 * A^2 - 3.12850 * B^2)$$

Petroleum eter

$$\text{POE} = -71.64822 + (5.54726 * A) + (28.57511 * B) - (0.35495 * A * B) - (0.056325 * A^2 - 3.12850 * B^2)$$

N-Heksan

$$\text{POE} = -69.28002 + (5.54726 * A) + (28.57511 * B) - (0.35495 * A * B) - (0.056325 * A^2 - 3.12850 * B^2)$$

Acetone

$$\text{POE} = -47.93842 + (5.54726 * A) + (28.57511 * B) - (0.35495 * A * B) - (0.056325 * A^2 - 3.12850 * B^2)$$

- %FFA

Petroleum benzene

$$\begin{aligned} \% \text{FFA} = & +8.77345 + (0.36246 * A) - (4.22944 * B) - (0.025235 * A * B) \\ & - (1.04510E-003 * A^2) + (0.86504 * B^2) \end{aligned}$$

Petroleum eter

$$\%FFA = +7.64143 + (0.36246 * A) - (4.22944 * B) - (0.025235 * A * B) - (1.04510E-003 * A^2) + (0.86504 * B^2)$$

N-Heksan

$$\%FFA = +6.25367 + (0.36246 * A) - (4.22944 * B) - (0.025235 * A * B) - (1.04510E-003 * A^2) + (0.86504 * B^2)$$

Acetone

$$\% FFA = +15.59923 + (0.36246 * A) - (4.22944 * B) - (0.025235 * A * B) - (1.04510E-003 * A^2) + (0.86504 * B^2)$$

Berdasarkan persamaan-persamaan terlihat bahwa nilai POE dan FFA akan meningkat seiring yang ditandai dengan konstanta bernilai positif (+) dan berkurang yang ditandai dengan konstanta bernilai negative (-). Berdasarkan persamaan diatas dapat dilihat semakin besar waktu dan perbandingan pelarut yang digunakan akan memperbanyak minyak yang didapat dan semakin tingginya nilai FFA.

Pada bagian optimasi dengan program *Design Expert V.7* ini ditentukan terlebih dahulu respon mana yang signifikan yang kemudian dimasukkan ke dalam tahap optimasi ini seperti dapat dilihat pada table 4.5. Respon yang tidak signifikan tidak dimasukkan ke dalam optimasi. Dari analisa hasil sidik ragam didapat nilai :

Table 4.3 Response Anova

| Response | p-value Prob > F adalah | |
|------------|-------------------------|-------------|
| POE | < 0.0001 | significant |
| FFA | < 0.0001 | significant |

Setelah ditentukan respon-respon yang signifikan kemudian ditentukan *goal* dan *importance* setiap respon yang ingin dioptimasi. Pada penelitian ini response POE menjadi target utama maka nilai *importance* nya ++++++ dan range ditetapkan maksimum. Alasan pemilihan tingkat kepentingan tersebut

didasarkan pada optimasi proses ekstraksi dimana produk yang diinginkan sebesar mungkin dengan esefisien mungkin.

Table 4.4 Enam formula hasil optimasi dengan *Design Expert V.8*

| Number | Waktu | Perbandingan pelarut | Jenis Pelarut | POE | FFA | Desirability |
|--------|-------|----------------------|----------------|---------|---------|--------------|
| 1 | 26.00 | 3.81 | Acetone | 81.7978 | 18.0992 | 0.980867547 |
| 2 | 26.00 | 3.79 | Acetone | 81.7967 | 18.0461 | 0.980849246 |
| 3 | 26.00 | 3.83 | Acetone | 81.7966 | 18.1682 | 0.980847825 |
| 4 | 26.00 | 3.77 | Acetone | 81.7929 | 17.982 | 0.980786587 |
| 5 | 26.00 | 4.07 | Petroleum eter | 78.2445 | 7.84291 | 0.921630206 |
| 6 | 26.00 | 4.13 | Petroleum eter | 78.1726 | 7.91051 | 0.920430547 |

Formula dari proses optimasi yang disarankan oleh program *Design Expert V.7* adalah 6 formula dengan nilai *desirability* masing-masing 0.98; 0.98;0,98;0.92,;0,92. Formula yang dipilih adalah formula pertama karena memiliki nilai *desirability* tertinggi serta prediksi POE dan FFA nilai yang paling baik.

Kegiatan optimasi merupakan kegiatan untuk mencapai nilai *desirability* maksimum tetapi tujuan optimasi bukan untuk mencari nilai *desirability* sebesar 1.0 melainkan untuk mencari kondisi terbaik yang mempertemukan semua fungsi. Nilai *desirability* dari formula optimum ini adalah 0.98, yang artinya formula tersebut akan menghasilkan produk yang memiliki karakteristik yang paling optimal dan sesuai dengan keinginan kita sebesar 98%.

Nilai *desirability* yang dihasilkan sangat dipengaruhi oleh kompleksitas komponen, kisaran yang digunakan dalam komponen, jumlah komponen dan respon, serta target (*goal*) yang ingin dicapai dalam memperoleh formula optimum.

Kompleksitas jumlah komponen dapat terlihat pada persyaratan jumlah bahan baku yang dianggap penting dan berpengaruh terhadap produk untuk menentukan formulasi. Jumlah masing-masing bahan baku ditentukan dalam

selang yang berbeda-beda yang akan berpengaruh terhadap nilai *desirability*. Semakin lebar selang, maka penentuan formula optimum dengan *desirability* yang tinggi akan semakin sulit. Jumlah komponen dan respon juga turut mempengaruhi nilai *desirability*. Semakin banyak jumlah komponen dan respon, semakin sulit untuk mencapai keadaan optimum sehingga *desirability* yang dihasilkan kemungkinan rendah. Nilai masing-masing respon berbeda targetnya satu sama lain sesuai dengan keinginan formulator. Semakin besar tingkat kepentingan (*importance*) maka semakin sulit untuk memperoleh formula optimum dengan *desirability* yang tinggi.

Dari hasil variasi variasi yang telah dilakukan untuk mengetahui variabel apa saja yang paling optimal dalam mengekstrak minyak SBE, maka dipilihlah:

Waktu ekstraksi : 24 jam

Perbandingan pelarut dengan SBE : 1:4

Pelarut ekstraksi : Acetone

Pemilihan kondisi operasi diatas berdasarkan keoptimalan kuantitas dan kualitas yeild yang didapat. Selain itu, pertimbangan dari analisa kelimpahan dan kemudahan pelarut serta keekonomisan nya menjadi pertimbangan.

4.2.5. Tahap Produksi Biodiesel

Berikut merupakan hasil perhitungan neraca masa dengan variasi KOH

Table 4.5 Hasil Reaksi Esterifikasi

| Reaksi Esterifikasi | | | | |
|---------------------|--------------------|-------------------|--|-------------|
| | Percobaan | | | Perhitungan |
| Percobaan | Feed minyak (gram) | Feed metanol (ml) | FFA Sisa (%) dalam produk esterifikasi | yeild (%) |
| Running 1 | 50 | 15 | 0 | 100 |
| Running 2 | 50 | 15 | 0.40 | 98 |
| Running 3 | 50 | 15 | 0.40 | 98 |

Dari tahap ini, dapat dilihat bahwa minyak hasil ekstraksi dapat di konversi menjadi produk yang bernilai lebih tinggi yaitu biodiesel (metil ester). Dari table 4.1 dapat terlihat hasil konversi minyak menjadi metil ester dengan cara esterifikasi menggunakan asam mempengaruhi produk yang dihasilkan. Dari table 4.1 tersebut metil ester yang dihasilkan sudah cukup baik dengan yield yang besar $\geq 98\%$. Terlihat bahwa nilai konversi FFA menjadi metil ester. Dengan konversi tersebut FFA yang tidak bereaksi meningkat dengan semakin mengecilnya yield konversi.

