

**PENENTUAN SIFAT FISIKO-KIMIA DAN KOMPOSISI ASAM LEMAK
PENYUSUN TRIGLISERIDA SERTA OPTIMASI KONDISI REAKSI
SINTESIS BIODIESEL (METIL ESTER) MINYAK BIJI SIRSAK (*ANNONA
MURICATA*)**

RIZQIKA RAHMANI

030403048Y



UNIVERSITAS INDONESIA

FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM

DEPARTEMEN KIMIA

DEPOK

2008

**PENENTUAN SIFAT FISIKO-KIMIA DAN KOMPOSISI ASAM LEMAK
PENYUSUN TRIGLISERIDA SERTA OPTIMASI KONDISI REAKSI
SINTESIS BIODIESEL (METIL ESTER) MINYAK BIJI SIRSAK (*ANNONA
MURICATA*)**

**Skripsi diajukan sebagai salah satu syarat
untuk memperoleh gelar Sarjana Sains**

Oleh:

RIZQIKA RAHMANI



Depok

2008

SKRIPSI : **PENENTUAN SIFAT FISIKO-KIMIA DAN KOMPOSISI
ASAM LEMAK PENYUSUN TRIGLISERIDA SERTA
OPTIMASI KONDISI REAKSI SINTESIS BIODIESEL (METIL
ESTER) MINYAK BIJI SIRSAK (*ANNONA MURICATA*)**

NAMA : RIZQIKA RAHMANI

NPM : 030403038Y

SKRIPSI INI TELAH DIPERIKSA DAN DISETUJUI

DEPOK, NOVEMBER 2008

Prof. Dr. Wahyudi Priyono S.

Pembimbing I

Drs. Sultan Badjri MSi

Pembimbing II

Telah lulus sidang sarjana pada.....

Penguji 1 : Prof. Dr. Soleh Kosela MSc.....

Penguji 2 : Dr. Herry Cahyana.....

Penguji 3 : Dra. Susilowati Hs. MSc.....



“Dan Dialah Allah yang Mahakuasa lagi Maha

Perkasa..”

(Asy-syura:19)

“Karena sesungguhnya sesudah kesulitan ada kemudahan..”

(Al-Insyirah:

For them..and him..who always be my inspiration ..

KATA PENGANTAR

Alhamdulillah segala puji dan syukur penulis panjatkan kehadirat Allah SWT, atas segala rahmat, nikmat dan karunia yang senantiasa dicurahkan sehingga skripsi ini dapat diselesaikan.

Skripsi yang berjudul Penentuan Sifat Fisiko-Kimia dan Komposisi Asam Lemak Penyusun Trigliserida serta Optimasi Reaksi Sintesis Biodiesel (Metil Ester) Minyak Biji Sirsak (*Annona muricata*) ini, disusun sebagai salah satu syarat untuk menyelesaikan program sarjana strata-1 di Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Indonesia.

Selama penelitian, penulis telah mendapatkan bantuan berbagai pihak. Oleh karena itu, dalam kesempatan ini penulis ingin mengucapkan banyak terima kasih kepada Prof. Dr. Wahyudi Priyono Suwarso dan Drs. Sultan Badjri MSi, selaku pembimbing yang telah banyak memberikan bimbingan, bantuan dan petunjuk dalam penulisan skripsi maupun dalam pelaksanaan penelitian.

Rasa terima kasih juga penulis sampaikan kepada Dr. Ridla Bakri MPhil. selaku pembimbing akademik dan ketua Departemen Kimia FMIPA Universitas Indonesia, Dra. Tresye Utari MSi. selaku koordinator penelitian, Ir. Widyastuti selaku koordinator akademik, dan seluruh dosen Kimia yang telah memberikan Ilmu dan wawasan yang tidak ternilai selama ini.

Tidak lupa pula rasa hormat dan sayang untuk bapak, ibu serta adik-adikku tercinta, Ilham, Ihsan dan Asep. Terima kasih atas doa, kasih sayang, perhatian dan dukungan kalian baik materiil maupun spiritual.

Sahabat-sahabatku seperjuangan yang membuat 3 bulan terakhir ini tidak akan terlupakan: Bibib, Chacha, Aji, Riska, Yoyo, Indah, Visti, Alex dan Ridho. Sahabat-sahabatku angkatan 2004, Nur (terima kasih untuk semuanya), Atul, Iman, Lindi, Kiki dan Ima (maaf sudah merepotkan), Muris Gentur, dan Ari. Terima kasih atas doa dan dukungan kalian baik suka maupun duka selama empat setengah tahun yang tak terlupakan.

Terima kasih juga untuk Gusri Wahyuni (2003), Maningara (K'00) serta Pak Jaswanto dari Mabes POLRI atas bantuannya selama ini.

Terakhir untuk seluruh teman-teman kimia 2004,2005,2006, dan semua orang yang tidak dapat penulis sebutkan satu persatu, terima kasih atas bantuan, saran, kritik dan dukungan selama ini.

Semoga skripsi ini dapat bermanfaat bagi kita semua.

Terima kasih. Jazakumullah khairan katsir.

Depok, November 2008

Penulis

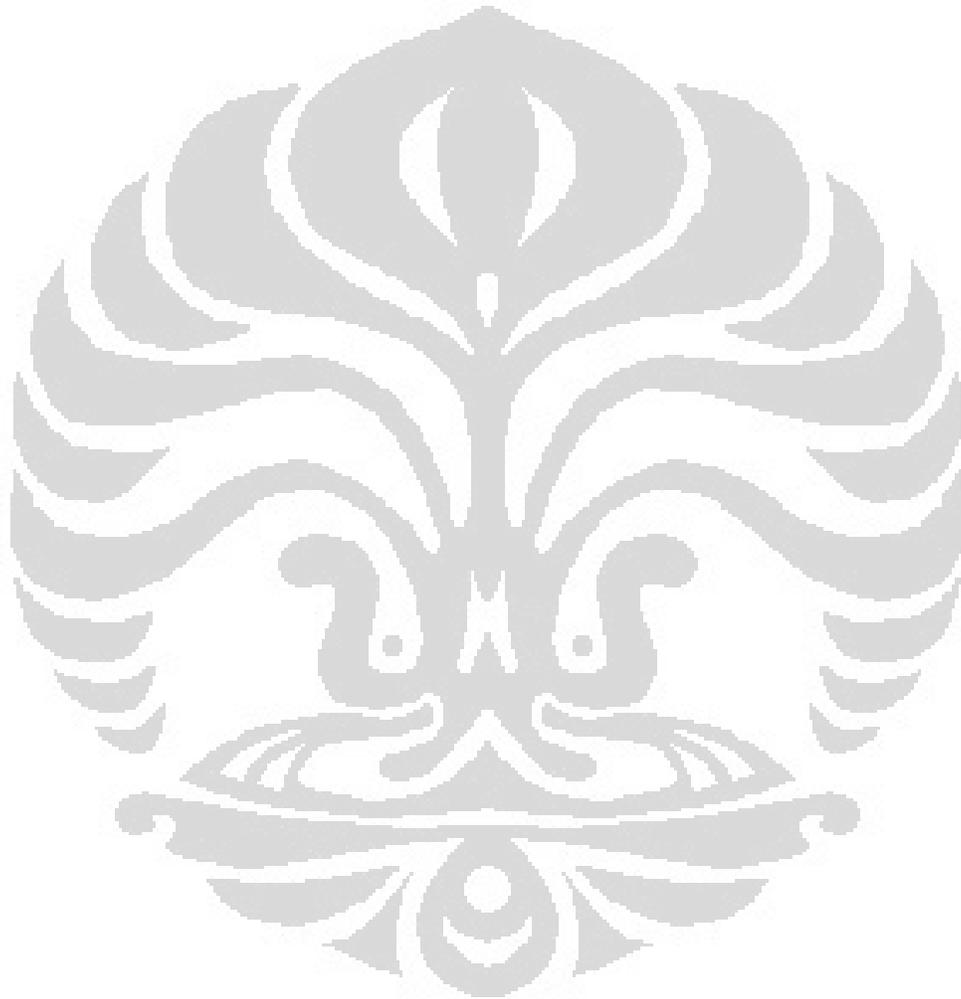
ABSTRAK

Pemanfaatan tanaman sirsak yang sampai saat ini hanya sebatas untuk konsumsi pangan dan obat herbal, padahal tanaman sirsak memiliki potensi lain yang belum tergali berkaitan dengan jumlah kandungan minyak dalam bijinya yang cukup besar dan potensinya sebagai bahan baku biodiesel. Pada penelitian ini, dilakukan ekstraksi sinambung biji sirsak untuk mendapatkan minyak biji sirsak. Minyak yang dapat diekstrak dari biji sirsak adalah sekitar 23,6% dari berat serbuk kering. Selain itu, ditentukan pula sifat fisiko-kimia minyak biji sirsak hasil ekstraksi. Komposisi asam lemak penyusun trigliserida minyak biji sirsak terdiri dari; asam palmitoleat (1.33%), asam palmitat (20.49%), asam linoleat (32.93%), asam oleat (40.02%), asam stearat (5.21%). Sintesis biodiesel minyak biji sirsak dilakukan dengan metode ultrasonikasi. Optimasi kondisi reaksi sintesis metil ester dilakukan dengan memvariasikan konsentrasi katalis dan perbandingan mol metanol dan minyak. Konsentrasi katalis KOH divariasikan menjadi 0.5 % dan 1 %, sedangkan perbandingan mol minyak dan metanol masing-masing, 1:6, 1:9, dan 1:12. Nilai persen konversi metil ester maksimum pada penelitian ini adalah 92.62% diperoleh pada rasio mol minyak:metanol 1:9 dengan konsentrasi katalis KOH 0.5 % .

Kata kunci : *A. muricata*, biodiesel, katalis, optimasi, transesterifikasi.

x +103 hlm; Tabel; Gambar; Lampiran

Bibliografi : 19 (1989-2008)



DAFTAR ISI

Halaman

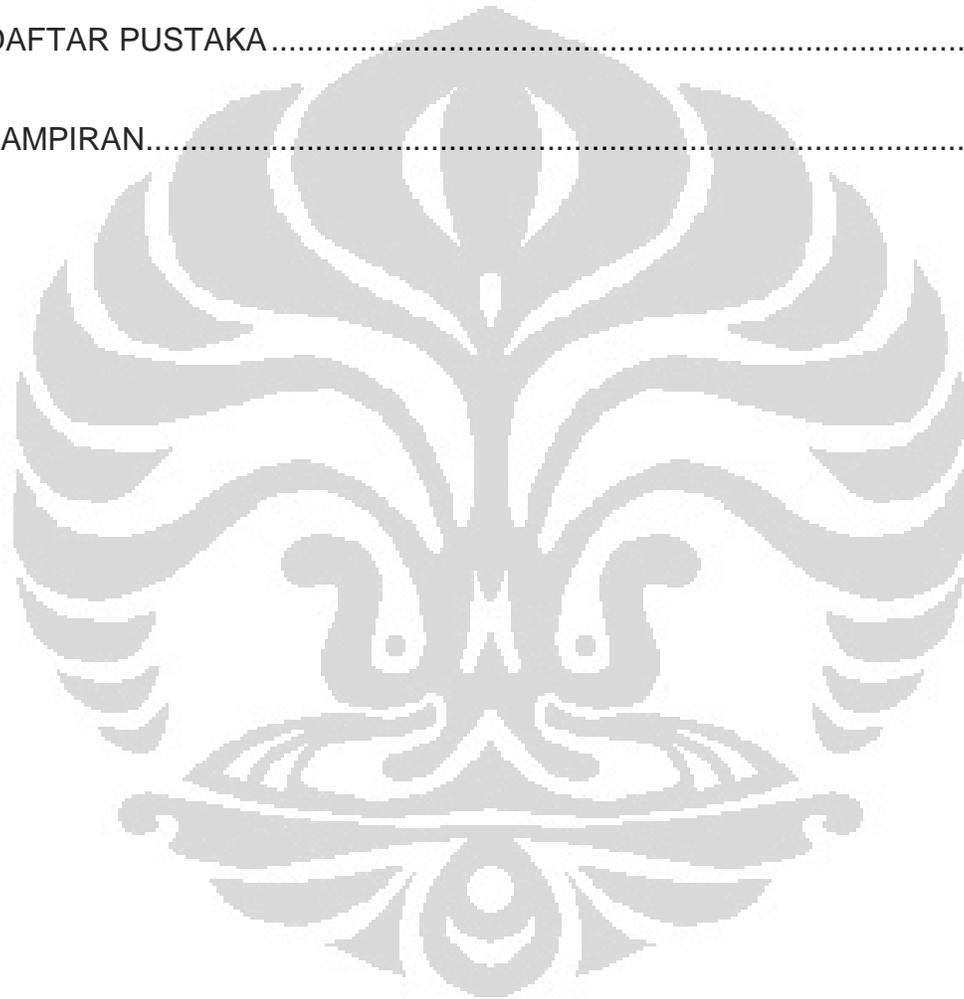
KATA PENGANTAR	i
DAFTAR ISI	v
DAFTAR TABEL.....	ix
DAFTAR GAMBAR	x
BAB I PENDAHULUAN	1
BAB I TINJAUAN PUSTAKA.....	9
2.1. Klasifikasi dan Tata Nama Tanaman Sirsak	10
2.2. Morfologi Tanaman	10
2.3. Ekologi dan Penyebarannya.....	11
2.3.1 Habitat Alami.....	11
2.3.2 Batasan Biofisika	12
2.3.3 Reproduksi.....	13
2.4. Kegunaan.....	14
2.5. Minyak dan Lemak	15
2.6. Sumber Minyak dan Lemak.....	16
2.7. Komposisi Minyak dan Lemak.....	18

2.7.1	Trigliserida.....	18
2.7.2	Asam Lemak	20
2.8.	Ekstraksi dan Proses Pengolahan Minyak	23
2.8.1.	Ekstraksi	23
2.9.	Pemurnian Minyak Hasil Ekstraksi	24
2.10.	Pengujian Minyak Hasil Ekstraksi.....	26
2.11.	Bahan Bakar Diesel.....	28
2.12.	Biodiesel.....	29
2.12.1	Karakteristik Biodiesel	30
2.13.	Ultrasonokimia.....	34
2.14.	Transesterifikasi	35
2.15.	Faktor yang Mempengaruhi Reaksi Transesterifikasi.....	37
2.15.1.	Alkohol yang Digunakan	37
2.15.2.	Katalis yang Digunakan	38
2.15.3.	Perbandingan Mol Alkohol terhadap Minyak.....	39
2.15.4.	Kemurnian Rektan	39
2.15.5.	Intensitas Pengadukan.....	40
2.16.	Kromatografi Gas – Spektrometer Massa (GC – MS)	41
BAB II	METODE PENELITIAN.....	43
3.1.	Alat.....	43
3.2.	Bahan.....	44

3.3.	Prosedur kerja.....	46
3.3.1	Ekstraksi Minyak Biji Sirsak	46
3.3.2	Pemurnian Minyak Hasil Ekstraksi.....	46
3.3.3.1	Tahap Netralisasi	46
3.3.3.2	Tahap Pemucatan (<i>Bleaching</i>).....	47
3.3.4	Karakterisasi Minyak Hasil Ekstraksi	47
3.3.4.1	Penentuan Berat Jenis.....	47
3.3.4.2	Penentuan Indeks Bias	48
3.3.4.3	Penentuan Angka Asam	49
3.3.4.4	Penentuan Angka Penyabunan	50
3.3.4.5	Penentuan Jumlah Materi yang Tidak Tersabunkan	51
3.3.4.6	Penentuan Angka Peroksida	53
3.3.4.7	Penentuan Angka Iod	54
3.3.5	Penentuan Komposisi Asam	55
3.3.6	Optimasi Reaksi Sintesis Biodiesel	58

BAB IV	HASIL DAN PEMBAHASAN	59
4.1.	Ekstraksi Biji Sirsak	59
4.2.	Proses Pemurnian Minyak Hasil Ekstraksi Biji Sirsak.....	62
4.2.1	Tahap Netralisasi.....	62
4.2.2	Tahap Pemucatan (<i>Bleaching</i>)	63
4.3	Sifat Fisiko-Kimia Minyak Biji Sirsak.....	64
4.3.1	Bentuk Fisik	65
4.3.2	Warna Biji Sirsak	65
4.3.3	Berat Jenis Minyak	66
4.3.4	Indeks Bias	67
4.3.5	Angka Asam	68
4.3.6	Angka Penyabunan	69
4.3.7	Materi Tidak Tersabunkan	70
4.3.8	Angka Peroksida.....	72
4.3.9	Angka Iod	73
4.4	Komposisi Asam Lemak Penyusun Trigliserida.....	75
4.5	Optimasi Reaksi Sintesis Biodiesel Minyak Biji Sirsak.....	78

BAB V	KESIMPULAN DAN SARAN.....	84
5.1	Kesimpulan.....	84
5.2	Saran.....	85
DAFTAR PUSTAKA.....		86
LAMPIRAN.....		89



DAFTAR TABEL

Tabel 1.	Tanaman Potensial Sumber Minyak untuk Biodiesel.....	2
Tabel 2.	Kandungan Nutrisi dalam 100 gram Daging Buah Sirsak.....	15
Tabel 3.	Asam Lemak Jenuh.....	22
Tabel 4.	Asam Lemak Tak Jenuh.....	23
Tabel 5.	Spesifikasi Minyak Solar / Automotive Diesel Oil (ADO) Super, Medium, dan Reguler.....	29
Tabel 6.	Perbandingan petroleum diesel dengan biodiesel.....	31
Tabel 7.	Sifat Fisiko-Kimia Minyak Biji Sirsak.....	64
Tabel 8.	Komposisi Asam Lemak Penyusun Minyak Biji Sirsak.....	77
Tabel 9.	Persen Konversi Metil Ester.....	81