Table 4.6 Hasil Reaksi trans-esterifikasi

| Trans-esterifikasi | | | | | | |
|--------------------|-------------------------|-------------------|------------|----------------|--------------------------|-------------------------------------|
| | Percobaan | | | | Perhitungan | |
| Percobaan | Feed hasil esterifikasi | Feed metanol (ml) | KOH (gram) | yeild (%) | Triglicerida sisa (gram) | Total masa biodiesel didapat (gram) |
| Running 1 | 50 | 40 | 1 | (saponifikasi) | - | - |
| Running 2 | 47.5 | 40 | 0.25 | 80 | 7.904 | 41.23 |
| Running 3 | 49 | 40 | 0.125 | 87 | 5.14 | 44.4 |

Dari tabel 4.2 dapat terlihat bahwa jumlah katalis yang digunakan mempengaruhi produk metil ester yang dihasilkan. Pada running 1 menggunakan katalis 2% dari jumlah umpan minyak terlihat mengalami kegagalan. Hal ini dikarenakan jumlah katalis yang berlebih maka reaksi saponifikasi lebih dulu terjadi.



Gambar 4.7 skema saponifikasi

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. Sehingga akibatnya konversi akan terganggu. Dan apabila sabun tersebut dalam jumlah yang besar maka akan mengemulsi minyak yang mengendap bersama gliserin dan juga dapat menghambat reaksi transesterifikasi (Yusuf, 2002). Sedangkan untuk KOH sebanyak 0.25 gram dan 0.125 gram reaksi transesterifikasi berjalan dengan baik, namun hasil konversi belum $\geq 97\%$, yang mana menandakan masih adanya trigliserida yang tidak terkonversi menjadi metil ester. Kandungan trigliserida ≥ 0.4 belum memenuhi standar biodiesel. Maka jika kandungan $\geq 0,4$ perlu dilakukan transesterifikasi kembali.

4.2.6. Analisa biodiesel menggunakan GC-MS (*Gas Chromatography-Mass Spectrometri*)

Identifikasi dengan GC-MS dilakukan untuk meyakinkan bahwa hasil sintesis yang diperoleh memang benar merupakan senyawa biodiesel. Hasil analisis sampel biodiesel dengan kromatografi gas tersebut terlihat pada lampiran 6. Kromatogram yang diperoleh menunjukkan adanya 5 puncak (untuk KOH 0.25gram) dan 4 puncak (untuk KOH 0,125gram) dengan waktu retensi (tR) dan luas puncak (%) seperti pada Tabel 4.3 dan 4.4 . Konsentrasi setiap senyawa yang telah dipisahkan oleh GC

dapat dihitung dari luas puncak yang terbentuk karena konsentrasi berbanding lurus dengan luas puncak.

Berdasarkan data tersebut diduga biodiesel hasil sintesis ini untuk KOH 0,25 gram mengandung 5 senyawa, dengan kelimpahan yang paling tinggi dimiliki oleh puncak 2, sedangkan kelimpahan yang paling kecil dimiliki oleh puncak 1. Sedangkan, untuk hasil sintesis KOH 0,25 gram mengandung 4 senyawa, dengan kelimpahan yang paling tinggi dimiliki oleh puncak 1, sedangkan kelimpahan yang paling kecil dimiliki oleh puncak 4. Tiap puncak hasil GC, dianalisis dengan MS dan dibandingkan dengan data base yang ada.

Dari data MS dapat dinyatakan bahwa hasil sintesis dari penelitian ini adalah memang benar merupakan senyawa biodiesel, yakni metil ester. Senyawa metil ester yang diperoleh tersebut sesuai dengan kandungan asam lemak yang terdapat pada bahan dasar minyak kelapa sawit yang digunakan untuk sintesis ini seperti : asam palmitat, asam stearat, asam linoleat, asam oleat. Namun senyawa metil *tridecanoate* tidak sesuai dengan kandungan asam lemak pada kelapa sawit. Kemungkinan senyawa metil ester yang tidak sesuai ini diperoleh dari hasil esterifikasi dan transesterifikasi asam lemak yang berasal dari SBE.

Table 4.7 Analisa GC-MS dengan menggunakan KOH 0,25 gram

| Peak | R time | I Time | F time | area | % area | Height | Height % | A/H | Ma rk | Senyawa |
|------|--------|--------|--------|----------|--------|----------|----------|------|-------|----------------------------|
| 1 | 9.195 | 9.15 | 9.242 | 498952 | 0.79 | 227494 | 1.17 | 2.19 | V | <i>Methyl tridecanoate</i> |
| 2 | 13.52 | 13.42 | 13.60 | 28584517 | 45.11 | 9423482 | 3.03 | 3.03 | | <i>Methyl palmitate</i> |
| 3 | 17.43 | 17.36 | 17.51 | 7288932 | 11.5 | 1698749 | 4.29 | 4.29 | | <i>Methyl oleate</i> |
| 4 | 17.59 | 17.51 | 17.71 | 23873231 | 37.67 | 6959080 | 3.43 | 3.43 | | <i>Methyl eladeat</i> |
| 5 | 17.99 | 17.93 | 18.07 | 31247480 | 4.93 | 1059697 | 2.94 | 2.94 | | <i>Methyl stearat</i> |
| | | | | | 100 | 19368502 | | | | |

Table 4.8 Analisa GC-MS dengan menggunakan KOH 0,125 gram

| Peak | R time | I. Time | F time | area | % area | Height | Height% | A/H | Mark | Senyawa |
|------|--------|---------|--------|---------|--------|----------|---------|------|------|---------------------------|
| 1 | 13.49 | 13.43 | 13.59 | 1687518 | 49.37 | 589121 | 49.92 | 2.86 | V | <i>Methyl palmitate</i> |
| 2 | 17.29 | 17.25 | 17.35 | 220884 | 6.46 | 84386 | 7.15 | 2.61 | | <i>Methyl linoleate</i> |
| 3 | 17.43 | 17.35 | 17.51 | 1412681 | 41.32 | 475689 | 40.31 | 2.96 | | <i>Methyl oleate</i> |
| 4 | 17.99 | 17.95 | 18.05 | 97445 | 2.85 | 31002 | 2.63 | 3.14 | | <i>Methyl Isostearate</i> |
| | | | | 3418528 | 100 | 11809198 | 100 | | | |



BAB 5

KESIMPULAN DAN SARAN

Setelah melakukan penelitian ekstraksi optimasi ekstraksi *spent bleaching earth* dalam merecovery minyak sebagai bahan baku biodiesel, maka ada beberapa kesimpulan dan saran yang dapat dituliskan sebagai berikut ini.

5.1 Kesimpulan

Kesimpulan dari penelitian ini adalah:

- Hasil analisis awal total minyak dalam *spent bleaching earth* adalah 23,63%
- Kondisi optimum untuk ekstraksi ini adalah menggunakan pelarut acetone, dengan perbandingan pelarut terhadap sampel 1:4 ml/mg, dan dilakukan selama 24 jam didapat hasil POE sebesar 82.18% dan nilai FFA sebesar 16,82%
- Hasil optimasi dengan software design expert adalah waktu ekstraksi 26 jam dengan perbandingan pelarut 1:3.81 dengan pelarut acetone dimana didapat hasil POE 81,79% dan FFA 18%.
- Nilai *desirability* pada optimasi dengan design expert adalah 0.98
- Produksi biodiesel yang tertinggi adalah menggunakan katalis KOH sebesar 0,25% dari berat sampel yaitu 44,4 gram.

5.2 Saran

Beberapa saran yang dapat diberikan setelah penelitian ini dilakukan adalah:

- Pengambilan sampel SBE yang masih segar dan baru sehingga nilai %FFA-nya tidak terlalu besar
- Alat ekstraksi maserasi digunakan lebih besar volumenya sehingga dapat dilakukan dalam skala pilot plant
- Mencari bahan pelarut yang tidak beracun bagi manusia dan mencari metode ekstraksi yang lebih efisien, baik dari segi waktu dan biaya
- Perlu perlakuan tambahan pada sisa ekstraksi *spent bleaching earth* dimana digunakan kembali sebagai bahan pemucat sehingga bernilai lebih tinggi (*bleaching*)

DAFTAR PUSTAKA

- Aditya, Muhammad Rachman Putra. 2009. “Skripsi: Simulasi Integrasasi Proses Produk Hilir Kelapa Sawit (Biogasoline, Biodiesel Dan Biopelumas.” Depok: Departemen Teknik Kimia. Universitas Indonesia.
- Al-Zahrani, A. A., Et Al. 2000. Recycling Of Spent Bleaching Clay And Oil Recovery . *Saudi Arabia* :Institution Of Chemical Engineers Trans Icheme, Vol 78, Part B.
- Anonim. HPLC. [Http://Www.Lcresources.Com](http://Www.Lcresources.Com). diakses tanggal Desember 2011.
- Anonim .http://id.wikipedia.org/wiki/Kelapa_sawit diakses tanggal 28 Juni 2012.
- Chang JI, Tai HS, Huang TH. Regeneration Of *Spent Bleaching Earth* By Lyeextraction. *Environ Prog* 25(4):373–8.
- Chanrai, Niraiin, Et Al. 2002. Recovery Of Oil From Spent Bleaching Earth. US 0201228 A1.USA.
- Dean, John R..*Extraction Methods For Environmental Analysis*. London: John Wiley & Sons Ltd., 1998.
- Estiasih, Teti. Dkk.2011. Ekstraksi Dan Fraksinasi Fosfolipid Dari Limbah Pengolahan Minyak Sawit. *Jurnal Teknologi Dan Industri Pangan*, Vol 21, No 2.
- Evika, Meldia Fikri. Tanpa Tahun. Regenerasi Bentonit Bekas Secara Kimia Fisika Dengan Aktivator Asam Klorida Dan Pemanasan Pada Proses Pemucatan Cpo. Pkmi-2-2-1
- Febriyansyah, Muhammad. “Tesis : Reactivate Bleaching Earth Bekas Secara Kimia Dan Fisika Dengan Aktivator Asam Fosfat Dan Pemanasan”. Palembang :Jurusan Teknik Kimia. Politeknik Negeri Sriwijaya.

- Hadiwibowo, Trio. 2010. “Skripsi : Penentuan Aktivitas Antioksidan Ekstrak Etanol Daun Bandotan (*Ageratum Conyzoides L.*) Melalui Ekstraksi Gelombang Mikro.” Depok: Departemen Teknik Kimia. Universitas Indonesia.
- Huang, Yi-Pin. Et Al. 2009. Biodiesel Production From Residual Oils Recovered From Spent Bleaching Earth. *Renewable Energy* 35, 269–274.
- Hudaya, Beny. 2010. “Skripsi :Penentuan B-Karoten Dan Minyak Sawit Yang Terikat Pada Bentonit Setelah Digunakan Sebagai Bleaching.” Medan: Departemen Kimia Fakultas Matematika Dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Sumatera Utara
- Indraswari , Arista. 2008. “Skripsi: Optimasi Pembuatan Ekstrak Daun Dewandaru (*Eugenia Uniflora L.*) Menggunakan Metode Maserasi Dengan Parameter Kadar Total Senyawa Fenolik Dan Flavonoid” Surakarta:Fakultas Farmasi Universitas Muhammadiyah Surakarta.
- Irawan. 2010. <http://eprints.undip.ac.id/25183/1/bambang.pdf>. diakses tanggal 24 Mei 2012.
- Istighfaro, Nila. 2010. “Skripsi : Peningkatan Kualitas Minyak Goreng Bekas Dengan Metode Adsorpsi Menggunakan Bentonit – Karbon Aktif Biji Kelor (*Moringa Oleifera. Lamk*)” Malang:Fakultas Sains Dan Teknologi Universitas Islam Negeri (UIN).
- Khoo, L.E., Morsingh, F., Liew, K.L., 1979. The Adsorption Of B-Carotene By Bleaching Earth. *Journal Of The American Oil Chemical Society* 56, 672–675
- King, Jerry W.Et Al .1992.Supercritical Carbon Dioxide Extraction Of Spent Bleaching Clays. *The Journal Of Supercritical Fluids*, 5, 38-41

- Kusumaningtyas, Nur Widi. 2011. Proses Esterifikasi Transesterifikasi In Situ Minyak Sawit Dalam Tanah Pemucat Bekas Untuk Proses Produksi Biodiesel. Bogor: Institute Pertanian Bogor.
- Lee,C.G. Et Al .2000. Solvent Efficiency For Oil Extraction From Spent Bleaching Clay. J9608 In *JAOCS* 77, 1219–1222..Malaysia
- Liau, Bing-Chung, Et Al. 2010. Separation Of Sight-Protecting Zeaxanthin From *Nannochloropsis Oculata* By Using Supercritical Fluids Extraction Coupled With Elution Chromatography. *Separation And Purification Technology* 78, 1–8. China: National Chung Hsing University.
- Liau, Bing-Chung, Et Al. 2010. Supercritical Fluids Extraction And Anti-Solvent Purification Of Carotenoids Frommicroalgae And Associated Bioactivity. *J. Of Supercritical Fluids* 55, 169–175. China:National Chung Hsing Universiy
- Mana, Mohamed, Et Al. 2008.Removal Of Lead From Aqueous Solutions With A Treated Spent Bleaching Earth., *Journal Of Hazardous Materials* 159, 358–364.
- Mana, Mohamed, Et Al. 2011.Regeneration Of *Spent Bleaching Earth* By Treatment With Cethyltrimethylammonium Bromide For Application In Elimination Of Acid Dye. *Chemical Engineering Journal* 174) 275– 280.
- Meiry, Heniarita. 2003. “Skripsi : Perancangan Awal Pabrik Metil Ester Berbahan Baku *Crude Palm Oil* Libo Minas Riau.” Depok: Departemen Teknik Kimia.Universitas Indonesia.
- Nasution, Emma Zaidar.2006. Studi Minyak Sawit Mentah Yang Terdapat Pada Limbah Padat Sebagai Akibat Proses Pemucatan .*Jurnal Sains Kimia* Vol 10, No.1,: 17–19 . Medan:Departemen Kimia Fmipa. Universitas Sumatera Utara.
- Perdana S., Harry Dany.2011. “skripsi: Pra Rancangan Pabrik Pembuatan Biodiesel Berbahan Baku Limbah Padat dan Limbah Cair Pabrik Kelapa Sawit dengan Kapasitas Produksi 15.000 Ton/Tahun.” Medan : Jurusan Teknik Kimia. USU.