DAFTAR GAMBAR

Gambar 1. Morfologi Tanaman Sirsak	11
Gambar 2. Distribusi Tanaman Genus Annona.....	12
Gambar 3. Trigliserida, Digliserida dan Monogliserida.....	19
Gambar 4. Reaksi Transesterifikasi Trigliserida dengan Katalis Asam atau Basa.....	36
Gambar 5. Reaksi Pirolisis Etil Ester.....	38
Gambar 6. Peralatan GC-MS.....	42
Gambar 7. Biji Sirsak Kering.....	61
Gambar 8. Serbuk Biji Sirsak.....	61
Gambar 9. Peralatan Soxhlet.....	62
Gambar 10. Reaksi Penyabunan Asam Lemak Bebas.....	63
Gambar 11. Perbandingan Warna Minyak Sebelum dan Sesudah Pemurnian.....	66
Gambar 12. Reaksi Saponifikasi Trigliserida	69
Gambar 13. Urutan Elusi Asam Lemak oleh Berbagai Jenis Kolom GC....	76
Gambar 14. Metil Ester Minyak Biji Sirsak	81

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Ketersediaan bahan bakar fosil semakin hari semakin menipis. Diperkirakan cadangan minyak di Laut utara akan habis pada tahun 2010. Sementara permintaan dunia akan bahan bakar fosil semakin meningkat mengakibatkan harga minyak dipasaran dunia sangat mahal. Hal ini sangat mempengaruhi perekonomian dunia hingga akhirnya memaksa beberapa negara menaikkan harga jual bahan bakar minyak pada rakyatnya. Selain harganya yang terus melonjak naik, bahan bakar fosil juga bukannya bebas masalah. Penggunaan bahan bakar fosil menimbulkan polusi yang mencemari udara dan lingkungan sehingga mempengaruhi kesehatan manusia. Indonesia yang dikenal sebagai negara pengekspor minyak bumi diperkirakan akan menjadi negara pengimpor penuh (*net import*) minyak bumi. Hal ini dikarenakan produksi minyak dalam negeri tidak dapat memenuhi permintaan pasar yang melonjak akibat pertumbuhan penduduk dan perkembangan industri. Sebagai gambaran, pada tahun 2002 konsumsi bahan bakar minyak Indonesia sekitar 57,8 juta kilo Liter setiap harinya, sektor transportasi merupakan pengguna terbesar bahan bakar minyak ini. Dari konsumsi sebanyak itu 30% diperoleh dari impor, sehingga diperkirakan pada tahun 2015 Indonesia akan menjadi pengimpor penuh minyak bumi (*net*

import)¹. Yang menarik perhatian belakangan ini adalah masyarakat dunia berlomba-lomba mencipta dan mengkreasi sumber bahan bakar alternatif yang cocok untuk menggantikan bahan bakar fosil yang diperkirakan akan habis karena tidak terbarukan dalam waktu singkat (*unrenewable*). Di samping itu, dunia internasional juga sedang berlomba-lomba untuk menggunakan bahan bakar yang ramah lingkungan dalam rangka mengimplementasikan *Kyoto Protocol* tentang penyelamatan dunia dari pemanasan global akibat emisi karbon dan isu dunia mengenai *Clean Development Mechanism*. Pemerintah Indonesia telah memberikan perhatian yang cukup serius pada pengembangan bahan bakar nabati (biofuel) dengan menerbitkan Inpres No. 1 Tahun 2006 tertanggal 25 Januari 2006 tentang penyediaan dan pemanfaatan bahan bakar nabati sebagai bahan bakar lain. Salah satu jenis bahan bakar nabati yang dapat dikembangkan adalah biodiesel. Indonesia memiliki bahan baku yang berlimpah dengan kondisi geografis yang mendukung. Beberapa sumber minyak nabati yang potensial sebagai bahan baku biodiesel adalah sebagai berikut :

Tabel 1. Tanaman Potensial Sumber Minyak untuk Biodiesel²

Nama Lokal	Nama Latin	Sumber Minyak	Isi % Berat Kering	P / NP
Jarak Pagar	<i>Jatropha curcas</i>	Inti biji	40-60	NP
Jarak Kaliki	<i>Ricinus communis</i>	Biji	45-50	NP
Kacang Suuk	<i>Arachis hypogea</i>	Biji	35-55	P

Lanjutan tabel 1.

Kapok / Randu	<i>Ceiba pantandra</i>	Biji	24-40	NP
Karet	<i>Hevea brasiliensis</i>	Biji	40-50	P
Kecipir	<i>Psophocarpust tetrag</i>	Biji	15-20	P
Kelapa	<i>Cocos nucifera</i>	Inti biji	60-70	P
Kelor	<i>Moringa oleifera</i>	Biji	30-49	P
Kemiri	<i>Aleurites moluccana</i>	Inti biji	57-69	NP
Kusambi	<i>Sleichera trijuga</i>	Sabut	55-70	NP
Nimba	<i>Azadiruchta indica</i>	Inti biji	40-50	NP
Saga Utan	<i>Adenanthera pavonina</i>	Inti biji	14-28	P
Sawit	<i>Elais suincencis</i>	Sabut dan biji	45-70 + 46-54	P
Nyamplung	<i>Callophyllum lanceatum</i>	Inti biji	40-73	P
Randu Alas	<i>Bombax malabaricum</i>	Biji	18-26	NP
Sirsak	<i>Annona muricata</i>	Inti biji	20-30	NP

P = minyak/lemak pangan (edible fat/oil) NP = minyak/lemak non pangan

Ide penggunaan minyak nabati sebagai bahan baku biodiesel berkembang karena adanya potensi besar terhadap penggunaannya di berbagai bidang sebagai pengganti bahan bakar diesel konvensional. Selain lebih efisien, murah dan mudah didapat, biodiesel juga ramah lingkungan. Penggunaan biodiesel yang menggantikan petroleum diesel akan

menurunkan tingkat polusi akibat logam berat, asap, gas-gas beracun, dan juga pencemaran air. Bahkan, dengan menggunakan biodiesel, efek rumah kaca (pemanasan global) akibat emisi gas CO₂ dapat ditekan seminimal mungkin dibandingkan dengan petroleum diesel. Emisi dari biodiesel lebih sedikit dan cenderung mudah untuk dikontrol. Dari segi ekonomi, penggunaan biodiesel menggantikan petroleum diesel akan menguntungkan bagi Indonesia karena sumbernya yang mudah didapat, dan cenderung murah. Sebagai bahan bakar yang dapat diperbaharui, biodiesel ini mudah dibuat karena dapat menggunakan bahan-bahan yang terdapat di sekitar kita bahkan yang telah menjadi sampah. Salah satu sumber minyak nabati yang pemanfaatannya belum maksimal adalah minyak nabati yang berasal dari biji buah-buahan, misalnya biji sirsak. Buah sirsak biasanya hanya dimanfaatkan buahnya saja untuk dikonsumsi. Bijinya seringkali terbuang begitu saja dan menumpuk tanpa pemanfaatan yang maksimal. Sirsak (*Annona muricata*) merupakan salah satu buah yang telah dikenal luas di Indonesia. Sirsak merupakan tanaman asli Karibia, Amerika Tengah dan Amerika Selatan³. Walaupun bukan asli berasal dari Indonesia, buah sirsak dapat tumbuh dengan subur di negeri ini. Buah sirsak yang benar-benar matang biasanya dimakan sebagai pencuci mulut atau campuran susu dan es krim, namun masyarakat lebih umum mengonsumsi sirsak dalam bentuk jus dan pure setelah daging buahnya diperas dan disaring. Daging buahnya juga dapat dijadikan selai buah, sari buah (setelah dicampur gula), nektar atau sirup. Di Indonesia, dodol sirsak dibuat dengan cara, daging buahnya dipanaskan

dalam air dan diberi gula sampai campuran itu mengental. Di Filipina, buah sirsak muda beserta bijinya yang masih lunak digunakan sebagai sayuran. Buah tua yang masih keras dapat dibuat kue yang lezat rasa dan aromanya. Selain enak dimakan, sirsak mengandung nutrisi yang diperlukan oleh tubuh kita. Tercatat kandungan vitamin B pada sirsak yaitu sekitar 0.07 mg/100 g daging buah dan vitamin C kadarnya 20 g/100g.

Selain itu serat yang dikandung buah-buahan dalam hal ini sirsak, baik untuk melancarkan pencernaan. Oleh masyarakat bahkan diketahui bahwa sirsak memiliki khasiat sebagai obat berbagai penyakit mulai dari asam urat sampai ambien.

Pemanfaatan tanaman sirsak yang sampai saat ini hanya sebatas untuk konsumsi pangan dan obat herbal, padahal tanaman sirsak memiliki potensi lain yang belum tergali berkaitan dengan jumlah kandungan minyak dalam bijinya yang cukup besar yaitu sekitar 23,9 %⁴. Terdapat beberapa penelitian yang pernah dilakukan mengenai kandungan minyak pada biji sirsak. Penelitian tersebut antara lain:

1. **Preliminary studies on the seeds of *Annona muricata*** (2005)⁵ oleh Awan J. A. , Kar A. , dan Udoudoh P. J. dari Department of Food and Technology Institute of Management Enugu Nigeria dan University of Nigeria. Dari penelitian ini diketahui bahwa sejumlah biji sirsak mengandung minyak berwarna kuning pucat sejumlah

22,10% dan 21,43% protein. Pada penelitian ini ditentukan pula sifat fisiko-kimia dari minyak biji sirsak tersebut. Hasilnya menunjukkan bahwa minyak tersebut memiliki angka asam sebesar 0,93, angka penyabunan sebesar 227,48, angka iod sebesar 111,07 dan angka asetil sebesar 66,77. Minyak biji sirsak mengandung 28,07 % asam lemak jenuh sedangkan sisanya sebesar 71,93% merupakan asam lemak tidak jenuh.

2. **Seed Information Database Result** pada situs **Royal Botanical Garden**⁶, menunjukkan bahwa kandungan minyak di dalam biji sirsak sebesar 24%. Namun tidak disebutkan sifat fisiko-kimia minyak tersebut.

Tidak ada suatu angka pasti yang baku mengenai kandungan minyak dalam biji sirsak karena hal ini dapat bervariasi tergantung varian dan lingkungan tumbuh dari sampel yang diuji. Pemanfaatan buah sirsak di Indonesia cukup banyak, sehingga menghasilkan sampah biji sirsak dalam dikhawatirkan dapat menambah masalah lingkungan. Sehingga diperlukan penanganan terhadap sampah biji sirsak agar dapat menjadi komoditi yang lebih bermanfaat dan bernilai ekonomis. Melihat cukup banyaknya kandungan minyak yang terdapat dalam biji sirsak, muncul ide bagaimana untuk memanfaatkan sampah biji sirsak menjadi sesuatu yang lebih bermanfaat dan bernilai ekonomi lebih. Salah satunya yaitu mengkonversi minyak nabati yang terkandung di dalam biji sirsak menjadi metil esternya (

biodiesel). Sebelumnya diketahui, bahwa minyak biji sirsak dapat dijadikan pestisida alami dan saat ini telah banyak digunakan sebagai pestisida pada budidaya tanaman organik.

1.2 Metode Penelitian

Dalam penelitian ini, minyak biji sirsak (*Annona muricata*) diperoleh dengan cara ekstraksi sinambung menggunakan soxhlet dan pelarut yang digunakan adalah *n*-heksana. Hasil ekstraksi yang berupa minyak dianalisis berat jenis, indeks bias, angka asam, angka penyabunan, angka iod, angka peroksida, materi tak tersabunkan, dan komposisi asam lemak penyusun trigliserida. Selanjutnya dilakukan pemurnian minyak biji sirsak yang diperoleh dengan menggunakan karbon aktif dan atau tanah pemucat (*bleaching earth*). Minyak biji sirsak yang telah murni akan disintesis menjadi metil ester (biodiesel) dengan katalis basa. Dalam proses reaksi sintesisnya, digunakan metode reaksi dengan metode ultrasonokimia dan dilakukan optimasi kondisi reaksi transesterifikasi.

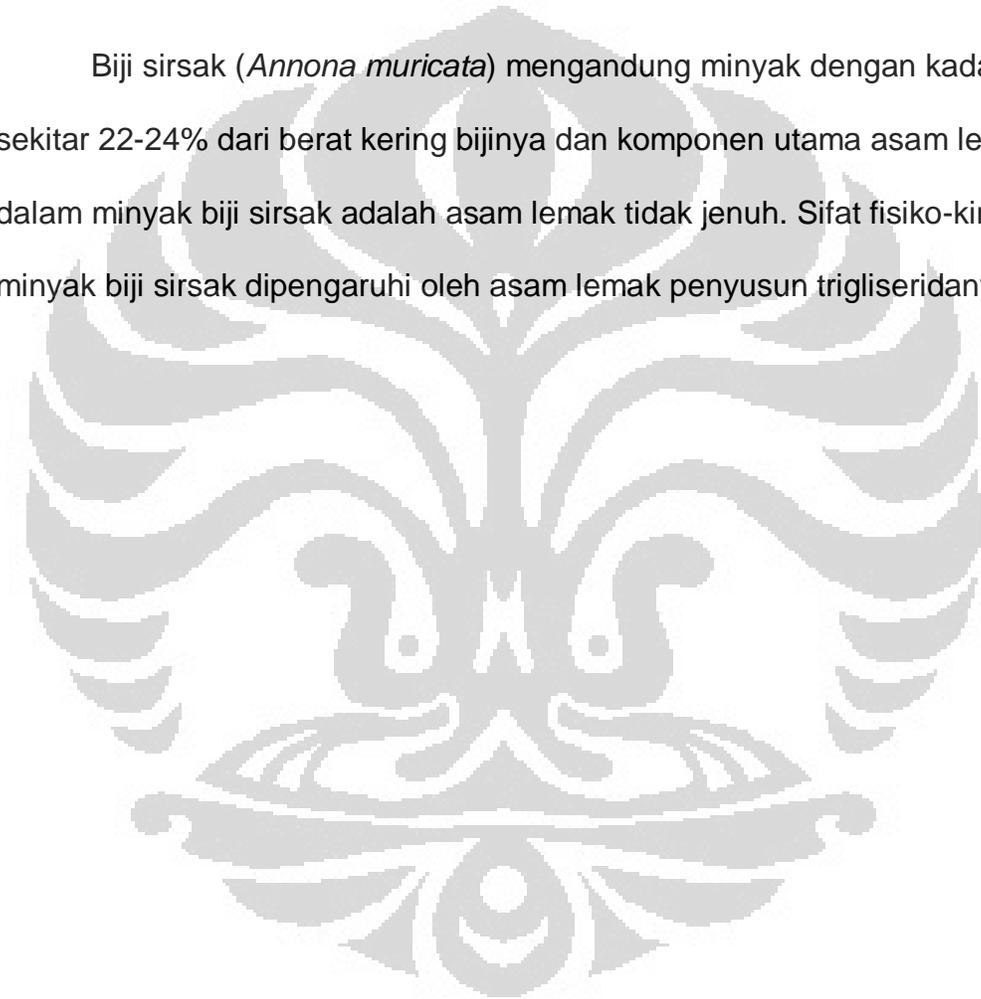
1.3 Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan untuk memperoleh minyak hasil ekstraksi biji sirsak (*Annona muricata*) yang kemudian ditentukan karakteristik minyak biji sirsak meliputi sifat fisiko-kimia ekstrak minyak biji sirsak serta komposisi asam-asam lemak penyusun trigliseridanya. Selain itu, penelitian ini

bertujuan untuk menentukan kondisi optimum reaksi sintesis biodiesel minyak biji sirsak hasil ekstraksi.

1.4 Hipotesis

Biji sirsak (*Annona muricata*) mengandung minyak dengan kadar sekitar 22-24% dari berat kering bijinya dan komponen utama asam lemak dalam minyak biji sirsak adalah asam lemak tidak jenuh. Sifat fisiko-kimia minyak biji sirsak dipengaruhi oleh asam lemak penyusun trigliseridanya.



BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Klasifikasi dan Tata Nama^{3,7}

Kingdom : Plantae

Subkingdom : Tracheobionta

Superdivisi : Spermatophyta

Divisi : Magnoliophyta

Kelas : Magnoliopsida

Ordo : Magnoliales

Famili : Annonaceae

Genus : *Annona*

Spesies : *Annona muricata*

Nama Umum : Brazillian pawpaw, soursop, soursapi (Inggris)

Guanabana (Spanyol)

Nangka sabrang atau Nangka landa (Jawa)

Nangka walanda, sirsak (Sunda)

2.2 Morfologi Tanaman⁷

Sirsak berbentuk perdu atau pohon kecil, tingginya 3-10 m, tajuknya cocok dengan model arsitektur Troll, bercabang hampir mulai dari pangkalnya. Daun berbentuk lonjong-bundar telur sungsang, berukuran (8-16) cm x (3-7) cm, ujungnya lancip pendek; tangkai daun panjangnya 3-7 mm. Bunga-bunganya teratur, 1-2 kuntum berada pada perbungaan yang pendek, berwarna kuning kehijauan; gagang bunga panjangnya sampai 2,5 cm; daun kelopaknya 3 helai, berbentuk segi tiga, tidak rontok, panjangnya sekitar 4 mm; daun mahkota 6 helai dalam 2 baris, 3 lembar daun mahkota terluar berbentuk bundar telur melebar, berukuran (3-5) cm x (2-4) cm; 3 lembar daun mahkota dalam berukuran (2-4) cm x (1,5-3,5) cm, pangkalnya bertaji pendek; benang sarinya banyak, tersusun atas barisan-barisan, menempel di torus yang terangkat, panjangnya 4-5 mm, tangkai sarinya berbulu lebat; bakal buahnya banyak, berbulu lebat, kemudian gundul. Buahnya yang matang, yang merupakan buah semu, berbentuk bulat telur melebar atau mendekati jorong, berukuran (10-20) cm x (15-35) cm, berwarna hijau tua dan tertutup oleh duri-duri lunak yang panjangnya sampai 6 mm, daging buahnya yang berwarna putih itu berdaging dan penuh dengan sari buah. Bijinya banyak, berbentuk bulat telur, berukuran 2 cm x 1 cm, berwarna coklat kehitaman, dan berkilap.



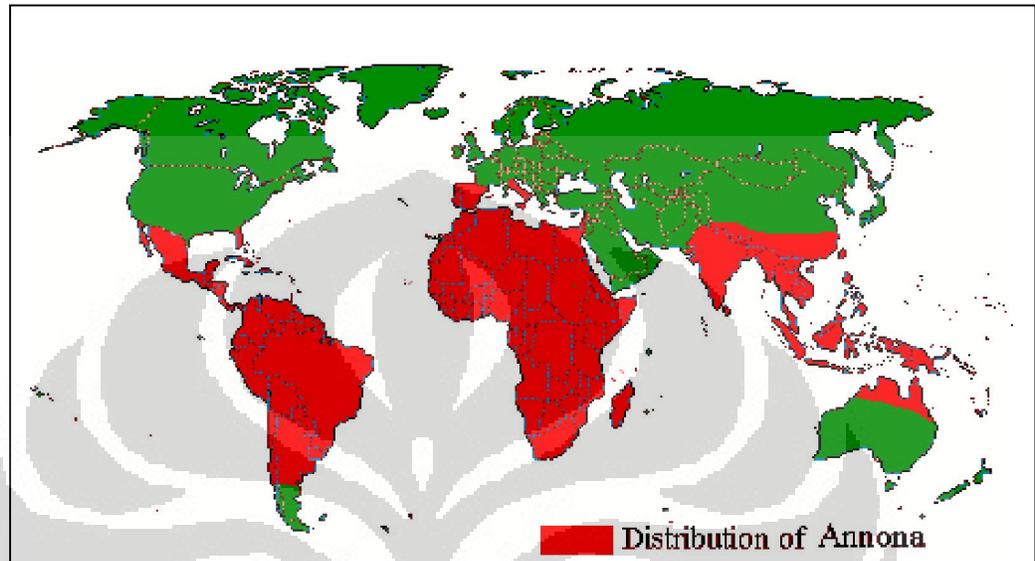
Gambar 1. Morfologi Tanaman Sirsak

2.3 Ekologi dan Penyebarannya⁷

2.3.1 Habitat Alami

Sirsak merupakan tanaman asli daerah Karibia (Kuba dan Jamaika), Amerika Tengah (Kosta Rika, Guatemala, Honduras, Meksiko, Nikaragua dan Panama) serta Amerika Selatan (Bolivia, Kolombia, Equador, El Savador) yang sekarang ini secara luas dibudidayakan di beberapa

daerah tropis khusus di dunia. Gambar 2 berikut ini menunjukkan distribusi genus *Annona*.



Gambar 2. Distribusi Tanaman Genus *Annona*

Tanaman sirsak banyak dibudidayakan di daerah tropis yang hangat dan lembab. Di Amerika Serikat tanaman sirsak banyak ditanam di daerah hangat seperti Florida. Di Asia Tenggara, sirsak banyak ditanam di Filipina dan Indonesia.

2.3.2 Batasan Biofisika⁷

Sirsak merupakan jenis yang paling tidak sulit tumbuhnya diantara jenis-jenis *Annona* lainnya dan memerlukan iklim tropik yang hangat dan lembab. Tanaman ini dapat tumbuh pada ketinggian sampai 1000 m dpl. dan meluas sampai ke 25° LS pada lahan yang ternaung. Pertumbuhan dan pembungaannya sangat terhambat oleh turunnya udara dingin, serta

hujan salju yang ringan sudah dapat membunuh pohon sirsak. Musim kering dapat mendorong luruhnya daun dan menyelaraskan pertumbuhan memanjang dan pembungaan dalam batas-batas tertentu. Hasil panen dapat lebih tinggi pada cuaca demikian, asalkan kelembaban yang tinggi berlangsung selama periode pembentukan buah. Ada indikasi bahwa untuk *Annona* spesies lainnya, baik kelembaban yang sangat tinggi maupun sangat rendah, dapat merusak pembentukan buah. Jika kelembaban cenderung rendah, dianjurkan untuk memberikan naungan agar transpirasi dapat dikurangi (juga karena pohon sirsak dangkal perakarannya). Sebagian besar tipe tanah cocok untuk tanaman ini, tetapi drainasenya harus baik, sebab pohon sirsak tidak tahan terhadap genangan air.

2.3.3 Reproduksi⁷

Perbanyakan dan penanaman pohon sirsak dapat diperbanyak dengan klon, terutama melalui berbagai teknik penempelan dan penyambungan pada batang bawah yang diperbanyak dengan semai, seperti dipraktekkan di berbagai wilayah Amerika (misalnya di Kolumbia dan Venezuela). Akan tetapi, umumnya sirsak ditumbuhkan dari benih. Semai dapat dipakai, sebab populasi yang tumbuh cukup seragam dan benih dari kultivar manis, misalnya, pada umumnya sifatnya sama dengan

induknya. Benih dapat ditanam langsung di ladang atau disemaikan dahulu di persemaian. Setelah 20-30 hari, 85-90% dapat berkecambah dan semai itu dapat dipindahkan ke lapangan setelah 6-8 bulan.

Pemotongan separuh daun dan kadang-kadang perompesan daun diperlukan untuk memindahtanamkan semai yang sebelumnya tidak ditumbuhkan dahulu dalam wadah. Jarak tanam di kebun buah sebaiknya antara 3 m x 4 m dan 4 m x 6 m. Berkat kecilnya ukuran pohon dan cepatnya berbuah, sirsak dapat ditanam sebagai tanaman sela di antara pohon buah-buahan yang lebih besar, seperti mangga, alpukat, dan kecap. Jika tanaman utamanya membutuhkan ruangan, pohon sirsak dapat ditebang.

2.4 Kegunaan

Sirsak dibudidayakan untuk dimanfaatkan buahnya. Buahnya dapat dimakan langsung atau juga dapat dimanfaatkan untuk pembuatan es krim, selai dan jus. Di Amerika Selatan, produk makanan berbasis sirsak merupakan komoditi ekspor yang menjanjikan. Selain itu minyak dari daging buah sirsak banyak digunakan untuk meningkatkan aroma buah kalengan.

Nutrisi yang terkandung pada 100 g daging buah sirsak (yang dimakan)⁸ ialah sebagai berikut :

Tabel 2. Kandungan Nutrisi dalam 100 g Daging Buah Sirsak

Nutrisi	Kandungan (per 100 g)	Nutrisi	Kandungan (per 100 g)
Protein	1.0 g	Besi	0.64 mg
Lemak	0.65 g	Vitamin A	2 IU
Karbohidrat	16.5 g	Vitamin C	28.5 mg
Serat	3.2 g	Thiamine	0.1 mg
Ash	58 g	Riboflavin	0.06 mg
Kalsium	10.3 mg	Niasin	1.3 mg
Posfor	26.9 mg	Tryptophan	11 mg
Kalium	270 mg	Methionin	8 mg

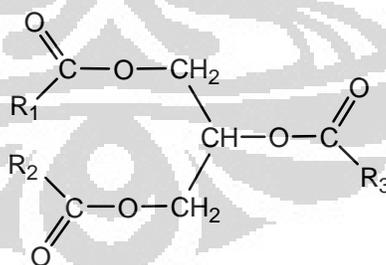
Senyawa kimia dalam jumlah besar diketahui pula terkandung didalam minyak biji sirsak misalnya flavonoid, alkaloid dan acetogenin. Flavonoid dan alkaloid telah menunjukkan sifat antibakteri dan *insecticidal* (pembunuh serangga). Keduanya kini banyak digunakan sebagai obat kulit, cacingan dan radang mata. Sementara acetogenin diduga memiliki sifat anti-HIV dan antikanker⁸. Penelitian lebih lanjut tentang hal ini perlu dilakukan walaupun sudah terlihat hasil yang positif.

2.5 Minyak dan Lemak⁹

Lipid merupakan senyawa biomakromolekul yang terdapat pada semua makhluk hidup baik tingkat tinggi maupun bersel tunggal dengan fungsi biologis tertentu. Lipid tidak dapat larut dalam pelarut polar seperti air tetapi dapat larut dalam pelarut organik seperti hidrokarbon, eter, kloroform, dan benzen. Minyak dan lemak termasuk golongan lipid. Minyak dan lemak adalah trigliserida, atau triasilgliserol, kedua istilah ini berarti triester dari gliserol. Perbedaan antara lemak dan minyak adalah berdasarkan sifat fisiknya yaitu pada suhu ruang, minyak berwujud cair sedangkan lemak berwujud padat.

2.6 Sumber Minyak dan Lemak^{1,10,11}

Minyak dan lemak merupakan suatu ester dari gliserol dan asam lemak dengan struktur seperti dibawah ini :



Dimana R1, R2 dan R3 adalah rantai alkil dari asam-asam lemak. Minyak dan lemak merupakan makromolekul penting yang dibutuhkan terutama sebagai sumber energi bagi manusia dan menjaga fungsi biologis tubuh kita. Makromolekul ini terdapat di hampir semua bahan

pangan dengan kadar yang berbeda-beda. Minyak atau lemak tersebut dikenal sebagai *invisible fat* sedangkan minyak dan lemak yang telah diekstrak dan dimurnikan dari bahan tersebut dinamakan minyak atau lemak kasat mata (*visible oil*).

Pada umumnya minyak dan lemak berasal dari hewan dan tanaman.

Berdasarkan sumbernya, minyak dan lemak digolongkan sebagai berikut :

1. Bersumber dari hewan (Minyak atau lemak hewani)
 - a. Susu hewan mamalia seperti susu sapi, kambing, dan lainnya;
 - b. Daging hewan ternak, misalnya lemak babi, sapi, dan lainnya;
 - c. Hasil laut misalnya minyak ikan, minyak udang, dan lainnya.
2. Bersumber dari tanaman (Minyak dan lemak nabati)
 - a. Biji-bijian palawija, misalnya jagung, kapas, kedelai, dan lainnya;
 - b. Daging buah tanaman tahunan, misalnya kelapa sawit, kelapa, dan lainnya;
 - c. Biji- biji dari tanaman tahunan seperti coklat, dan lainnya. Lemak nabati yang berbentuk padat adalah lemak coklat dan bagian stearin dari minyak kelapa sawit.

Minyak nabati berbentuk cair dan dapat dibedakan atas tiga golongan, yaitu:

- a. *Drying oil* yaitu minyak yang akan membentuk lapisan keras bila mengering di udara misalnya minyak kemiri;
- b. *Semi drying oil*, yaitu minyak yang membentuk lapisan setengah keras dan tipis bila mengering di udara, misalnya minyak jagung, minyak biji kapas dan minyak biji bunga matahari;
- c. *Non-drying oil*, yaitu minyak yang tidak akan mengering di udara, misalnya minyak kelapa dan minyak kacang tanah.

Lemak nabati yang berbentuk padat adalah lemak coklat dan bagian stearin dari minyak kelapa sawit.

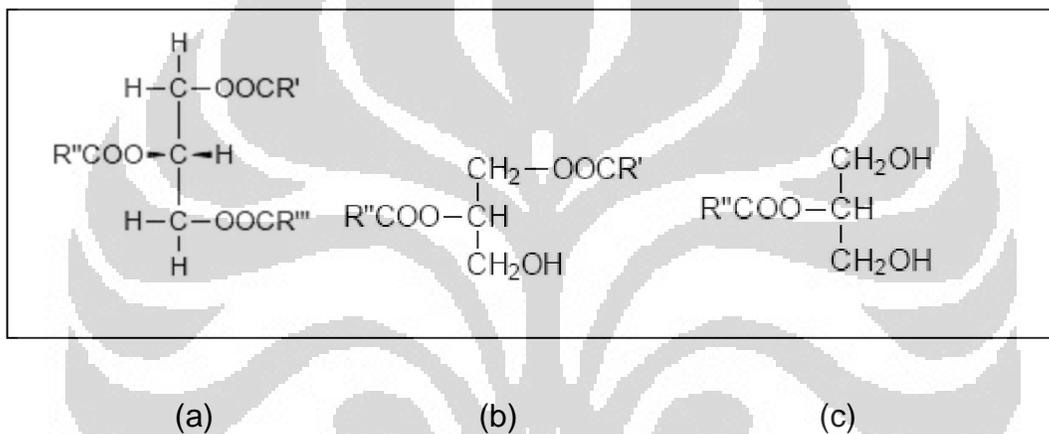
2.7 Komposisi Minyak dan Lemak^{1,10,11}

Minyak dan lemak adalah suatu trigliserida yang tersusun dari gliserol dan asam-asam lemak. Setidaknya terdapat 96-98% trigliserida sebagai komponen utama minyak atau lemak, sedangkan selebihnya merupakan komponen kecil dari asam-asam lemak bebas, sterol, fosfatida, zat warna, dan lainnya. Komposisi asam-asam lemak sangat mempengaruhi kualitas minyak atau lemak tersebut. Sehingga sifat fisiko-kimia minyak atau lemak yang berasal dari sumber berbeda akan berbeda pula.

2.7.1 Trigliserida¹

Gliserida merupakan senyawa ester dari gliserol dan asam lemak. Jika ketiga gugus alkohol dari gliserol mengikat gugus asetil dari asam lemak

maka esternya dinamakan trigliserida (TG), kemudian apabila terdapat dua gugus alkohol dari gliserol yang mengikat gugus asetil dan terdapat satu gugus alkohol maka esternya dinamakan digliserida (DG), dan jika hanya ada satu gugus alkohol pada gliserol yang mengikat gugus asetil asam lemak dan dua gugus alkohol lainnya bebas, esternya dinamakan monogliserida (MG).



Gambar 3. (a) Trigliserida, (b) Digliserida, (c) Monogliserida

Asam lemak penyusun digliserida dan trigliserida dapat berupa satu asam lemak tertentu maupun campuran dari asam-asam lemak yang berbeda. Untuk menentukan urutan posisi asam lemak yang terikat dengan gliserol sangat sulit. Oleh karena itu hanya dapat diketahui komposisinya melalui reaksi pemutusan trigliserida menjadi asam lemaknya, dan diubah menjadi bentuk metil esternya, kemudian dihitung

atau ditentukan persen berat dari masing-masing asam lemak penyusunnya.

Seperti telah disebutkan diatas sifat suatu trigliserida bergantung pada asam-asam lemak penyusunnya. Sifat ini dipengaruhi oleh beberapa faktor, antara lain:

1. Panjang rantai hidrokarbon. Makin panjang rantai hidrokarbon penyusun asam lemak tersebut, maka titik lelehnya akan makin tinggi
2. Derajat ketidakjenuhan dan isomernya. Makin banyak jumlah ikatan rangkap pada asam lemak penyusunnya akan menyebabkan titik lelehnya lebih rendah. Namun hal ini juga dipengaruhi oleh konfigurasi (*cis* atau *trans*) dan posisi ikatan rangkap itu sendiri. Asam lemak berstruktur *trans* memiliki titik leleh lebih tinggi daripada asam lemak berstruktur *cis* dengan panjang rantai karbon yang sama.
3. Susunan asam lemak terhadap gugus hidroksi gliserolnya. Susunan yang berbeda akan memberikan sifat fisik yang berbeda pula.

2.7.2 Asam Lemak^{1,11}

Asam lemak adalah asam monokarboksilat yang umumnya berantai lurus tidak bercabang (alifatik), memiliki jumlah atom karbon genap, walaupun terdapat di alam suatu asam lemak dengan atom karbon berjumlah ganjil. Asam lemak yang pada rantainya tidak terdapat ikatan rangkap disebut asam lemak jenuh (*saturated fatty acid*), sedangkan asam lemak yang pada rantainya terdapat satu ikatan rangkap atau lebih dinamakan asam lemak tidak jenuh (*unsaturated fatty acid*). Asam karboksilat yang memiliki 4 atom karbon telah dapat disebut sebagai asam lemak. Sedangkan asam-asam lemak yang diperoleh dari minyak dan lemak alami umumnya minimal mengandung 8 atom karbon seperti asam kaprilat (asam oktanoat). Asam lemak merupakan asam lemah yang terdisosiasi sebagian di dalam air. Umumnya berfase cair atau padat pada suhu ruang. Hal ini bergantung pada jumlah atom karbon dan ikatan antar atom karbon rantai asam lemak. Semakin panjang rantai atom karbon penyusunnya maka asam lemak tersebut semakin mudah membeku dan semakin sekar larut dalam air. Asam lemak jenuh tahan terhadap reaksi oksidasi namun tidak dengan asam lemak tak jenuh yang memiliki ikatan rangkap. Ikatan rangkap pada asam lemak tak jenuh mudah bereaksi dengan oksigen (teroksidasi). Dalam industri, asam lemak diproduksi dengan hidrolisis ikatan ester pada trigliserida dengan menghilangkan gliserol.