- Setiadi, Ir. 2010. Perpindahan Masa .Depok:Universitas Indonesia. Jurusan Teknik Kimia.
- Sulaswaty, Anny.Pemurnian Minyak Nilam Menggunakan Ekstraksi Fluida Superkritik.Pusat Penelitian Kimia-Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia.
- Sunarso, Jaka, Suryadi Ismadji. 2009.Decontamination Of Hazardous Substances From Solid Matrices And Liquids Using Superkritis Fluids Extraction: A Review Department Of Chemical Engineering, Widya Mandala Surabaya Catholic University, Kalijudan 37, Surabaya 60114, Indonesia Journal Of Hazardous Materials 161, 1–20.
- Wambu, Enos W, Et Al. 2009. Regeneration Of *Spent Bleaching Earth* And Its Adsorption Of Copper (II) Ions From Aqueous Solutions. *Applied Clay Science* 46 , 176–180.
- Wijaya, Jeni. 2009. “Skripsi:Studi Pemanfaatan Limbah Industry Minyak Goring (Spent Bleaching Earth) Sebagai Bahan Baku Briket.” Malang: Jurusan Teknik Mesin: Universitas Brawijaya.
- Yudha, Kaninta Brahma.2008. Skripsi : Optimasi Formula Mikroenkapsulat Minyak Sawit Merah Menggunakan Pektin, Gelatin, Dan Maltodekstrin Melalui Proses *Thin Layer Drying*.” Bogor: Departemen Ilmu Dan Teknologi Pangan.Fakultas Teknologi Pertanian.Institut Pertanian Bogor.
- Yusuf, Rachman. 2002. “Skripsi : Preparasi Biodiesel Dari Minyak Kelapa Sawit.” Depok:Departemen Teknik Kimia. Universitas Indonesia.



LAMPIRAN

LAMPIRAN 1 Analisa Awal Spent Bleaching Earth

Analisa awal *Spent Bleaching Earth*

- Di *Furnace* 1000 C (A)

Berat Cawan Kosong (a_1) = 92.205 Gram

Berat Cawan + Sampel (b_1) = 102.209 Gram

Berat Setelah Dipanaskan (c_1) = 97.311 Gram

$$\% \text{ kadar} = \frac{c_1 - a_1}{b_1 - a_1}$$

- *Loss Of Ignition* (B)

Berat Cawan Kosong (a_2) = 92.217 Gram

Berat Cawan + Sampel (b_2) = 102.234 Gram

Berat Setelah Dipanaskan (c_2) = 100.499 Gram

$$\% \text{ loss of ignition} = \frac{c_2 - a_2}{b_2 - a_2}$$

- Kadar Air (C)

Berat Cawan Kosong (a_3) = 92.211 Gram

Berat Cawan + Sampel (b_3) = 102.242 Gram

Berat Setelah Dipanaskan (c_3) = 101.438 Gram

$$\% \text{ kadar air} = \frac{c_3 - a_3}{b_3 - a_3}$$

Total Oil Content = A - (B + C) = 48,963 - (17,32 + 8.013)

= 23,63 %

| Metode | Tipe | Berat Cawan Kosong (Gram) | Berat Cawan + Sampel (Gram) | Berat Sampel (Gram) | Berat Setelah Dipanaskan (Gram) | Yeild (%) |
|---------------------------------|--------------------------------|---------------------------|-----------------------------|---------------------|---------------------------------|-----------|
| (Zahrani, 2000) | Di <i>Furnace</i> 1000 C | 92.205 | 102.209 | 10.003 | 97.311 | 48.963 |
| | Loss Of Ignition | 92.217 | 102.234 | 10.017 | 100.499 | 17.32 |
| | Kadar Air | 92.211 | 102.242 | 10.031 | 101.438 | 8.013 |
| <i>Total Oil Content</i> | | | | | | 23.63 |

LAMPIRAN 2 HASIL EKSTRAKSI

1. Hasil Ekstraksi Dengan Variasi Waktu

Pelarut = Acetone

Volume Pelarut: berat SBE = 2 ml : 1 gram

$$\text{Yeild} = \frac{\text{Berat Hasil Ekstraksi}}{\text{Berat Sampel}} \times 100\%$$

Nilai *Percentage Oil Extracted* (POE)

$$\text{POE} = \frac{\% \text{Yeild}}{\% \text{ Total Oil Content}} \times 100\%$$

Rata-Rata total minyak = 23.63%

| Berat Sampel (gram) | Lama Ekstraksi (Jam) | Minyak Hasil Ekstraksi (gram) | % Yeild | Percentage Oil Extracted (POE) |
|---------------------|----------------------|-------------------------------|---------|--------------------------------|
| 50 | 3 Jam | 2.713 | 5.426 | 22.96 |
| 50 | 6 Jam | 3.824 | 7.648 | 32.36 |
| 50 | 12 Jam | 6.216 | 12.432 | 52.61 |
| 50 | 24 Jam | 8.27 | 16.54 | 69.99 |
| 50 | 36 Jam | 7.67 | 15.35 | 65 |
| 50 | 48 Jam | 7.59 | 15.18 | 64.24 |

Hasil Penentuan FFA

$$\% \text{ FFA} = \frac{\text{ml KOH} \times \text{M KOH} \times \text{BM Minyak}}{\text{Berat sampel} \times 1000} \times 100\%$$

Keterangan:

% FFA : Kadar asam lemak bebas

ml KOH : Volume titran KOH

M KOH : Molaritas larutan KOH (mol/L)=0.01

BM : Berat molekul 256 g/mol

| Lama Ekstraksi (Jam) | Berat Minyak (Gram) | Volume KOH | % FFA (ml/mg KOH) |
|----------------------|---------------------|------------|-------------------|
| 3 | 5.068 | 29.4 | 14.85 |
| 6 | 5.092 | 29.7 | 14.93 |
| 12 | 5.1002 | 30 | 15.05 |
| 24 | 5.086 | 30.9 | 15.55 |
| 48 | 5.023 | 31.8 | 16.20 |

2. Variasi Perbandingan Volume Pelarut Dengan Berat Sampel

Perbandingan Pelarut dg SBE (ml/gram)

Pelarut = Acetone

Waktu = 24 jam

$$\text{Yeild} = \frac{\text{Berat Hasil Ekstraksi}}{\text{Berat Sampel}} \times 100\%$$

Nilai *Percentage Oil Extracted* (POE)

$$\text{POE} = \frac{\% \text{Yeild}}{\% \text{Total Oil Content}} \times 100\%$$

Rata-Rata total minyak = 23.63%

| Berat Sampel (gram) | Perbandingan Pelarut Dengan SBE (ml/gram) | Minyak Hasil Ekstraksi (gram) | % Yeild | Percentage Oil Extracted (POE) |
|---------------------|---|-------------------------------|---------|--------------------------------|
| 50 | 1:1 | 5.75 | 11.5 | 48.66 |
| 50 | 1:2 | 8.31 | 16.62 | 70.33 |
| 50 | 1:3 | 9.21 | 18.42 | 77.95 |
| 50 | 1:4 | 9.8 | 19.6 | 82.94 |
| 50 | 1:5 | 9.34 | 18.68 | 79.05 |

Hasil Penentuan FFA

$$\% \text{FFA} = \frac{\text{ml KOH} \times \text{M KOH} \times \text{BM Minyak}}{\text{Berat sampel} \times 1000} \times 100\%$$

Keterangan:

% FFA : Kadar asam lemak bebas

ml KOH : Volume titran KOH

M KOH : Molaritas larutan KOH (mol/L)=0.01

BM : Berat molekul 256 g/mol

| Perbandingan Pelarut dg SBE (ml/gram) | Berat minyak (gram) | Volume KOH | % FFA % FFA (ml/mg KOH) |
|---------------------------------------|---------------------|------------|-------------------------|
| 1:1 | 5.02 | 29.4 | 14.99 |
| 1:2 | 5 | 30.6 | 15.66 |
| 1:3 | 5.08 | 31.8 | 16.02 |
| 1:4 | 5.086 | 31.8 | 16.00 |
| 1:5 | 5.024 | 48 | 24.46 |

3. Variasi Pelarut

Waktu = 24 jam

$$\text{Yeild} = \frac{\text{Berat Hasil Ekstraksi}}{\text{Berat Sampel}} \times 100\%$$

Nilai *Percentage Oil Extracted* (POE)

$$\text{POE} = \frac{\% \text{Yeild}}{\% \text{Total Oil Content}} \times 100\%$$

Rata-Rata total minyak = 23.63%

| Berat Sampel (gram) | Jenis Pelarut | Minyak hasil ekstraksi (gram) | % yeild | Percentage oil extracted (POE) |
|----------------------------|--------------------------|--------------------------------------|----------------|---------------------------------------|
| 50 | <i>Acetone</i> | 10 | 19.42 | 82.18 |
| 50 | <i>Petroleum eter</i> | 9.26 | 18.52 | 78.37 |
| 50 | N heksan | 8.94 | 17.88 | 75.67 |
| 50 | <i>Petroleum benzene</i> | 7.38 | 14.76 | 62.46 |

Hasil Penentuan FFA

$$\% FFA = \frac{ml \text{ KOH} \times M \text{ KOH} \times BM \text{ Minyak}}{\text{Berat sampel} \times 1000} \times 100\%$$

Keterangan:

- % FFA : Kadar asam lemak bebas
- ml KOH : Volume titran KOH
- M KOH : Molaritas larutan KOH (mol/L)=0.1
- BM : Berat molekul 256 g/mol

| Jenis Pelarut | Berat minyak (gram) | Volume KOH (ml) | % FFA % FFA (ml/mg KOH) |
|--------------------------|----------------------------|------------------------|--------------------------------|
| <i>Acetone</i> | 5.068 | 33.3 | 16.82 |
| <i>Petroleum eter</i> | 5.092 | 15.6 | 7.84 |
| N heksan | 5.1002 | 16.8 | 8.43 |
| Petroleum benzene | 5.086 | 24.3 | 12.23 |

LAMPIRAN 3 NERACA MASSA PEMBUATAN BIODIESEL

Perhitungan neraca masa ini dilakukan untuk:

- Perhitungan sisa FFA dalam metil ester
- Perhitungan nilai trigliserida dalam metil ester

Asumsi: Produk hasil ekstraksi terdiri dari

| Produk | % |
|----------|-----|
| Minyak | 95 |
| Pelarut | 2.5 |
| Pengotor | 2.5 |

Umpan= 50 gram minyak

Dalam kandungan hasil ekstraksi tersebut minyak mengandung

Trigliserida : 83% Asam lemak bebas (FFA):16.8%

Maka total FFA dalam produk= $95 \times 16.8 \times 100\%$ = 15,96%

Maka total Trigliserida dalam produk= $95 \times 16.8 \times 100\%$ = 79,4%

Tabel BM berbagai senyawa yang ada dalam pembuatan biodiesel

| No | Senyawa | Rumus Molekul | BM (kg/kmol) |
|----|-----------------|-------------------|--------------|
| 1 | Asam laurat | $C_{12}H_{24}O_2$ | 200 |
| 2 | Asam palmitat | $C_{16}H_{31}O_2$ | 256 |
| 3 | Asam stearat | $C_{18}H_{36}O_2$ | 284 |
| 4 | Asam oleat | $C_{18}H_{34}O_2$ | 282 |
| 5 | Asam linoleat | $C_{18}H_{32}O_2$ | 280 |
| 6 | Asam linolenat | $C_{18}H_{30}O_2$ | 278 |
| 7 | Metil laurat | $C_{13}H_{26}O_2$ | 214 |
| 8 | Metil palmitat | $C_{17}H_{34}O_2$ | 270 |
| 9 | Metil stearat | $C_{19}H_{38}O_2$ | 298 |
| 10 | Metil oleat | $C_{19}H_{36}O_2$ | 296 |
| 11 | Metil linoleat | $C_{19}H_{34}O_2$ | 294 |
| 12 | Metil linolenat | $C_{19}H_{32}O_2$ | 292 |
| 13 | Metanol | CH_4O | 32 |
| 14 | Air | H_2O | 18 |
| 15 | Gliserol | $C_3H_8O_3$ | 92 |

Perhitungan BM FFA (Perdana, 2011)

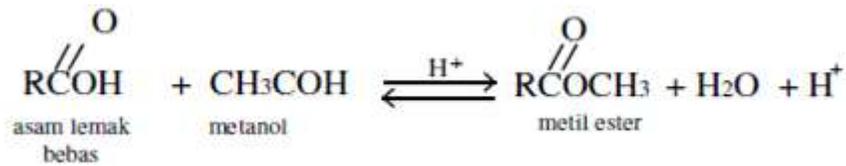
| No | Kandungan FFA | % | BM (kg/kmol) | |
|----|----------------|------|------------------|---------|
| 1 | Asam laurat | 1.1 | 200 | 2.2 |
| 2 | Asam palmitat | 43.6 | 256 | 111.616 |
| 3 | Asam stearat | 4.5 | 284 | 12.78 |
| 4 | Asam oleat | 40.5 | 282 | 114.21 |
| 5 | Asam linoleat | 10.1 | 280 | 28.28 |
| 6 | Asam linolenat | 0.2 | 278 | 0.556 |
| | Total | 100 | Bm rata-rata FFA | 269.642 |

Perhitungan BM metil ester (Perdana, 2011)

| No | Senyawa | % | BM (kg/kmol) | |
|----|-----------------|------|--------------------------|---------|
| 1 | Metil laurat | 1.1 | 214 | 2.354 |
| 2 | Metil palmitat | 43.6 | 270 | 117.72 |
| 3 | Metil stearat | 4.5 | 298 | 13.41 |
| 4 | Metil oleat | 40.5 | 296 | 119.88 |
| 5 | Metil linoleat | 10.1 | 294 | 29.694 |
| 6 | Metil linolenat | 0.2 | 292 | 0.584 |
| | Total | 100 | BM rata-rata Metil ester | 283.642 |

BM trigliserida= Bm FFA x 3=269,642 x 3=808,962 gram/mol

Tahap Esterifikasi



Konversi dari running 2

Maka massa FFA= %FFA x umpan = 15,96x50 gram=7.98 gram

Masa trigliserida =79,4 % x 50 gram= 39, 52 gram

$$\text{Mol FFA} = \frac{\text{masa FFA}}{\text{MrFFA}} = \frac{7,98}{269,42} = 0,0295 \text{ mol}$$

Mol FFA= mol metil ester= 0.0295

$$\% \text{ FFA setelah reaksi} = \frac{\text{massa FFA sisa}}{\text{massa FFA sisa} + \text{massa trigliserida}} \times 100\%$$

$$0.4 = \frac{x \text{ gram}}{x \text{ gram} + 39, 52 \text{ gram}} \times 100\%$$

$$\text{Massa FFA} = 0.1636 \text{ gram}$$

$$\text{Massa FFA sisa} = \text{mol FFA sisa} \times \text{Mr FFA}$$

$$\text{Mol FFA sisa} = \text{massa FFA sisa} / \text{MR FFA sisa}$$

$$= 0.1636 \text{ gram} / 269.642 \text{ gram/mol}$$

$$= 6,608 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\text{FFA Actual} = \text{FFA teori} - \text{Mol FFA sisa}$$