Tabel 3. Asam Lemak Jenuh

Nama IUPAC	Nama Trivial	Rumus Molekul	Ringkas
1. As. Butanoat	As. Butirat	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	(4:0)
2. As. Heksanoat	As. Kaproat	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	(6:0)
3. As. Oktanoat	As. Kaprilat	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	(8:0)
4. As. Dekanoat	As. Kaprat	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	(10:0)
5. As. Dodekanoat	As. Laurat	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	(12:0)
6. As. Tetradekanoat	As. Miristat	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	(14:0)
7. As. Heksadekanoat	As. Palmitat	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	(16:0)
8. As. Oktadekanoat	As. Stearat	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	(18:0)
9. As. Eikosanoat	As. Arakhidat	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$	(20:0)
10. As. Dokosanoat	As. Behenat	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$	(22:0)

Tabel 4. Asam Lemak Tak Jenuh

Nama IUPAC	Nama Trivial	Rumus Molekul	Ringkas
1. As. cis-9-Tetradekanoat	As. Miristoleat	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}=\text{CH}-$ $(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	(14:1)
2. As. cis-9-Heksadekanoat	As. Palmitoleat	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}=\text{CH}-$ $(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	(16:1)
3. As. cis-9-Oktadekanoat	As. Oleat	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-$ $(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	(18:1)

Lanjutan tabel 4.

4. As.cis,cis-9,12-Oktadekadienoat	As. Linoleat	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	(18:2)
5. As.cis,cis-9,12,15-Oktadekatrienoat	As. Linolenat	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	(18:3)
6. As.cis,cis,cis-5,8,11,14-Eikosatetraenoat	As. Arakhidonat	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-(\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_4-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$	(20:4)

2.8 Ekstraksi dan Pengolahan Minyak ¹¹

2.8.1 Ekstraksi

Lemak dan minyak dapat diperoleh dari ekstraksi jaringan hewan atau tanaman dengan 3 cara yaitu :

a) *Rendering*

Rendering merupakan suatu cara yang sering digunakan untuk mengekstraksi minyak hewan dengan cara pemanasan. Pemanasan dapat dilakukan dengan air panas (*wet rendering*). Lemak akan mengapung di permukaan sehingga dapat dipisahkan. Pemanasan tanpa air biasanya dipakai untuk mengekstraksi minyak babi dan lemak susu. Secara komersial *rendering* dilakukan dengan

menggunakan ketel vakum. Protein akan rusak dan air akan menguap sehingga lemak dapat dipisahkan.

b) Pengepresan (*pressing*)

Bahan yang mengandung lemak atau minyak mengalami perlakuan pendahuluan, misalnya dipotong-potong atau dihancurkan. Kemudian ditekan dengan tekanan tinggi menggunakan tekanan hidrolis atau *screw press*.

c) Ekstraksi dengan Pelarut

Cara ekstraksi ini dapat dilakukan dengan menggunakan pelarut dan digunakan untuk bahan yang kandungan minyaknya rendah. Minyak dalam bahan dilarutkan pelarut menggunakan alat soxhlet. Minyak yang diperoleh selanjutnya dipisahkan dari pelarutnya dengan cara diuapkan, sedangkan ampasnya harus dipisahkan dari pelarut yang tertahan, sebelum ampas tersebut dibuang.

2.9 Pemurnian Minyak Hasil Ekstraksi¹⁰

Untuk memperoleh minyak yang bermutu baik, minyak kasar harus dimurnikan terlebih dahulu dari bahan-bahan atau kotoran yang terdapat di dalamnya. Cara-cara pemurnian dilakukan dalam beberapa tahap, yaitu

:1. Pengendapan dan pemisahan getah

Bertujuan menghilangkan partikel-partikel halus yang tersuspensi atau berbentuk koloid. Pemisahan ini dilakukan dengan sentrifugasi atau dekantasi.

2. Netralisasi dengan alkali atau penyabunan (saponifikasi)

Bertujuan untuk memisahkan senyawa-senyawa terlarut seperti fosfatida, asam lemak bebas dan hidrokarbon. Lemak dengan kandungan asam lemak bebas yang tinggi dipisahkan dengan menggunakan uap panas dalam keadaan vakum, kemudian ditambahkan alkali. Sedangkan lemak dengan asam lemak bebas yang rendah cukup ditambahkan basa, seperti KOH dan NaOH, sehingga asam lemak bebas yang membentuk sabun akan terikat pada fasa air dan terpisah dari lemaknya.

3. Pemucatan (*bleaching*)

Bertujuan untuk menghilangkan zat-zat warna dalam minyak dengan menambahkan *adsorbing agent*, seperti karbon aktif, tanah pemucat, atau dengan reaksi kimia. Setelah pemucatan warna, minyak disaring.

4. Penghilangan bau (deodorisasi) lemak atau minyak

Dilakukan dalam botol vakum, kemudian dipanaskan dengan mengalirkan uap panas yang akan membawa senyawa volatil (yang

mudah menguap). Setelah selesai proses deodorisasi, lemak atau minyak harus segera didinginkan untuk mencegah kontak dengan oksigen.

2.10 Pengujian Minyak dan Lemak¹¹

Pengujian minyak dan lemak berdasarkan pada penetapan bagian tertentu dari komponen minyak dan lemak. Pengujian yang dilakukan terhadap minyak dan lemak meliputi:

1. Berat jenis, yaitu perbandingan volume dari suatu volume sample pada suhu 25 °C dengan berat air pada volume yang sama. Berat jenis minyak sangat dipengaruhi oleh kejenuhan komponen asam lemaknya, tetapi akan turun nilainya dengan makin kecilnya berat molekul komponen asam lemaknya.
2. Indeks bias, yaitu derajat penyimpangan dari cahaya yang dilewatkan pada suatu medium yang cerah. Indeks bias dipakai untuk pengujian kemurnian minyak.
3. Angka iod, adalah jumlah (gram) iod yang dapat diikat oleh 100 g minyak atau lemak. Ikatan rangkap yang terdapat dalam asam lemak tidak jenuh akan bereaksi dengan iod atau senyawa-senyawa iod. Trigliserida dengan tingkat ketidakjenuhan tinggi akan mengikat iod dalam jumlah yang lebih besar.

4. Angka penyabunan adalah jumlah mg KOH yang diperlukan untuk menyabunkan 1 g minyak atau lemak. Angka ini menjelaskan banyaknya asam lemak yang terikat sebagai trigliserida maupun asam lemak bebasnya dalam minyak. Makin pendek rantai asam lemak, maka makin besar nilai bilangan penyabunan; Makin panjang asam lemak, maka makin kecil bilangan penyabunan.
5. Angka asam adalah jumlah mg KOH yang dibutuhkan untuk menetralkan asam-asam lemak bebas di dalam 1 g minyak atau lemak. Angka asam dipergunakan untuk mengukur jumlah asam lemak bebas yang terdapat dalam minyak atau lemak.
6. Angka peroksida adalah banyaknya miliekivalen oksigen aktif yang terdapat dalam 1000 g minyak atau lemak. Makin besar angka peroksida, maka makin besar pula derajat kerusakan minyak atau lemak akibat reaksi oksidasi.
7. Materi tidak tersabunkan adalah senyawa-senyawa yang sering terdapat larut dalam minyak dan tidak dapat disabunkan dengan soda alkali. Termasuk di dalamnya yaitu alkohol suku tinggi, sterol, zat warna, dan hidrokarbon. Cara pengujian ini digunakan untuk semua minyak baik lemak hewani atau nabati, tetapi tidak sesuai untuk minyak dan lemak dengan kadar materi tidak tersabunkan relatif tinggi, misalnya seperti minyak dari hewan laut.

8. Komposisi Asam Lemak Penyusun Triglicerida. Penentuan ini dilakukan dengan mengubah minyak atau lemak (triglicerida) menjadi bentuk metil ester dari asam lemaknya melalui reaksi transesterifikasi, kemudian diinjeksikan ke dalam peralatan kromatografi gas-spektrometer massa (GC-MS).

2.11 Bahan Bakar Diesel¹

Bahan bakar diesel adalah minyak yang dapat digunakan untuk mengoperasikan suatu mesin diesel. Agar dapat berfungsi dengan baik dan sesuai dengan kemampuan mesinnya, bahan bakar tersebut harus memenuhi beberapa karakteristik tertentu.

Tabel 5. Spesifikasi Minyak Solar / Automotive Diesel Oil (ADO)

Super, Medium dan Reguler

Spesifikasi	Besaran	Jenis Bahan Bakar Diesel/Solar		
		Super	Medium	Reguler
Angka Setana	-	53,0	51,0	48,0
Indeks Setana	-	50,0	49,0	45,0
Densitas, 15°C	g/L	0,82-0,85	0,82-0,86	0,815-0,86
Viskositas, 40°C	Mm ² /s	2,0-4,0	2,0-4,5	2,0-4,5
Kandungan Belerang, maks	%	0,05	0,05	0,05
Titik didih akhir, maks.	°C	370	370	370

2.12 Biodiesel^{10,9}

Biodiesel merupakan bahan bakar yang terdiri dari campuran alkil ester dari rantai panjang asam lemak, yang dipakai sebagai alternatif bagi bahan bakar dari mesin diesel dan terbuat dari sumber terbarui, seperti minyak sayur atau lemak hewan. Kandungan utama biodiesel adalah alkil ester asam lemak yang dihasilkan dari trigliserida dalam minyak nabati atau lemak hewani melalui reaksi transesterifikasi dengan alkohol, biasanya digunakan metanol. Hasilnya adalah suatu bahan bakar yang tidak berbeda karakteristiknya dengan bahan bakar diesel konvensional.

Biodiesel dapat digunakan langsung dalam mesin diesel, yang lebih dikenal dengan B100 atau dipakai untuk campuran bahan bakar diesel misalnya B20 (campuran 20% biodiesel, 80% diesel konvensional).

Dengan adanya penurunan persediaan minyak bumi, penggunaan minyak tumbuhan sebagai bahan bakar diesel mulai berkembang kembali di beberapa negara.

2.12.1 Karakteristik Biodiesel^{10,14,15}

Biodiesel merupakan pilihan yang tepat untuk menggantikan bahan bakar diesel dari minyak bumi, karena karakter biodiesel mirip dengan spesifikasi untuk bahan bakar diesel. Biodiesel merupakan bahan bakar yang dapat diperbaharui, tidak beracun, bahkan dapat dibandingkan dengan garam dapur, dan tidak menyebabkan iritasi pada kulit jika dibandingkan dengan sabun. Jika tumpah, biodiesel dapat dikonsumsi oleh mikroba hingga 98% dalam waktu 3 minggu. Daerah perairan yang sensitif terhadap pencemaran, seperti pelabuhan, kanal dan daerah wisata dianjurkan untuk mempergunakan biodiesel dibandingkan petrodiesel karena toksisitasnya rendah. Perbandingan petroleum diesel dengan biodiesel dapat dilihat pada Tabel 6.

Tabel 6. Perbandingan petroleum diesel dengan biodiesel

Fisika-Kimia	Biodiesel	Solar (Petrodiesel)
Kelembaban %	0.1	0.3
Energi mesin	Energi yang dihasilkan 128000 BTU	Energi yang dihasilkan 130000 BTU
Torsi mesin	Sama	sama
Konsumsi bahan bakar	Sama	sama
Lubrikasi	Lebih tinggi	Lebih rendah
Emisi	CO, total hidrokarbon, SO ₂ rendah	O, total hidrokarbon, SO ₂ tinggi
Penanganan	Tidak mudah terbakar	Mudah terbakar
Lingkungan	Toksistas rendah	Toksistas 10x lebih tinggi
Keberadaan	Dapat diperbaharui	Tidak dapat diperbaharui

Biodiesel yang diperoleh dari hasil transesterifikasi dapat digunakan dalam keadaan murni atau campuran dengan solar. Biodiesel murni (100%) dikenal pula dengan B100. Namun harus diperhatikan bahwa biodiesel adalah ester yang dapat melunakkan polimer karet, sehingga

bahan tersebut harus diganti dengan jenis yang tahan terhadap ester. Untuk itu, sebagai alternatif lain adalah mencampur biodiesel sebanyak 20 % dalam minyak solar, yang selanjutnya dikenal dengan B20. Campuran ini dapat dipergunakan tanpa memerlukan konversi mesin dan penggantian peralatan jenis karet. Penggunaan biodiesel B100 atau lebih besar dari 20 % memerlukan bahan polimer yang tahan solar dan ester.

Oleh karena karakter biodiesel dekat dengan spesifikasi bahan bakar diesel, maka biodiesel juga mempunyai karakteristik seperti angka setana, titik nyala, titik tuang, viskositas kinematik, dll. Dibandingkan dengan petroleum diesel, biodiesel memiliki angka setana yang lebih tinggi. Ester mengandung 10-11 % berat oksigen, sehingga dapat mendorong pembakaran lebih besar daripada petroleum diesel. Biodiesel memiliki angka setana minimal 50 dan memiliki titik tuang 15°C-25°C lebih tinggi dari bahan bakar diesel biasa. Selain itu, biodiesel tidak berbau seperti minyak diesel yang berasal dari minyak bumi, sehingga penggunaannya dapat meminimalkan endapan karbon pada saluran bahan bakar.

Namun biodiesel cenderung berubah menjadi semi padat pada suhu rendah (di bawah 0°C). Metil dan etil ester dari minyak tumbuhan akan menjadi semi padat dan memisah dari diesel pada penggunaannya di musim dingin. Hal ini akan menghambat saluran dan filter, menimbulkan masalah dalam pemompaan bahan bakar dan kegiatan mesin. Solusi dari masalah ini ialah dengan menggunakan ester yang rantainya bercabang

seperti isopropil ester. Isopropil ester akan menjadi semi padat pada suhu 7°-10°C lebih rendah dari pada metil ester. Selain itu telah ditemukan campuran aditif *anti freeze* untuk biodiesel.

Selain masalah di atas, biodiesel juga cenderung mengalami degradasi hidrolisis dan oksidatif jika disimpan dalam jangka waktu lama. Degradasi hidrolisis adalah hidrolisis metil ester dengan air sebagai mediumnya. Hal tersebut dipengaruhi oleh jumlah air (terlarut, teremulsi atau terpisah pada bagian bawah tempat penyimpanan). Kelarutan dan kemampuan emulsi air terhadap bahan bakar ini sangat bergantung pada kualitas produknya. Biodiesel dengan kandungan *intermediate* berupa mono dan digliserida memiliki kecenderungan menyerap air. Degradasi oksidatif dipengaruhi oleh senyawa lemak awal yang digunakan (jumlah ikatan rangkapnya) dan adanya oksidator berupa sinar ultraviolet dan beberapa logam serta suhu dan udara.

Kadar kemurnian dari biodiesel memiliki pengaruh kuat pada karakter bahan bakarnya, terutama jumlah monogliserida, digliserida, dan trigliserida dapat memberikan masalah serius pada penggunaan biodiesel. Selain itu pada proses produksi biodiesel harus diperhatikan bahwa biodiesel harus sebisa mungkin bebas dari alkohol, air, gliserol dan katalisnya. Oleh karenanya, tahap pemurnian dari hasil transesterifikasi merupakan hal yang tidak dapat diabaikan.

2.13 Ultrasonokimia^{1,12,13}

Ilmuwan pertama yang mengenalkan penggunaan *ultrasound* dalam bidang kimia adalah Wood dan Loomis pada tahun 1927, ketika mereka melihat bahwa reaksi-reaksi kimia yang mereka teliti bukan suatu akibat dari pemanasan tetapi dari energi suara (*sonic*). Sejak penemuan pertama kali bahwa gelombang suara dapat mempengaruhi suatu reaksi kimia, sonokimia mengalami kemajuan yang lambat. Ketika generator-generator yang dapat diandalkan dan murah tersedia pada tahun 1980-an, hal ini menyebabkan dimulainya lagi perhatian terhadap ultrasonik dan suatu perkembangan sonokimia. Sonokimia merupakan penggunaan energi ultrasonik untuk meningkatkan reaksi-reaksi kimia dan fisika. Melalui proses sonikasi, suatu cairan, serbuk atau reaksi-reaksi senyawa kimia dan fisika dapat dipercepat atau dapat dibuat untuk membentuk senyawa-senyawa baru. Suhu dan tekanan yang tinggi sekali dan putaran pemanasan dan pendinginan cepat yang dihasilkan dalam skala mikroskopis melalui ultrasonik, menghasilkan energi kimia yang besar.

Dasar dari sonokimia adalah suatu fenomena kavitasi karena frekuensi ultrasonik. Fenomena kavitasi yaitu adanya pembentukan, pertumbuhan dan pecahnya gelembung (*bubble*) dalam suatu cairan. Pecahnya gelembung (*bubble*) ini dapat menghasilkan suhu sekitar 5000°C dan tekanan sekitar 1000 atm dalam skala mikro detik (μ second), juga

dihasilkan nilai pemanasan dan pendinginan yang besar $>10^9$ K/detik dan pancaran aliran cairan sekitar 400 km/jam.

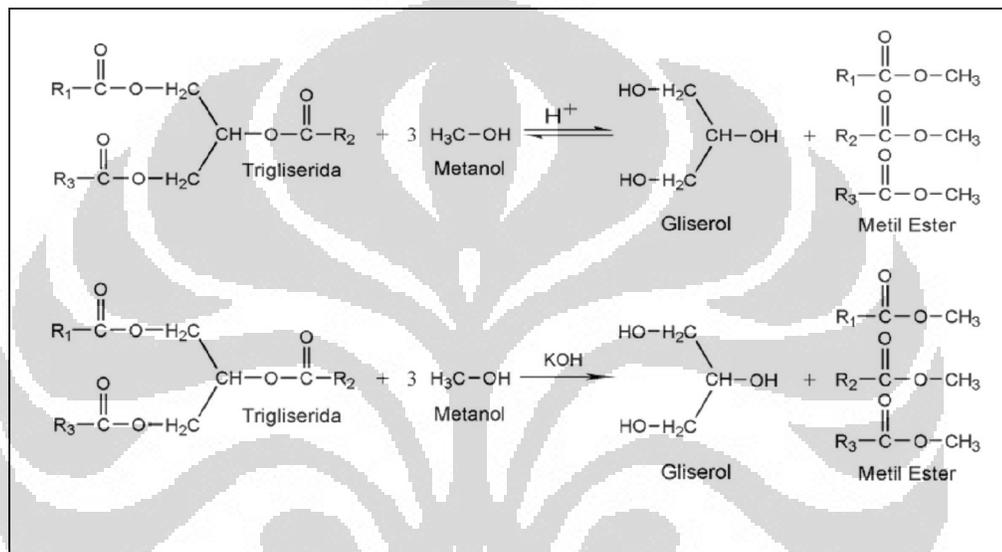
Sonokimia awalnya digunakan untuk menjelaskan efek-efek kimia yang dipengaruhi *ultrasound* saja. Sekarang definisinya telah berkembang. Istilah tersebut sekarang digunakan untuk menjelaskan aplikasi ultrasound dalam pengolahan makanan, stabilisasi emulsi minyak, pengurangan ukuran partikel, sistem penyaringan untuk partikel yang tersuspensikan, homogenisasi, atomisasi, proteksi lingkungan, degassing suatu cairan, transfer massa atau yang lainnya.

2.14 Transesterifikasi¹⁶

Transesterifikasi adalah reaksi suatu ester (dalam hal ini trigliserida) dengan alkohol membentuk alkil-ester dan gliserol. Suatu katalis biasanya digunakan untuk meningkatkan laju reaksi dan jumlah produk. Dalam hal transesterifikasi trigliserida, maka dapat digunakan 2 jenis katalis homogen, yaitu asam atau basa. Bila digunakan katalis asam, maka reaksi bersifat bolak-balik (*reversible*), maka dibutuhkan jumlah alkohol yang berlebih untuk menggeser kesetimbangan ke arah produk reaksi. Bila digunakan katalis basa, reaksinya searah, namun tetap dibutuhkan alkohol yang berlebih, dimaksudkan agar sabun (garam asam lemak)

yang terbentuk, tidak berbentuk padatan tetapi dalam bentuk larutan di dalam alkohol.

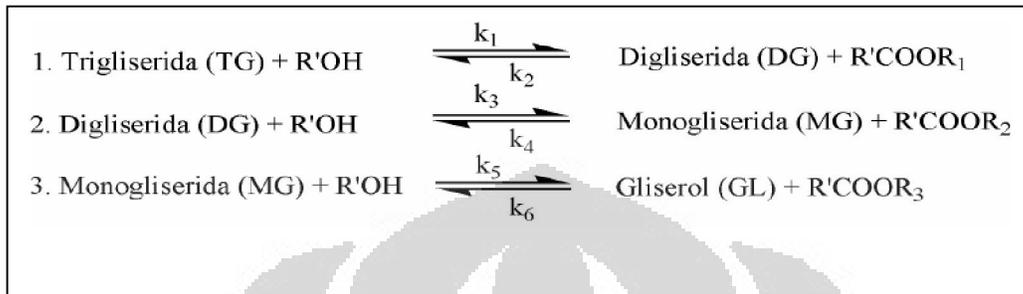
Reaksi transesterifikasi trigliserida dengan katalis asam atau basa dapat dilihat pada Gambar 4.



Gambar 4. Reaksi Transesterifikasi Trigliserida dengan Katalis Asam atau Basa

Transesterifikasi dengan katalis asam terdiri dari reaksi-reaksi yang berurutan dan *reversible*. Trigliserida, dikonversi pertama-tama menjadi digliserida, monogliserida dan akhirnya gliserol.

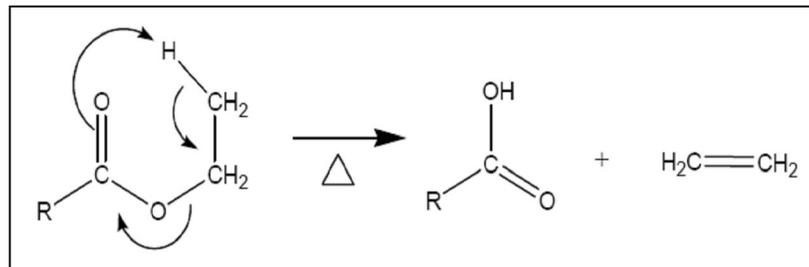
Satu mol ester terbentuk pada setiap tahap, seperti terlihat pada reaksi berikut :



2.15 Faktor yang Mempengaruhi Reaksi Transesterifikasi

2.15.1 Alkohol yang Digunakan

Alkohol yang digunakan sebagai reaktan adalah alkohol yang memiliki rantai pendek, seperti metanol, etanol dan butanol. Dalam hal ini, metanol merupakan bahan yang sering digunakan karena selain murah, metanol dapat menghasilkan ester yang stabil. Sedangkan etanol tidak sering digunakan karena dapat menghasilkan ester yang kurang stabil dan meninggalkan residu karbon yang lebih banyak. Selain itu, etil ester juga dapat menghasilkan residu karbon yang lebih banyak serta titik tuang (*pour point*) yang lebih rendah dibandingkan metil ester, sehingga sangat sulit digunakan pada daerah beriklim subtropis. Untuk etil ester, pada suhu tinggi kemungkinan akan terjadi reaksi pirolisis ester, akan menghasilkan etilena (etena) dan asam lemak kembali. Adapun reaksi pirolisis ester sebagai berikut :



Gambar 5. Reaksi Pirolisis Etil Ester

2.15.2 Katalis yang Digunakan

Katalis merupakan suatu zat yang dapat meningkatkan kecepatan reaksi karena dapat menurunkan energi aktivasi pada reaksi. Alkoksida logam alkali merupakan katalis yang paling efektif untuk reaksi transesterifikasi. KOH dan NaOH merupakan katalis basa yang sering digunakan dan paling mudah didapatkan. Telah diketahui, bahwa katalis basa memerlukan waktu yang lebih singkat untuk menyelesaikan reaksi pada suhu ruang. Sedangkan katalis asam, seperti H_2SO_4 , memerlukan waktu reaksi yang lebih lama (10-20 jam) dan memerlukan suhu yang lebih tinggi (100°C).

Reaksi transesterifikasi berlangsung 4000 kali lebih cepat, bila digunakan katalis basa, dibandingkan dengan katalis asam dalam jumlah yang sama. Begitu pula dengan tingkat korosifitas biodiesel yang dihasilkan dengan katalis asam lebih besar dibanding dengan asam sehingga kurang efektif bila digunakan pada mesin diesel. Oleh karena itu, transesterifikasi banyak dilakukan dengan katalis basa. Jenis katalis

lainnya adalah enzim lipase yang dapat mengkatalis reaksi transesterifikasi dalam media cair maupun non cair. Namun, katalis ini tidak sering digunakan karena sulit didapat dan mahal.

2.15.3 Perbandingan Mol Alkohol Terhadap Minyak

Perbandingan mol alkohol dan trigliserida merupakan variabel yang dapat mempengaruhi hasil alkil ester. Dalam reaksi transesterifikasi, stoikiometri yang digunakan adalah tiga mol alkohol (metanol) untuk satu mol trigliserida. Namun, biasanya alkohol yang digunakan berlebih, dengan tujuan agar sabun atau garam alkali asam lemak yang terbentuk tidak membentuk padatan karena jika terbentuk sabun padat, maka reaksi tidak dapat berlanjut untuk membentuk metil ester. Sedangkan pada reaksi dengan katalis asam yang reversible, alkohol yang digunakan berlebih untuk menggeser kesetimbangan ke arah pembentukan produk. Perbandingan mol 1:9 antara trigliserida dengan alkohol biasa digunakan dalam industri untuk menghasilkan metil ester sebanyak 98% berat.

2.15.4 Kemurnian Reaktan

Pengotor yang ada dalam minyak dapat mempengaruhi tingkat konversi metil ester yang dihasilkan. Tingkat konversi 65-85% dihasilkan, bila dilakukan dalam bahan baku mentah (minyak yang belum dimurnikan). Pada kondisi yang sama, minyak yang telah dimurnikan dapat menghasilkan tingkat konversi 94-97%. Adanya asam lemak bebas

pada minyak akan bereaksi juga dengan katalis, namun dalam kondisi suhu dan tekanan yang tinggi masalah ini dapat diatasi.

2.15.5 Intensitas Pengadukan

Intensitas pengadukan merupakan salah satu faktor yang penting pada reaksi transesterifikasi, karena antara minyak dan larutan KOH-alkohol tidak dapat larut. Reaktan awalnya membentuk sistem cairan dua fasa. Salah satu cara untuk mempercepat suatu reaksi adalah dengan memperbesar titik temu antara kedua reaktan. Terbentuknya metil ester akan menghasilkan pelarutan yang baik untuk kedua reaktan dan akan membentuk satu fasa. Pengadukan yang tepat sangat signifikan pengaruhnya pada awal reaksi. Namun setelah campuran membentuk satu fasa, maka pengadukan tidak lagi begitu berpengaruh. Sebenarnya, dengan menggunakan metode ultrasonokimia, tidak diperlukan lagi pengadukan, karena pada prosesnya, campuran yang tidak saling melarut (*immiscible*) akan membentuk satu fasa karena metanol dengan minyak akan membentuk mikro emulsi yang pada akhirnya kedua fasa akan bercampur.

2.16 Kromatografi Gas-Spektrometer Massa

Kromatografi adalah metode analisis yang digunakan untuk pemisahan, identifikasi dan penentuan suatu senyawa dalam campuran. Salah satu jenis kromatografi yang banyak digunakan adalah kromatografi

gas. Kromatografi gas merupakan teknik untuk memisahkan suatu campuran zat yang mudah menguap, dengan cara melewatkan aliran gas pada suatu fasa yang tidak bergerak (*stationaery phase*). Pada kromatografi gas, proses pemisahan komponen berlangsung dalam kolom berdasarkan pada interaksi komponen sampel pada fasa diam.

Pemisahan didasarkan pada perbedaan distribusi dari masing-masing komponen fasa diam (*stasionaery phase*) dan fasa gerak (*mobile phase*). Dalam kromatografi dikenal istilah waktu retensi (R_t), yaitu waktu komponen sampel ditahan oleh kolom (fasa diam). Waktu retensi setiap komponen dalam sampel berbeda-beda (spesifik), dan dapat digunakan untuk penentuan analisis kualitatif suatu komponen. Hasil pengukuran dicatat dalam bentuk kromatogram. Luas area kromatogram yang dihasilkan digunakan untuk penentuan kuantitatif suatu sampel.

Dalam penentuan komposisi asam lemak penyusun trigliserida minyak biji sirsak digunakan kromatografi gas yang ditandem dengan spektrometer massa (MS) sebagai detektor. Spektrometer massa akan membentuk senyawa-senyawa pada sampel yang diteliti menjadi fragmen-fragmen yang kemudian dibandingkan dengan standarnya.



Gambar 6. Peralatan GC-MS



BAB III

METODE PENELITIAN

3.1 Alat

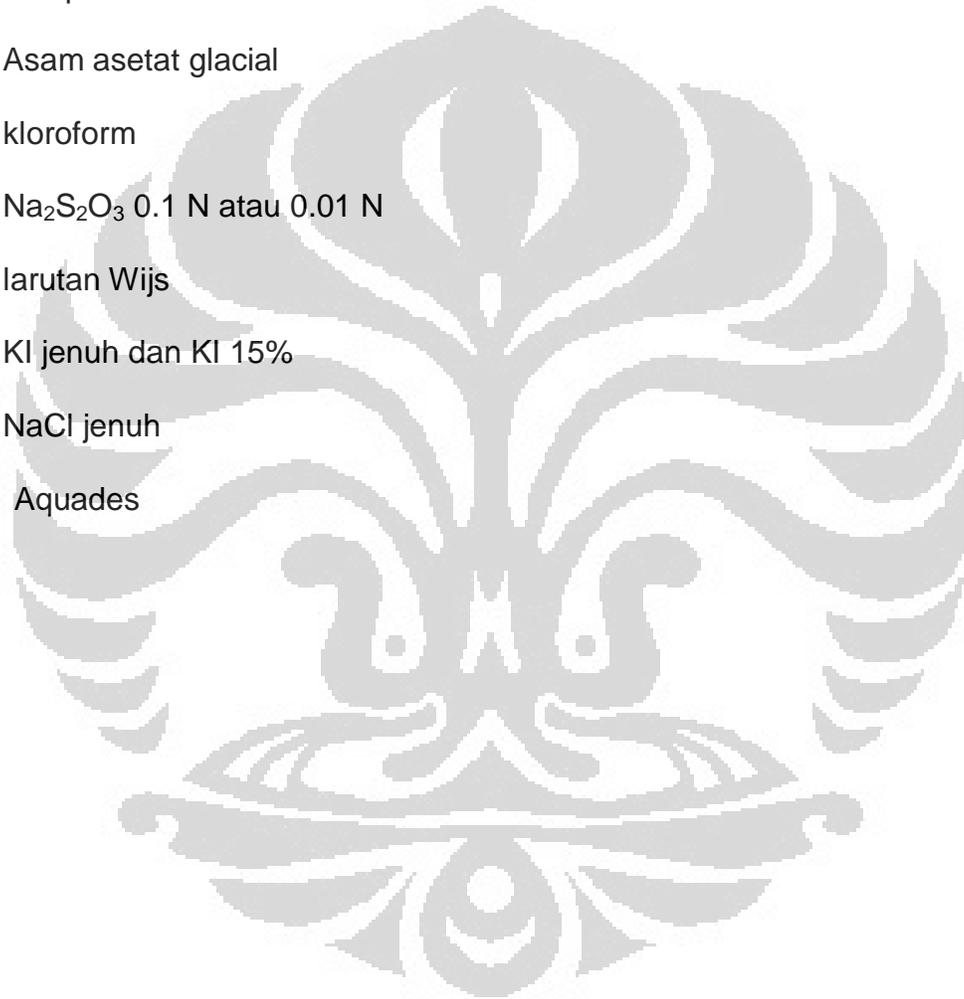
1. Timbangan
2. Oven
3. *hot plate*
4. Penangas air
5. Pendingin
6. Pengaduk magnet
7. Alat Penggiling
8. Botol timbang
9. Gelas kimia
10. Labu Erlenmeyer
11. Labu ukur
12. Tabung reaksi
13. Corong pisah
14. Corong Buchner
15. Peralatan ekstraksi sinambung/*soxhlet*
16. Peralatan distilasi
17. Piknometer
18. Buret

19. *Ring stand*
20. Refraktometer Abbe
21. Gelas ukur
22. Pipet ukur
23. Pipet volumetric
24. Termometer
25. Kertas saring
26. Lakmus/indikator pH
27. Peralatan *Gas Chromatography Mass Spectrometre* (GC-MS)
28. Peralatan Ultrasonikasi
29. Oven microwave

3.2 Bahan

1. Biji Sirsak
2. *n*-heksana tehnis
3. Na₂SO₄ anhidrat
4. NaOH
5. Metanol
6. BF₃-metanolat
7. Etanol 95%
8. tanah pemucat (*bleaching earth*)
9. karbon aktif

10. KOH 50%, KOH 2 N, KOH 0.1 N, KOH 0.02 N
11. KOH-alkoholis 0.5 N,
12. indikator fenolftalein
13. indikator kanji
14. HCl pekat dan HCl 0.5 N
15. Asam asetat glacial
16. kloroform
17. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.1 N atau 0.01 N
18. larutan Wijs
19. KI jenuh dan KI 15%
20. NaCl jenuh
21. Aquades



3.3 Prosedur Kerja

3.3.1 Ekstraksi Minyak Biji Sirsak

Biji sirsak setelah dikeluarkan dari kulit dan buahnya, kemudian dikeringkan di bawah sinar matahari atau oven sampai kering. Selanjutnya biji sirsak digiling sampai halus. Berikutnya diekstraksi dengan pelarut n-heksana dengan menggunakan peralatan soxhlet pada suhu 70°-80° C selama 8 jam. Kemudian dilakukan pengeringan menggunakan Na₂SO₄ anhidrat serta penyaringan. Pelarut diuapkan dengan menggunakan bantuan alat evaporator vakum. Sampel minyak dihitung beratnya untuk menentukan rendemen minyak yang diperoleh.

$$\text{Kadar minyak sirsak} = \frac{\text{Berat minyak}}{\text{Berat kering biji sirsak}} \times 100\%$$

3.3.3 Pemurnian Minyak Hasil Ekstraksi

3.3.3.1 Tahap Netralisasi

Sampel minyak dilarutkan didalam larutan etanol 96% dengan perbandingan minyak : etanol = 1:5. Kemudian ditambahkan larutan KOH sesuai dengan nilai bilangan asam yang diperoleh. Campuran dipanaskan pada suhu 64° C sambil diaduk dengan *magnetic stirrer*

selama 10 menit. Campuran ditempatkan di dalam corong pisah kemudian ditambahkan 50 mL larutan *n*-heksana lalu dikocok.