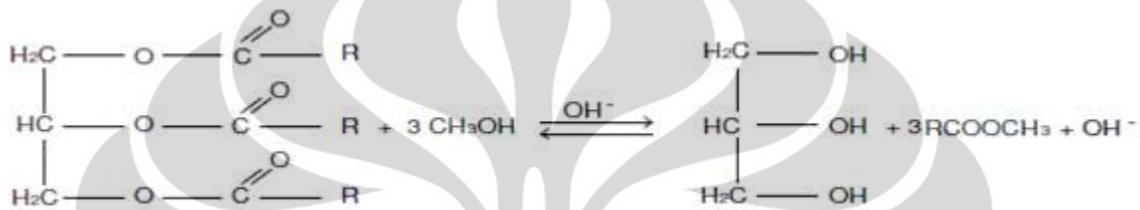
$$= 0.0295 - 6,608 \times 10^{-4} = 0.0288 \text{ mol}$$

$$\text{Konversi} = \frac{\text{FFA Actual}}{\text{FFA teori}} \times 100\% = \frac{0.0288}{0.0295} \times 100\% = 98\%$$

Mol FFA actual= mol metil ester actual

$$\begin{aligned} \text{Massa metil ester hasil esterifikasi} &= \text{mol metil ester actual} * \text{Bm rata2 metil ester} \\ &= 0.028 \text{ mol} \times 284,642 \\ &= 7,96 \text{ gram} \end{aligned}$$

Tahap transesterifikasi



Yield 80%

$$\text{Mol trigliserida} = \frac{\text{masa trigliserida}}{\text{Mr trigliserida}} = \frac{39,52 \text{ gram}}{808,962 \text{ gram/mol}} = 0,0488 \text{ mol}$$

$$\text{Mol yang bereaksi} = \text{mol trigliserida} * \text{konversi} = 0,0488 \text{ mol} \times 0,8 = 0,0399 \text{ mol}$$

$$\text{Mol metil ester yang terbentuk} = 3 \times 0,0399 = 0,1172 \text{ mol}$$

$$\begin{aligned} \text{Massa metil ester} &= \text{mol metil ester} \times \text{mr metil ester} \\ &= 0,1172 \times 283,642 \\ &= 33,2575 \text{ gram} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Mol trigliserida sisa} &= \text{mol Trigliserida teori} - \text{mol Trigliserida actual} \\ &= 0,0448 - 0,0399 \\ &= 0,000977 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Massa trigliserida sisa} &= \text{mol trigliserida} \times \text{mr trigliserida} \\ &= 0,000977 \times 808,926 \\ &= 7,904 \end{aligned}$$

Total metil ester yang didapat adalah = Metil ester esterifikasi+metil ester transesterifikasi

$$=33,2572 \text{ gram}+7,96 \text{ gram}$$

$$=41,232 \text{ gram}$$

% trigliserida dalam biodiesel adalah=

$$\frac{\text{massa trigliserida}}{\text{massa FFA sisa+ massa trigliserida sisa+ total metil ester}} \times 100\%$$

$$= \frac{7,904}{41,232 + 0.399 \text{ gram}+ 7,904} \times 100\%$$

$$=15,95 \%$$

Berikut merupakan hasil perhitungan neraca masa dengan variasi KOH

| Reaksi Esterifikasi | | | | |
|---------------------|--------------------|-------------------|-----------|--------------|
| Percobaan | Feed minyak (gram) | Feed metanol (ml) | yeild (%) | FFA Sisa (%) |
| Running 1 | 50 | 15 | 100 | 0 |
| Running 2 | 50 | 15 | 98 | 0.402 |
| Running 3 | 50 | 15 | 98 | 0.402 |

| Transesterifikasi | | | | | | |
|-------------------|-------------------------|-------------------|------------|----------------|--------------------------|-------------------------------------|
| Percobaan | Feed hasil esterifikasi | Feed metanol (ml) | KOH (gram) | yeild (%) | Trigliserida sisa (gram) | Total masa biodiesel didapat (gram) |
| Running 1 | 50 | 40 ml | 0.5 | (saponifikasi) | - | - |
| Running 2 | 47.5 | 40 ml | 0.25 | 80 | 7.904 | 41.23 |
| Running 3 | 49 | 40 ml | 0.125 | 87 | 5.1376 | 44.39 |

Lampiran 4 Foto Penelitian

Foto Hasil Ekstraksi



Gambar 4.1 Hasil Esktraksi Dengan Hexana



Gambar 4.1 Hasil Esktraksi Dengan *Petroleum Eter*



Gambar 4.3 Hasil Ekstraksi Dengan *Petroleum benzenee*

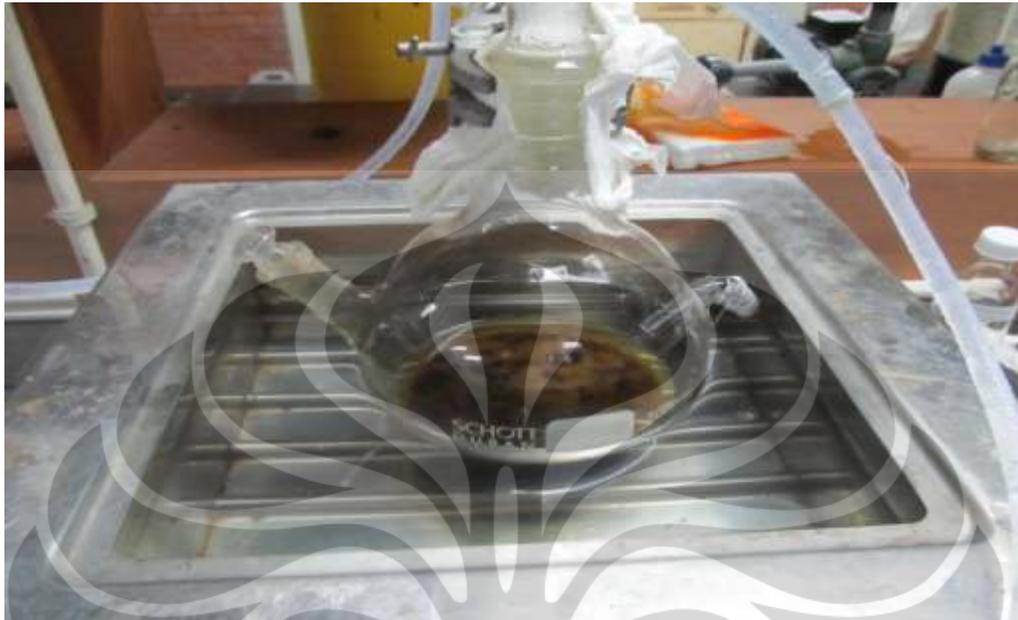


Gambar 4.4 Hasil Ekstraksi Dengan *Acetone*



Gambar 4.5 Sisa Hasil Ekstraksi

Foto Pembuatan Biodiesel



Gambar 4.6 Reaktor Pembuatan Biodiesel Dengan Esterifikasi Dan Transesterifikasi



Gambar 4.7 Pemisahan Hasil Esterifikasi Dengan Corong Pisah



Gambar 4.8 Pemisahan Hasil Transesterifikasi Dalam Corong Pisah

LAMPIRAN 5 Analisa dengan *Design Expert* 8.0

Fit summary, ANOVA , dan persamaan kuadrat respon POE

Sequential Model Sum of Squares [Type I]

| Source | Sum of Squares | df | Mean Square | F Value | p-value | Prob > F |
|---------------------------|----------------|----|-------------|-------------|----------|-----------|
| Mean vs Total | 127268.6 | 1 | 127268.649 | | | |
| Linear vs Mean | 3483.309 | 5 | 696.661858 | 5.897294609 | 0.0012 | Suggested |
| 2FI vs Linear | 842.9942 | 7 | 120.427748 | 1.0281699 | 0.4494 | |
| Quadratic vs 2FI | 1373.952 | 2 | 686.975993 | 19.231477 | < 0.0001 | Suggested |
| Cubic vs Quadratic | 495.2812 | 10 | 49.5281245 | 41.11179136 | 0.0014 | Aliased |
| Residual | 4.818873 | 4 | 1.20471823 | | | |
| Total | 133469 | 29 | 4602.37949 | | | |