3.3.3.2 Tahap Pemucatan (*Bleaching*)

Larutan *n*-heksana diambil lalu ditambahkan tanah pemucat (*bleaching earth*) sebesar 2 % berat minyak dan karbon aktif sebesar 5 % berat minyak. Larutan disaring berulang-ulang hingga tidak terlihat warna kehitaman bekas karbon aktif, kemudian pelarut *n*-heksana dikisatkan.

3.3.4 Karakterisasi Minyak Hasil Ekstraksi

3.3.4.1 Penentuan Berat Jenis

Piknometer dengan ukuran 10 mL digunakan untuk penentuan berat jenis minyak hasil ekstraksi biji sirsak. Piknometer diisi dengan air suling yang telah didinginkan pada suhu 20^o-30 °C sampai tidak terbentuk gelembung udara. Setelah ditutup dengan penutup piknometer yang dilengkapi termometer, piknometer direndam dalam bak air bersuhu 25 °C selama 30 menit. Piknometer diangkat dari bak dan dikeringkan dengan kertas penghisap, kemudian piknometer beserta isinya ditimbang. Berat air adalah selisih piknometer dengan isinya dikurangi berat piknometer kosong.

Sampel minyak didinginkan sampai suhu 20^o-30 °C. Selanjutnya sampel minyak dimasukkan ke dalam piknometer sampai meluap dan tidak terbentuk gelembung udara. Piknometer ditutup dengan penutup yang dilengkapi termometer, direndam dalam bak air bersuhu 25 °C selama 30 menit. Piknometer diangkat dari bak dan dikeringkan dengan kertas penghisap, kemudian piknometer dengan isinya ditimbang. Berat jenis minyak dapat dihitung dari persamaan berikut:

$$\frac{(\text{Berat Piknometer} + \text{Minyak}) - \text{Berat Piknometer kosong}}{\text{Berat air}}$$

Berat air

3.3.4.2 Penentuan Indeks Bias

Sebelum dilakukan pengukuran indeks bias, refraktometer harus distandarkan dengan air murni ($n = 1,333$), dan untuk lemak dilakukan pada suhu 40 °C, dan untuk minyak pada suhu 25 °C. Satu tetes minyak diletakkan pada kaca prisma refraktometer, kemudian kaca prisma ditutup dan didiamkan selama 2 menit. Lampu refraktometer dinyalakan dan langsung dilihat pada skala pembacaan. Nilai indeks bias suatu jenis minyak atau lemak dipengaruhi oleh

suhu. Indeks bias pada suhu tertentu dapat diperoleh dengan perhitungan sebagai berikut:

$$R = R^I + K (T_1 - T_0)$$

Dimana:

R = Pembacaan skala pada suhu T_0 ($25\text{ }^\circ\text{C}$)

R^I = Pembacaan skala pada suhu T_1 (suhu kerja)

K = Faktor koreksi (0,000365 untuk lemak dan 0,00385 untuk minyak)

3.3.4.3 Penentuan Angka Asam

Sebanyak 1 g minyak dimasukkan ke dalam gelas piala 200 mL, kemudian ditambahkan etanol 95% sebanyak 50 mL. Campuran tersebut dipanaskan pada suhu $65\text{ }^\circ\text{C}$ sambil diaduk sampai membentuk larutan. Larutan ini dititrasi dengan KOH 0.1 N dengan indikator fenolftalein 1% sampai terlihat warna merah jambu. Setelah itu, dilakukan perhitungan jumlah mg KOH yang digunakan untuk menetralkan asam lemak bebas dalam 1 g sampel minyak.

$$\text{Angka asam} = \frac{A \times N \times 56,1}{G}$$

Dimana:

A = jumlah mL KOH yang dibutuhkan untuk titrasi

N = normalitas larutan KOH

G = berat sampel

56.1 = berat ekuivalen KOH

3.3.4.4 Penentuan Angka Penyabunan

Sebanyak 1 g sampel minyak dimasukkan ke dalam labu bulat 250 mL, kemudian ditambahkan secara perlahan-lahan 12.5 mL KOH-alkoholis 0.5 N. Selanjutnya, labu bulat dihubungkan dengan pendingin balik dan dididihkan sampai semua sampel tersabunkan dengan sempurna, yaitu jika butiran minyak tidak terlihat lagi. Larutan didinginkan dan bagian dalam dari pendingin balik dibilas dengan sedikit air. Kemudian dilakukan titrasi dengan HCl 0.5 N dengan indikator fenolftalein 1% sampai warna merah jambu menghilang. Hasil titrasi ini dibandingkan dengan hasil titrasi blanko untuk mendapatkan angka penyabunan, yang merupakan selisih antara jumlah yang digunakan titrasi sampel, dengan yang digunakan untuk titrasi blanko.

$$(A-B) \times N \times 56,1$$

Angka Penyabunan = _____

G

Dimana:

A = jumlah mL HCl 0.5 N yang dibutuhkan untuk titrasi blanko

B = jumlah mL HCl 0.5 N yang dibutuhkan untuk titrasi sampel

N = normalitas larutan KOH 0.5 N

G = berat sampel minyak

56.1 = berat ekuivalen KOH

3.3.4.5 Penentuan Jumlah Materi yang Tidak Tersabunkan

Sebanyak 2 g sampel minyak dimasukkan ke dalam labu bulat 250 mL. Selanjutnya ke dalam labu ditambahkan 30 mL KOH-alkoholis 0,5 N, dan dipanaskan dibawah pendingin balik selama 1 jam atau sampai semua minyak tersabunkan secara sempurna.

Bagian dalam dari pendingin balik dibilas dengan larutan alkohol-air 10%. Sabun yang terbentuk dipindahkan ke dalam corong pisah, kemudian hasil pencucian labu bekas dengan *n*-heksana dimasukkan ke dalam corong pisah. Labu bekas penyabunan juga dibilas lagi

dengan alkohol 10% untuk mengangkat larutan semi polar. Corong pisah dan isinya didinginkan sampai suhu kamar, kemudian diekstraksi dengan 25 mL *n*-heksana sampai sedikitnya 3 kali sambil dikocok pada setiap kali ekstraksi. Gabungan ekstrak ini dicuci 2x dalam corong pisah masing-masing dengan 25 mL alkohol 10% sambil dikocok. Setelah pencucian, lapisan alkohol ini dibuang dengan hati-hati, sehingga lapisan *n*-heksana tidak ikut terbang. Ekstrak *n*-heksana dipindahkan ke dalam gelas piala dan diuapkan sampai kering di atas penangas air. Pengeringan disempurnakan sampai bobot tetap, dan sebaiknya dilakukan dalam oven hampa udara pada suhu 75-80 °C. Kemudian didinginkan ke dalam desikator dan ditimbang. Setelah penimbangan, residu ini dilarutkan dalam 50 mL alkohol 95% yang hangat (50 °C) dan mengandung indikator fenoltalein. Selanjutnya dititrasi dengan larutan KOH 0,02 N sampai tepat terbentuk warna merah jambu. Berat asam lemak hasil ekstraksi (g) sama dengan jumlah mL KOH 0,02 N x Normalitas KOH x 0,056.

Perhitungan banyaknya bahan yang tidak tersabunkan adalah sebagai berikut:

$$\text{Materi tidak tersabunkan} = \frac{(BR - BA) \times 0,056}{B} \times 100\%$$

Dimana:

BR = berat residu (gram)

BA = berat asam lemak (gram)

B = berat sampel (gram)

$$0,056 = \frac{\text{berat ekuivalen KOH}}{1000}$$

3.3.4.6 Penentuan Angka Peroksida

Sebanyak 1 g sampel minyak ditambahkan 30 mL campuran pelarut, yang terdiri dari asam asetat glasial dan kloroform dengan perbandingan 3:2 (v/v). Bila minyak sudah larut seluruhnya, sebanyak 0,5 mL KI jenuh ditambahkan sambil dikocok. Setelah 30 menit ditambahkan air suling. Setelah itu, dititrasi dengan $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1 N atau 0,01 N dengan menggunakan indikator kanji 0,5%. Hal yang sama juga dilakukan terhadap blanko. Hasil yang didapat dinyatakan dalam meq $\text{O}_2/1000$ g sampel.

$$\text{Angka Peroksida} = \frac{(B-A) \times N \times 1000}{G}$$

Dimana:

A = jumlah mL tiosulfat yang dibutuhkan untuk titrasi blanko

B = jumlah mL tiosulfat yang dibutuhkan untuk titrasi sampel

N = normalitas larutan tiosulfat

G = berat sampel minyak

3.3.4.7 Penentuan Angka Iod

Sebanyak 0,5 g sampel minyak dilarutkan dalam 10 mL kloroform, kemudian ditambahkan 25 mL larutan Wijs dan didiamkan selama 30 menit. Selanjutnya ditambahkan 10 mL larutan KI 15% dan dikocok. Larutan dititrasi dengan $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1 N sampai larutan berwarna kuning muda pucat. Larutan ditambahkan 1 mL larutan kanji (larutan menjadi biru), kemudian dititrasi lagi sampai warna biru hilang. Angka iod adalah selisih antara jumlah titrasi sampel dengan jumlah titrasi blanko.

$$\text{Angka Iod} = \frac{(A - B) \times N \times 12,69}{G}$$

Dimana:

A = jumlah mL tiosulfat yang dibutuhkan untuk titrasi blanko

B = jumlah mL tiosulfat yang dibutuhkan untuk titrasi sampel

N = normalitas larutan tiosulfat

G = berat sampel minyak

$$12,69 = \frac{\text{berat ekivalen Iod}}{10}$$

1/10 adalah faktor konversi agar satuan menjadi gram iod/100 gram

3.3.5 Penentuan Komposisi Asam

Sebanyak 0,5 g minyak ditambahkan 10 mL larutan KOH 0,5 N dalam metanol *p.a.* (dilarutkan 2,8 g KOH *p.a.* dalam 100 mL metanol).

Kemudian ditambahkan batu didih dan direfluks sampai butiran minyak menghilang, selanjutnya labu digoyangkan secara perlahan setiap 30 detik sampai 1 menit untuk mencegah cincin padat dari KOH di sekitar leher labu. Pemanasan dilakukan selama 5-10 menit. Larutan BF_3 sebanyak 12 mL ditambahkan melalui kondensor dan pemanasan dilanjutkan selama 2 menit. Kemudian ditambahkan sejumlah *n*-heksana ke dalam campuran yang mendidih melalui kondensor sebanyak 4 mL dan dididihkan kembali selama 1 menit.

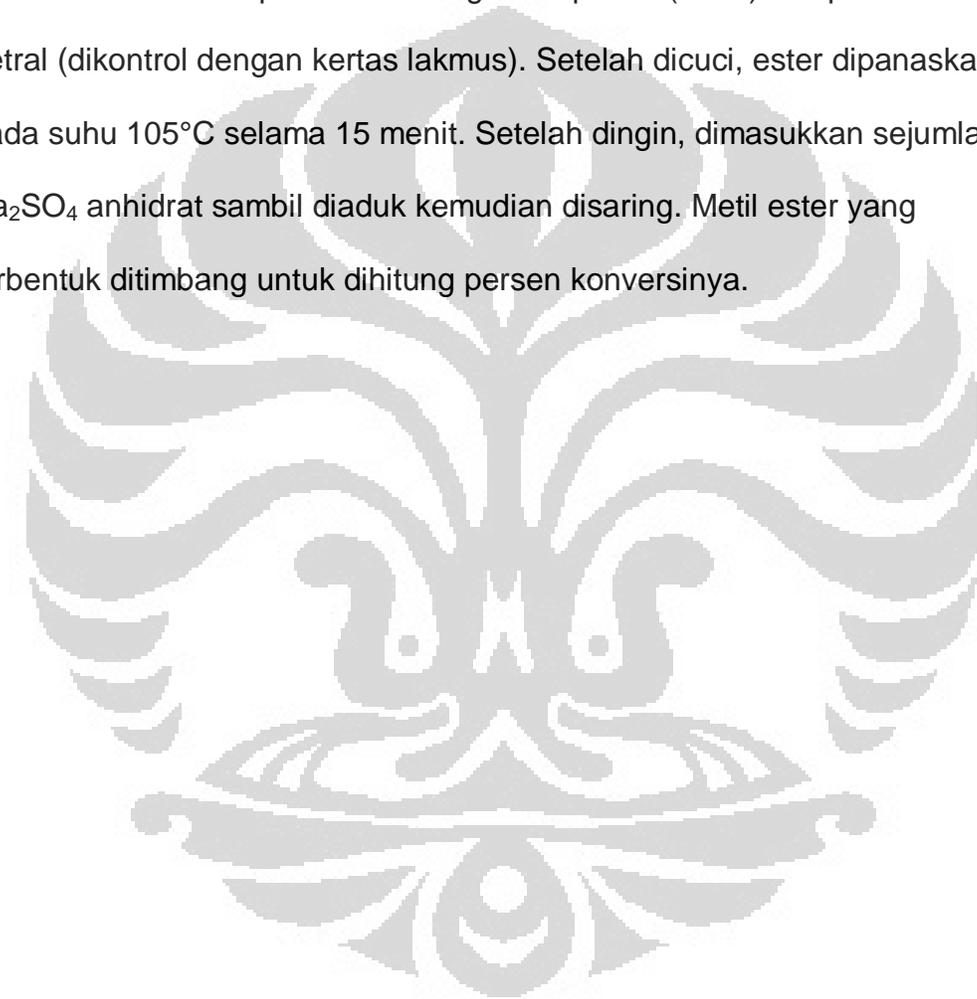
Labu diangkat dalam keadaan panas, dan segera dipindahkan ke dalam corong pisah 50 mL dan ditambahkan 20 mL larutan NaCl jenuh

yang dibuat dengan cara melarutkan 33 g NaCl p.a. dalam 100 mL aquades, kemudian labu ditutup dan dikocok selama 15 detik. Berikutnya ditambahkan lagi larutan NaCl jenuh dan dibiarkan memisah. Larutan *n*-heksana dipindahkan ke dalam vial dan ditambahkan sejumlah Na₂SO₄ anhidrat. Dengan menggunakan pipet, diambil larutan *n*-heksana dan dimasukkan ke dalam labu takar 5 mL, kemudian ditambahkan *n*-heksana sampai tanda batas. Sampel dalam labu takar 5 mL diencerkan 50 kali. Diambil 100 µL sampel dari labu takar 5 mL, kemudian dimasukkan ke dalam labu takar 100 mL dan diencerkan dengan isooktana sampai tanda batas, lalu disuntikkan ke peralatan GC sebanyak 1 µL.

3.3.6 Optimasi Reaksi Sintesis Biodiesel

Optimasi kondisi reaksi transesterifikasi dilakukan dengan memvariasikan perbandingan mol minyak:alkohol (1:6, 1:9, 1:12) serta katalis KOH (0,5% dan 1% berat sampel). Adapun prosedur kerjanya, yaitu : Minyak biji sirsak hasil pemurnian direaksikan dengan metanol dengan perbandingan mol minyak:metanol sebesar 1:6, 1:9 dan 1:12 menggunakan katalis basa KOH 0,5% dan 1 % berat minyak. Setelah itu, campuran reaksi ini ditempatkan pada *ultrasonic bath* (sonikator). Kemudian dilakukan proses sonikasi dengan frekuensi ultrasonik 40 kHz selama 40 menit (suhu awal reaksi dikondisikan ±37°C yang selanjutnya

terkontrol otomatis oleh alat). Setelah reaksi tersebut selesai, campuran reaksi dituangkan ke dalam corong pisah, didiamkan untuk beberapa waktu agar terjadi pemisahan antara gliserol (lapisan bawah/fraksi air) dan ester (lapisan atas/fraksi organik). Lapisan ester dipisahkan dari gliserol kemudian dilakukan pencucian dengan air panas (60°C) sampai air cucian netral (dikontrol dengan kertas lakmus). Setelah dicuci, ester dipanaskan pada suhu 105°C selama 15 menit. Setelah dingin, dimasukkan sejumlah Na_2SO_4 anhidrat sambil diaduk kemudian disaring. Metil ester yang terbentuk ditimbang untuk dihitung persen konversinya.



BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 EKSTRAKSI BIJI SIRSAK

Biji sirsak yang digunakan dalam penelitian ini berasal dari sampah pedagang jus yang tidak dimanfaatkan lebih lanjut. Biji sirsak yang berwarna hitam kemudian dijemur sehingga setelah sekitar 3 hari kandungan airnya sudah berkurang terlihat dari warna kulit bijinya yang berubah menjadi coklat. Penjemuran dilakukan selama satu minggu untuk menguapkan air yang masih terkandung dalam biji. Biji yang telah kering harus dikupas kulitnya untuk mendapatkan inti biji (kernel) yang akan diekstraksi untuk diambil minyaknya. Pemisahan kulit dan inti biji dilakukan dengan bantuan alat yaitu tang. Inti biji yang berwarna kuning pucat dikeringkan di dalam oven selama lebih kurang 5 jam (atau kondisional sampai beratnya konstan) untuk kembali menguapkan air yang kemungkinan masih terkandung di dalam inti biji. Setelah itu, inti biji yang telah kering digiling hingga halus untuk memperbesar luas permukaan kontak biji antara sampel dan pelarut (*n*-heksana), sehingga ekstraksi minyak dari inti biji akan lebih optimal. Ekstraksi dilakukan dengan peralatan soxhlet dan pelarut *n*-heksana. Prinsip kerja alat soxhlet ialah sebagai berikut: alat soxhlet dirangkai bersama dengan kondensor dan labu bulat yang dipanaskan di atas *heating mantle*, pelarut yang berada di dalam labu bulat teruapkan

hingga uapnya mengalir lewat pipa terluar soxhlet menuju kondensor. Uap *n*-heksana terkondensasi menjadi cair kembali dan menetes turun kedalam soxhlet untuk mengekstraksi minyak dari sampel serbuk biji sirsak. Setelah cairan didalam soxhlet penuh, minyak biji sirsak yang terekstrak dan pelarutnya turun menuju labu bulat lewat pipa bagian dalam soxhlet. Jadi prinsip ekstraksi menggunakan soxhlet adalah ekstraksi sinambung, artinya pelarut yang digunakan selalu *fresh* hasil kondensasi uap pelarut. Selain itu, perlu diperhatikan suhu yang digunakan harus melebihi titik uap pelarut dan jangan sampai terlalu tinggi, karena dikhawatirkan akan merusak minyak. Proses ekstraksi ini terus menerus berlangsung selama ± 5 jam.

Setelah didapat ekstrak minyak yang masih terlarut didalam pelarut *n*-heksana, bubuk natrium sulfat ditambahkan pada ekstrak untuk menarik air. Kemudian dilakukan penyaringan untuk memisahkan padatan natrium sulfat dengan ekstrak minyak. Ekstrak minyak yang telah disaring ditempatkan dalam cawan penguap dan ditutup dengan *plastic wrap* yang telah dilubangi untuk penguapan pelarut. Ekstrak minyak disimpan selama beberapa hari untuk menguapkan pelarut, dan dapat digunakan setelah pelarut menguap (baunya tidak tercium). Sebenarnya penguapan pelarut juga dapat dilakukan dengan evaporator vakum, namun karena khawatir pemanasan yang cukup lama dapat merusak ekstrak minyak, penguapan pelarut pada suhu ruang lebih baik untuk dilakukan.

Ekstrak minyak yang telah diuapkan pelarutnya disebut minyak kasar. Minyak biji sirsak yang diperoleh dari ekstraksi sinambung menggunakan soxhlet sebesar 71,34 g atau 23,6% dari 301,7 g serbuk biji sirsak.



Gambar 7. Biji Sirsak Kering



Gambar 8. Serbuk Biji Sirsak Kering



Gambar 9. Peralatan Soxhlet

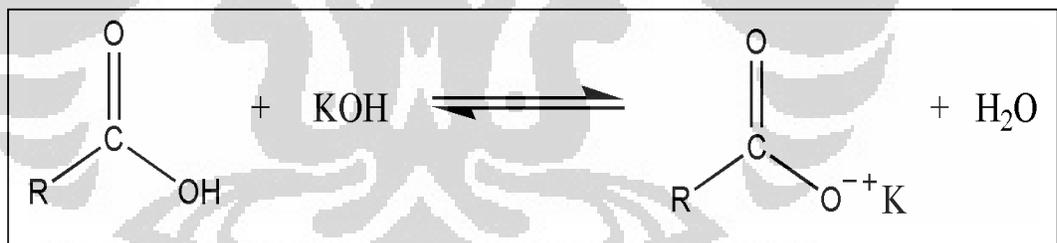
4.2 PROSES PEMURNIAN MINYAK HASIL EKSTRAKSI BIJI SIRSAK

Proses pemurnian dilakukan untuk menghilangkan warna, dan bau yang tidak menarik serta memperpanjang usia penyimpanan minyak. Minyak kasar masih mengandung pengotor yang bukan golongan trigliserida. Proses pemurnian minyak dilakukan melalui tahap netralisasi dan pemucatan (*bleaching*).

4.2.1 Tahap Netralisasi

Tahap netralisasi atau penetralan adalah proses pemisahan asam lemak bebas, pigmen warna dan fosfatida. Proses penetralan biasanya dilakukan dengan menambahkan basa sehingga komponen tersebut tersabunkan. Asam lemak bebas dapat terbentuk dari proses oksidasi dan hidrolisis enzimatis selama pengolahan dan penyimpanan. Kandungan asam lemak bebas yang tinggi dapat merusak dan menurunkan mutu minyak. Pada proses netralisasi ini

KOH dan etanol 96% ditambahkan pada minyak. Penambahan KOH harus sesuai dengan nilai angka asam minyak yang telah ditentukan sebelumnya. KOH akan menetralkan asam lemak bebas dan membentuk sabun. Etanol 96% digunakan untuk melarutkan minyak dan sabun. Untuk mempercepat dan menyempurnakan reaksi, campuran *distirring* dan dipanaskan pada suhu sekitar 60°C. Selanjutnya campuran dimasukkan ke dalam corong pisah dan ditambahkan *n*-heksana untuk menarik fasa organik (minyak) dan memisahkannya dari fasa air (sabun yang terlarut dalam alkohol). Fasa organik dipisahkan ke dalam *beaker glass* untuk selanjutnya dilakukan tahap pemucatan (*bleaching*).



Gambar 10. Reaksi Penyabunan Asam Lemak Bebas

4.2.2 Tahap Pemucatan (*Bleaching*)

Bleaching earth dan karbon aktif sebanyak masing-masing 2 % dan 0.2% berat masing-masing ditambahkan pada fasa organik (minyak dalam pelarut). Tujuan penambahan adsorben ini ialah untuk menyerap zat warna, suspensi koloid (gum dan resin) dan sejumlah

kecil hasil degradasi minyak (peroksida). Karbon aktif sangat efektif untuk menyerap zat warna karena memiliki luas permukaan dan pori-pori yang cukup besar. Pemucatan merupakan proses pemurnian secara fisik.

4.3 SIFAT FISIKO-KIMIA MINYAK BIJI SIRSAK

Sifat fisiko-kimia minyak biji sirsak yang telah ditentukan dalam penelitian ini adalah sebagai berikut :

Tabel 7. Sifat Fisiko-Kimia Minyak Biji Sirsak

Sifat Fisiko-Kimia	Minyak biji sirsak kasar	Minyak biji sirsak murni	Hasil penelitian Awan et.al. (2005)
Warna	Kuning	Kuning pucat	Kuning pucat
Berat Jenis (g/ml)	0,8821	0,8811	0,8896
Indeks bias	1,471	1,467	1,466
Angka Asam (mg KOH/g minyak)	2,56	0,53	0,93
Angka Penyabunan (mg KOH/g minyak)	198,4	193,9	227,5
Materi Tidak Tersabunkan	0,67%	0,2%	-

Lanjutan Tabel 7

Angka Peroksida (mek O ₂ /1000 g minyak)	77,1	28,3	-
Angka lod (g lod/100 g)	91,8	87,2	111,1

4.3.1 Bentuk Fisik

Minyak biji sirsak dalam suhu ruang berbentuk cair. Hal ini dipengaruhi oleh komponen utama penyusun minyak adalah asam lemak tidak jenuh seperti asam oleat (C 18:1) dan asam linoleat (C 18:2).

4.3.2 Warna Minyak

Warna minyak biji sirsak kasar dengan minyak biji sirsak yang sudah dimurnikan memiliki perbedaan yaitu minyak kasar berwarna kuning sedangkan minyak murni berwarna kuning pucat. Perubahan warna terjadi setelah melalui tahap pemucatan dengan zat adsorben arang aktif dan tanah pemucat (*bleaching earth*). Zat adsorben akan menyerap zat warna dari senyawa karotena, karotenoida, xantofil dan klorofil. Selain itu, pemucatan dapat mengurangi zat pengotor baik yang

berasal dari minyak itu sendiri, seperti protein, sterol, tokoferol, hidrokarbon, asam lemak bebas, peroksida dan sebagainya maupun zat pengotor akibat dari proses ekstraksi minyak dari tumbuhan. Arang aktif sangat efektif untuk menyerap warna, karena memiliki luas permukaan dan pori-pori yang cukup besar, sehingga kapasitas adsorbsinya cukup besar terhadap zat warna.



Gambar 11 . Perbandingan warna minyak sebelum dan sesudah dimurnikan

4.3.3 Berat Jenis

Berat jenis merupakan suatu perbandingan dari suatu volume sampel pada suhu 25°C dengan berat air pada volume dan suhu yang sama. Berat jenis menentukan kemurnian suatu minyak nabati dan banyak ditentukan oleh fraksi berat yang terkandung di dalamnya. Semakin kecil fraksi berat yang terkandung di dalam minyak semakin

kecil pula berat jenis minyak tersebut. Berat jenis dipengaruhi oleh derajat ketidakjenuhan dan berat molekul minyak. Derajat ketidakjenuhan yang besar menyebabkan berat jenis minyak semakin kecil. Sedangkan semakin besar rata-rata molekul asam lemak maka semakin besar berat jenis minyak tersebut. Dalam penelitian ini, didapatkan nilai 0,8821 g/mL yang merupakan nilai berat jenis minyak biji sirsak yang belum dimurnikan. Sedangkan minyak biji sirsak yang telah mengalami proses pemurnian memiliki berat jenis 0,8811 gr/mL. Ini berarti, pada proses pemurnian sejumlah fraksi berat seperti asam lemak bebas dan pengotor lain telah terpisahkan.

4.3.4 Indeks Bias

Indeks bias digunakan sebagai parameter untuk menentukan kemurnian minyak nabati. Indeks bias merupakan besar derajat penyimpangan cahaya ketika dilewatkan pada suatu medium. Nilai indeks bias dipengaruhi oleh komponen asam lemak penyusun minyak nabati, kadar asam lemak bebas, proses oksidasi dan suhu. Semakin panjang rantai karbon dan semakin banyak ikatan rangkap akan memperbesar nilai indeks bias. Hasil pengukuran indeks bias minyak biji sirsak menunjukkan bahwa nilai indeks bias minyak kasar lebih besar daripada minyak murninya. Hal ini dikarenakan setelah proses pemurnian, kadar asam lemak bebas dan pengotor lain

berkurang. Nilai indeks bias minyak biji sirsak kasar adalah 1,471 sedangkan indeks bias minyak biji sirsak murni adalah 1,467.

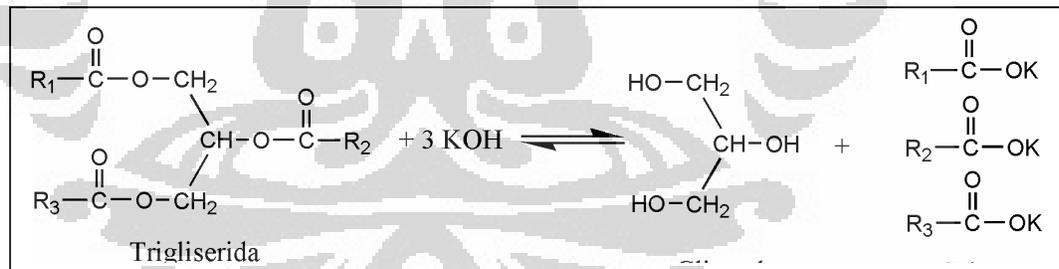
4.3.5 Angka Asam

Angka asam merupakan jumlah mg KOH yang dibutuhkan untuk menetralkan asam lemak bebas yang terkandung dalam 1 g minyak dan lemak. Nilai angka asam menunjukkan banyaknya asam lemak bebas yang terdapat dalam minyak atau lemak. Minyak yang mengandung asam lemak tak jenuh mudah sekali menjadi tengik dan rusak, hal ini dikarenakan terbentuknya senyawa-senyawa hasil oksidasi minyak seperti asam lemak bebas-keton-senyawa aldehid dan lain lain. Asam lemak bebas dapat dihasilkan dari reaksi enzimatik yang melibatkan enzim lipase yang terdapat hampir diseluruh jaringan yang mengandung lemak atau minyak. Enzim lipase akan menghidrolisis trigliserida menjadi asam lemak bebasnya. Nilai angka asam dapat menunjukkan usia penyimpanan dan mutu minyak atau lemak. Semakin besar nilai angka asam semakin banyak asam lemak bebas terdapat didalamnya, sehingga dapat disimpulkan bahwa minyak tersebut telah lama disimpan dan kualitas nya telah menurun (tidak *fresh*). Hasil penentuan angka asam minyak biji sirsak kasar adalah 2,56 mg KOH/g minyak. Sedangkan minyak biji sirsak murni memiliki angka asam yang lebih kecil yaitu 0,53 mg KOH/g minyak

yang menunjukkan bahwa terdapat sejumlah asam lemak bebas yang hilang atau terpisahkan karena proses pemurnian.

4.3.6 Angka Penyabunan

Angka penyabunan merupakan jumlah mg KOH yang digunakan untuk menetralkan asam lemak bebas dan asam lemak yang terikat pada trigliserida. Angka penyabunan menunjukkan banyaknya asam lemak bebas dan yang terikat pada trigliserida. Di dalam larutan alkali, trigliserida mengalami hidrolisis menghasilkan gliserol dan garam logam alkali dari asam lemak (*sabun/soap*). Penambahan alkohol dimaksudkan karena pada suasana alkoholis, sabun akan larut. Proses ini disebut proses penyabunan/*saponifikasi (saponification)*.



Gambar 12. Reaksi Saponifikasi Trigliserida

Pada penentuan bilangan penyabunan, sampel dididihkan, yang berfungsi untuk memutuskan ikatan-ikatan antara asam lemak dengan gliserolnya. Penggunaan refluks (pendingin balik) dimaksudkan agar pelarut tidak habis menguap hingga seluruh asam

lemak tersabunkan. Tiga molekul KOH akan bereaksi dengan satu molekul minyak atau lemak. Larutan KOH sisa yang tidak bereaksi dengan asam lemak ditentukan dengan titrasi menggunakan HCl, sehingga jumlah KOH yang ikut bereaksi dapat diketahui. Hasil penentuan angka penyabunan minyak biji sirsak kasar ialah 198,47, sedangkan angka penyabunan minyak biji sirsak murni diperoleh 193,94. Asam lemak bebas yang telah berkurang akibat proses pemurnian menjadi sebab mengapa nilai penyabunan minyak biji sirsak murni lebih kecil daripada minyak biji sirsak kasar. Oleh karena angka penyabunan minyak biji sirsak yang cukup besar, diperkirakan komposisi trigliserida minyak biji sirsak tersusun atas asam lemak yang memiliki rantai karbon tidak terlalu panjang, sedikit lebih pendek dari rantai karbon asam lemak minyak nabati yang berasal tanaman pangan seperti minyak zaitun (190-195) dan kacang tanah (188-196).

4.3.7 Materi Tidak Tersabunkan

Berdasarkan reaksi dengan KOH, lipid dibedakan menjadi dua golongan. Pertama, fraksi tersabunkan meliputi trigliserida, fosfolipid dan asam lemak bebas. Sedangkan fraksi yang tidak tersabunkan adalah lipid yang bukan turunan gliserida (non-gliseridik), contohnya hidrokarbon rantai panjang, karotenoid, dan sterol. Senyawa yang termasuk fraksi tersabunkan akan mengalami reaksi saponifikasi jika direaksikan dengan larutan alkali membentuk garam alkali dari asam

lemak atau sabun. Untuk menghitung persentase materi tidak tersabunkan, sejumlah minyak direaksikan dengan KOH alkoholis dan direaksikan dalam pendingin balik (sistem refluks). Setelah seluruh asam lemak tersabunkan, sabun yang terbentuk diekstraksi dengan *n*-heksana sebanyak tiga kali untuk diambil fasa organiknya, sedang fasa airnya merupakan alkohol yang di dalamnya terlarut sabun. Setelah itu, dilakukan ekstraksi terakhir dengan penambahan alkohol untuk menarik sabun yang kemungkinan masih berada di fasa organik. Fasa organik dipisahkan dan diuapkan pelarutnya hingga menyisakan residu di dasar cawan penguap. Residu merupakan materi tidak tersabunkan dan sejumlah asam lemak bebas. Untuk mengetahui berat asam lemak dalam residu, dilakukan titrasi netralisasi terhadap asam lemak menggunakan titran KOH. Berat materi tidak tersabunkan merupakan selisih berat residu dengan berat asam lemak per gram minyak dikali dengan 100 persen. Pada penelitian ini diperoleh persentase materi tidak tersabunkan masing-masing 0,67% untuk minyak biji sirsak kasar dan 0,22% untuk minyak murni . Persentase yang selisihnya cukup besar. Hal ini kembali dikarenakan proses pemurnian telah menghilangkan sejumlah besar materi tidak tersabunkan contohnya zat warna.