"Sequential Model Sum of Squares [Type I]": Select the highest order polynomial where the additional terms are significant and the model is not aliased.

Analysis of variance table [Classical sum of squares - Type II]

ANOVA for Response Surface Quadratic Model

| Source | Sum of Squares | df | Mean Square | F | p-value | Significance |
|------------------------|----------------|----|-------------|---------|----------|--------------|
| Model | 5700.26 | 14 | 407.16 | 11.398 | < 0.0001 | significant |
| A-Waktu | 1350.69 | 1 | 1350.69 | 37.812 | < 0.0001 | |
| B-Perbandingan pelarut | 366.84 | 1 | 366.84 | 10.270 | 0.0064 | |
| C-Jenis Pelarut | 1493.76 | 3 | 497.92 | 13.939 | 0.0002 | |
| AB | 75.67 | 1 | 75.67 | 2.118 | 0.1676 | |
| AC | 85.04 | 3 | 28.35 | 0.794 | 0.5176 | |
| BC | 90.97 | 3 | 30.32 | 0.849 | 0.4900 | |
| A ² | 1275.85 | 1 | 1275.85 | 35.717 | < 0.0001 | |
| B ² | 318.65 | 1 | 318.65 | 8.921 | 0.0098 | |
| Residual | 500.10 | 14 | 35.72 | | | |
| Lack of Fit | 499.75 | 11 | 45.43 | 390.997 | 0.0002 | significant |
| Pure Error | 0.35 | 3 | 0.12 | | | |
| Cor Total | 6200.36 | 28 | | | | |

Fit summary, ANOVA , dan persamaan respon FFA

| Source | Sum of Squares | df | Mean Square | F Value | p-value Prob > F | |
|--------------------|----------------|----|-------------|----------|------------------|-----------|
| Mean vs Total | 5891.131 | 1 | 5891.131 | | | |
| Linear vs Mean | 489.2375 | 5 | 97.8475 | 20.57031 | < 0.0001 | Suggested |
| 2FI vs Linear | 43.93071 | 7 | 6.275815 | 1.533628 | 0.2258 | |
| Quadratic vs 2FI | 32.62654 | 2 | 16.31327 | 6.95288 | 0.0080 | Suggested |
| Cubic vs Quadratic | 31.31665 | 9 | 3.479628 | 11.36389 | 0.0078 | Aliased |
| Residual | 1.531002 | 5 | 0.3062 | | | |
| Total | 6489.773 | 29 | 223.7853 | | | |

Response 2 FFA

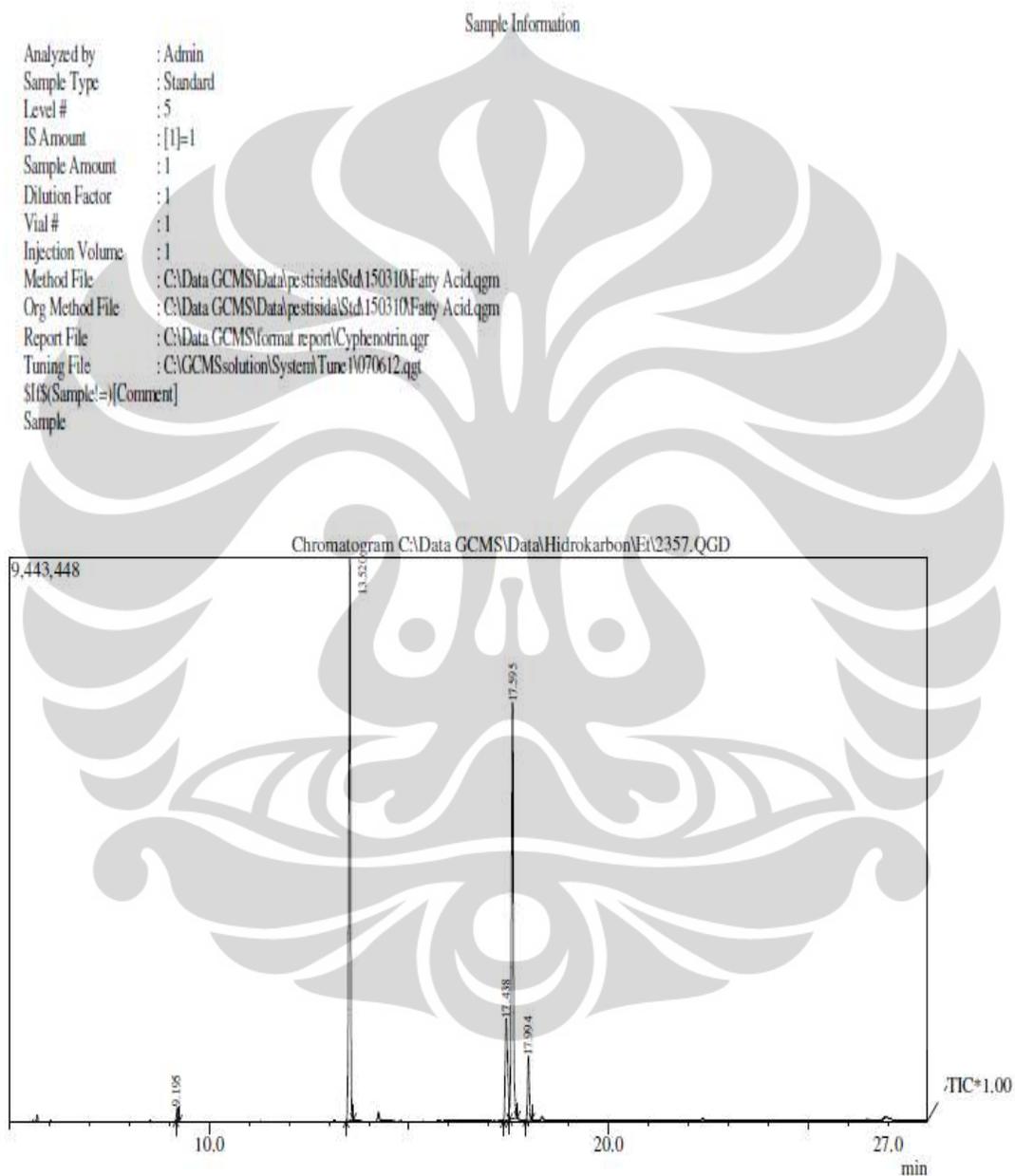
ANOVA for Response Surface Linear Model

Analysis of variance table [Classical sum of squares - Type II]

| Source | Sum of Squares | df | Mean Square | F Value | p-value | Significance |
|------------------------|----------------|-------|-------------|---------|----------|--------------|
| Model | 560.32 | 14.00 | 40.02 | 14.62 | < 0.0001 | significant |
| A-Waktu | 41.59 | 1.00 | 41.59 | 15.19 | 0.0016 | |
| B-Perbandingan pelarut | 70.74 | 1.00 | 70.74 | 25.84 | 0.0002 | |
| C-Jenis Pelarut | 430.76 | 3.00 | 143.59 | 52.45 | < 0.0001 | |
| AB | 0.38 | 1.00 | 0.38 | 0.14 | 0.7142 | |
| AC | 13.32 | 3.00 | 4.44 | 1.62 | 0.2292 | |
| BC | 40.63 | 3.00 | 13.54 | 4.95 | 0.0151 | |
| A ² | 0.44 | 1.00 | 0.44 | 0.16 | 0.6948 | |
| B ² | 24.36 | 1.00 | 24.36 | 8.90 | 0.0099 | |
| Residual | 38.33 | 14.00 | 2.74 | | | |
| Lack of Fit | 37.96 | 11.00 | 3.45 | 27.85 | 0.0096 | significant |
| Pure Error | 0.37 | 3.00 | 0.12 | | | |
| Cor Total | 598.64 | 28.00 | | | | |

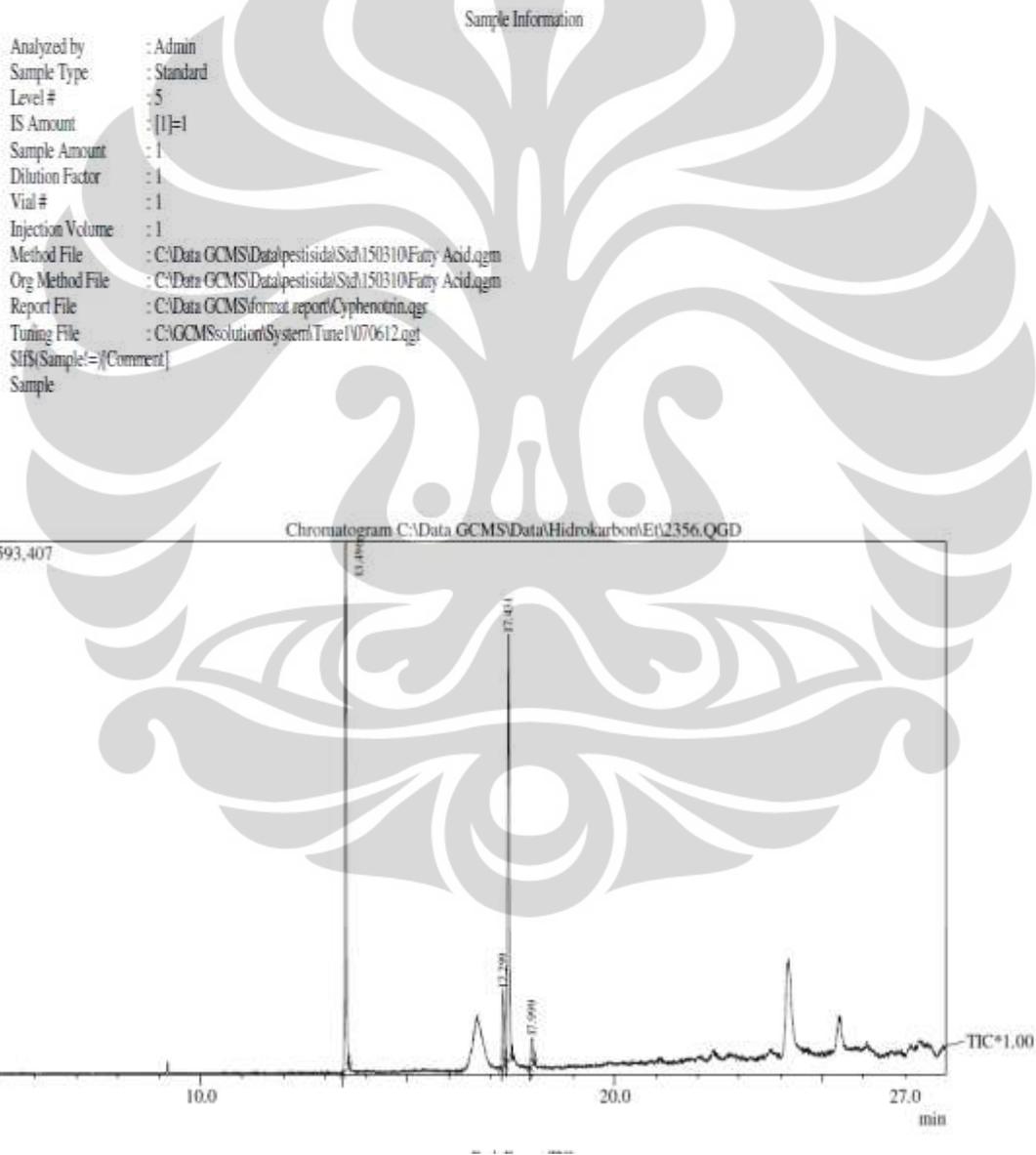
LAMPIRAN 6 Hasil analisa GC-MS

- Pembuatan biodiesel dengan katalis KOH 0,25 gram



| Peak Report TIC | | | | | | | | | | |
|-----------------|--------|--------|--------|----------|--------|----------|---------|------|------|---------------------|
| Peak# | R.Time | I.Time | F.Time | Area | Area% | Height | Height% | A/H | Mark | Name |
| 1 | 9.195 | 9.158 | 9.242 | 498952 | 0.79 | 227494 | 1.17 | 2.19 | | Methyl tridecanoate |
| 2 | 13.520 | 13.425 | 13.608 | 28584517 | 45.11 | 9423482 | 48.65 | 3.03 | | Methyl palmitate |
| 3 | 17.438 | 17.367 | 17.517 | 7288932 | 11.50 | 1698749 | 8.77 | 4.29 | | Methyl oleate |
| 4 | 17.595 | 17.517 | 17.717 | 23873231 | 37.67 | 6959080 | 35.93 | 3.43 | V | Methyl elaidate |
| 5 | 17.994 | 17.933 | 18.075 | 3124748 | 4.93 | 1059697 | 5.47 | 2.94 | | Methyl stearate |
| | | | | 63370380 | 100.00 | 19368502 | 100.00 | | | |

- Pembuatan biodiesel dengan katalis KOH 0,125 gram



| Peak Report TIC | | | | | | | | | | |
|-----------------|--------|--------|--------|---------|--------|---------|---------|------|------|--------------------|
| Peak# | R.Time | L.Time | F.Time | Area | Area% | Height | Height% | A/H | Mark | Name |
| 1 | 13.496 | 13.433 | 13.592 | 1687518 | 49.36 | 589121 | 49.92 | 2.86 | | Methyl palmitate |
| 2 | 17.299 | 17.250 | 17.358 | 220884 | 6.46 | 84386 | 7.15 | 2.61 | | Methyl linoleate |
| 3 | 17.431 | 17.358 | 17.517 | 1412681 | 41.32 | 475689 | 40.31 | 2.96 | V | Methyl oleate |
| 4 | 17.999 | 17.950 | 18.058 | 97445 | 2.85 | 31002 | 2.63 | 3.14 | | Methyl isostearate |
| | | | | 3418528 | 100.00 | 1180198 | 100.00 | | | |