4.3.8 Angka Peroksida

Angka peroksida merupakan jumlah miliekivalen oksigen aktif yang terikat pada 1000 g minyak atau lemak. Angka ini menunjukkan banyaknya peroksida yang terbentuk sebagai akibat dari proses oksidasi lipid. Angka peroksida dapat menunjukkan kualitas dan derajat kerusakan pada minyak. Semakin besar nilai angka peroksida, maka semakin tinggi derajat kerusakan minyak, dan semakin rendah kualitasnya. Alterasi kimia dari lemak atau minyak biasanya terjadi pada asam lemak tidak jenuh penyusun trigliserida seperti asam oleat (C 18:1, 9c), asam linoleat (C 18:2, 9c,12c) dan asam linoleat (C 18:3, 9c,12c,15c). Produk utama (primer) reaksi oksidasi lipid yaitu senyawa hidroperoksida, yang tidak berbau sehingga sulit terdeteksi. Selain itu sifatnya yang sangat tidak stabil sehingga mudah membentuk produk oksidasi selanjutnya (sekunder). Pembentukan hidroperoksida secara umum berlangsung melalui radikal bebas hasil inisiasi energi luar seperti energi panas, sinar maupun senyawa kimia, seperti ion logam dan metaloprotein. Dapat pula terjadi reaksi autooksidasi, yaitu reaksi oksidasi lipid tanpa sinar atau inisiasi dari energi lain. Proses ini berlangsung selama produksi maupun penggunaan produk minyak atau lemak. Penyimpanan yang terlalu lama dapat mengakibatkan minyak rusak dan menimbulkan bau tengik. Hal-hal yang dapat dilakukan untuk mencegah ketengikan (*rancidity*) dan memperpanjang usia simpan minyak atau lemak ialah penggunaan pelarut yang bebas peroksida

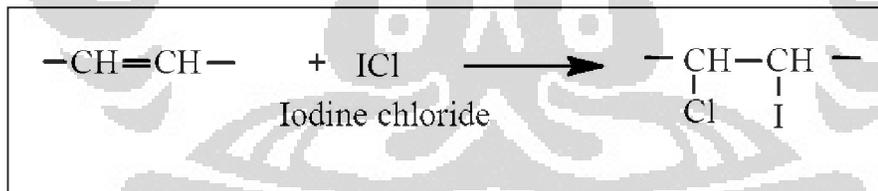
(pelarut hasil redestilasi), penggunaan atmosfer N_2 (untuk asam lemak tidak jenuh yang memiliki ikatan rangkap lebih dari satu), menjaga temperatur ekstraksi serendah mungkin dan penon-aktifan enzim dalam sampel (tanaman) dengan penambahan alkohol. Penentuan angka peroksida pada penelitian ini dilakukan dengan metode iodometri. Prinsip metode iodometri ialah oksigen aktif yang terikat pada minyak mengoksidasi I^- menjadi I_2 , sehingga semakin banyak I_2 yang terbentuk menunjukkan banyaknya oksigen aktif yang terikat pada minyak. Hasil angka peroksida yang diperoleh berturut-turut 77,2 miliekivalen $O_2/1000$ g dan 22,4 miliekivalen $O_2/1000$ g untuk minyak biji sirsak kasar dan minyak biji sirsak murni. Angka peroksida minyak murni jauh lebih kecil daripada minyak kasar dikarenakan minyak kasar yang diuji kemungkinan sudah disimpan cukup lama sedangkan minyak murni yang digunakan selain telah melalui proses pemurnian juga masa penyimpanannya belum lama (*fresh*).

4.3.9 Angka Iod

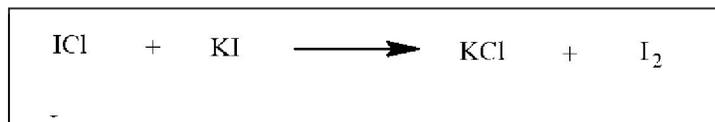
Angka iod dapat menunjukkan banyaknya ikatan rangkap yang terdapat dalam suatu minyak atau lemak. Angka iod merupakan jumlah g iod yang dapat diikat oleh 100 g minyak atau lemak. Semakin besar nilai iod suatu sampel minyak atau lemak, semakin banyak ikatan rangkap yang terkandung pada sampel tersebut. Asam lemak tidak jenuh yang mengandung satu atau lebih ikatan rangkap cenderung lebih

mudah mengalami reaksi oksidasi dibanding asam lemak jenuh dengan panjang rantai yang sama. Sebagai gambaran, perbandingan laju pembentukan hidroperoksida dari metil oleat : metil linoleat : metil linoleat adalah 1 : 27 : 77¹⁷. Penentuan angka iod pada penelitian ini dilakukan dengan menggunakan larutan Wijs. Larutan Wijs merupakan iod monoklorida yang terlarut di dalam asam asetat glasial. Iod monoklorida akan bereaksi dengan ikatan rangkap, dan jumlah iodium yang bereaksi dapat ditentukan dengan cara mentitrasi iodium sisa dengan larutan standar natrium tiosulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), setelah terlebih dahulu ditambahkan KI. KI disini berfungsi untuk mengubah ICl menjadi I_2 .

Berikut reaksi yang terjadi:



Kelebihan ICl yang tidak bereaksi akan bereaksi dengan KI:

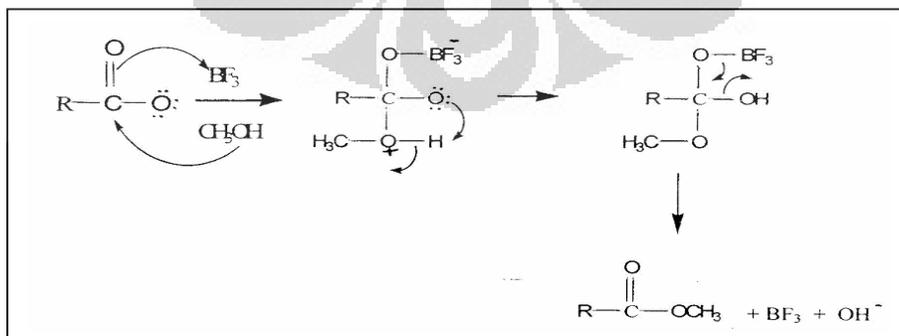


Dari hasil penelitian, diperoleh angka iod sebesar 91,82 g Iod/100 g minyak untuk minyak biji sirsak kasar. Sedangkan 87,26 g Iod/100 g minyak untuk minyak biji sirsak murni.

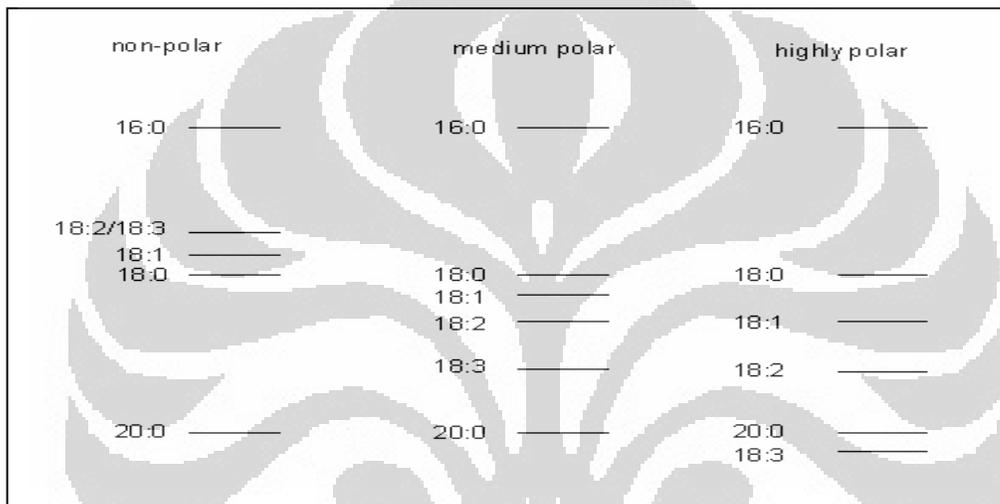
4.4 KOMPOSISI ASAM LEMAK PENYUSUN TRIGLISERIDA

Komposisi asam lemak penyusun trigliserida sangat berpengaruh terhadap sifat fisiko-kimia minyak tersebut. Metode analisis yang sering digunakan adalah Kromatografi Gas. Analisis asam lemak tidak dilakukan langsung dari asam lemak bebas hasil hidrolisis trigliseridanya, tetapi di analisis dalam bentuk derivatnya yang memberikan senyawaan baru yang memiliki titik didih lebih rendah, yaitu dalam bentuk metil esternya. Asam lemak yang dibebaskan dari trigliserida dapat diubah menjadi metil ester melalui reaksi transesterifikasi dengan menggunakan katalis BF_3 -metanolat. BF_3 merupakan katalis asam Lewis yang berperan mempercepat reaksi transesterifikasi.

Berikut mekanisme reaksi transesterifikasi:



Kemudian penentuan komposisi asam lemak penyusun trigliserida ditentukan dengan menggunakan Kromatografi Gas (GC) kolom non polar ditandem dengan detektor spektrometer massa (MS). Kolom non-polar akan mengelusi asam lemak tidak jenuh lebih dulu daripada asam lemak jenuh dengan jumlah rantai karbon yang sama.



Gambar 13. Urutan elusi asam lemak oleh berbagai jenis kolom GC

Secara kualitatif, waktu retensi setiap asam lemak bersifat spesifik dan dengan spektrometer massa dapat diketahui semua komponen yang terkandung dalam sampel minyak. Selain waktu retensi, spektrum massa tiap komponen yang terelusi dibandingkan dengan spektrum massa suatu komponen standar yang terdapat di dalam database *software* GC-MS yang digunakan. Komposisi asam lemak penyusun minyak biji sirsak dapat dilihat pada Tabel 9.

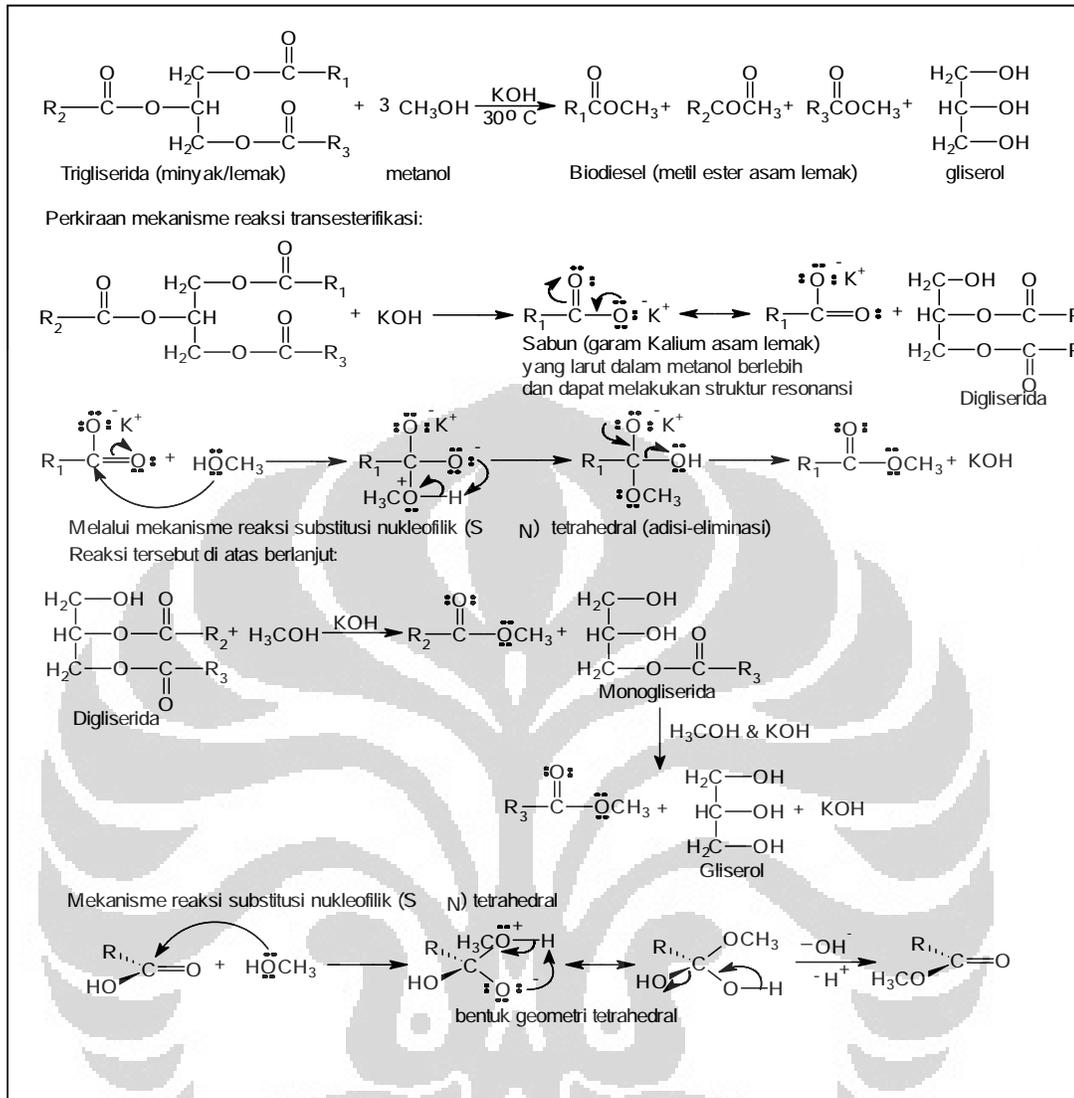
**Tabel 9. Komposisi Metil Ester Asam Lemak Penyusun Trigliserida
Minyak Biji Sirsak**

Metil Ester Asam Lemak	Struktur	Waktu Retensi Metil Ester Asam Lemak (min)	Persentase Komposisi
Palmitoleat	C 16:1	13.48	1.33
Palmitat	C 16:0	13.64	20.49
Linoleat	C 18:2	14.76	32.93
Oleat	C 18:1	14.82	40.02
Stearat	C 18:0	14.95	5.21

Sama halnya dengan hasil penelitian terdahulu⁵, asam lemak penyusun trigliserida minyak biji sirsak yaitu asam oleat. Selain itu, persentase komposisi asam palmitat dan linoleat juga cukup besar. Maka itu, minyak biji sirsak termasuk dalam golongan palmito-lineleo-olein. Buah-buahan yang secara alami tumbuh di daerah tropis banyak mengandung asam oleat dan asam palmitat. Secara umum, asam lemak penyusun trigliserida minyak biji sirsak terdiri atas 74.28 % asam lemak tidak jenuh dan 25.7% asam lemak jenuh, dan ini tidak jauh berbeda dengan komposisi asam lemak penyusun trigliserida minyak biji katun (73% asam lemak tidak jenuh dan 27% asam lemak jenuh)¹⁷. Komposisi ini pada akhirnya akan mempengaruhi sifat fisiko-kimia biji sirsak. Persen total asam lemak penyusun trigliserida minyak biji sirsak sebesar 99.98% dengan berat molekul trigliserida rata-rata , Mr = 865.06 g/mol.

4.4 OPTIMASI REAKSI SINTESIS BIODIESEL MINYAK BIJI SIRSAK

Sintesis metil ester dari minyak biji sirsak hasil ekstraksi ini menggunakan metode ultrasonikasi dengan katalis basa. Reaksi transesterifikasi adalah reaksi suatu ester asam lemak (dalam hal ini trigliserida) dengan alkohol yang membentuk alkil ester dan gliserol. Adapun faktor yang mempengaruhinya adalah waktu reaksi, suhu, jenis katalis, kecepatan pengadukan, dan perbandingan mol reaktan dan katalis. Pemilihan katalis basa dibandingkan katalis asam adalah dikarenakan waktu reaksi yang lebih cepat. Sementara senyawa KOH dipilih karena dianggap lebih reaktif dari NaOH walaupun bila dilihat dari harganya, NaOH lebih murah. Telah diketahui bahwa katalis basa memerlukan waktu yang lebih singkat untuk menyelesaikan reaksi pada suhu ruang. Ini jauh lebih efisien bila dibandingkan dengan penggunaan katalis asam yang membutuhkan waktu lebih lama (3-4 jam) dan suhu yang lebih tinggi (sekitar 100°C). Jadi dengan penggunaan senyawa katalis basa KOH lebih unggul jika dilihat dari waktu reaksi dan energi yang dibutuhkan bila dibandingkan dengan penggunaan katalis asam. Jumlah katalis yang digunakan berkisar pada 0,5 - 1,5% berat karena dinilai yang akan mengoptimalkan reaksi transesterifikasi. Bila digunakan berlebihan akan dihasilkan emulsi pada proses pencucian dengan air hangat yang akan merugikan, karena banyak metil ester yang terbuang. Pada penelitian ini digunakan katalis basa sejumlah 0.5% dan 1 %.



Gambar 14. Mekanisme Transesterifikasi Menggunakan Katalis Basa

Perbandingan mol antara minyak dengan metanol dikomposisikan lebih dari 1:3, walaupun menurut stoikiometrinya, rasio minyak dan metanol adalah 1:3. Alkohol yang berlebih dimaksudkan agar sabun dari asam lemak yang terbentuk tidak memadat, karena jika memadat maka reaksi tidak dapat berlanjut pada pembentukan metil ester.

Metode yang digunakan pada penelitian ini ialah transesterifikasi dengan metode ultrasonikasi. Telah diketahui dari berbagai jurnal^{12,13}, bahwa metode ultrasonikasi untuk transesterifikasi menghasilkan konversi metil ester yang lebih besar, dalam waktu yang jauh lebih singkat daripada menggunakan metode konvensional (pemanasan dan pengadukan). Dengan metode ultrasonikasi, waktu yang diperlukan untuk menyelesaikan reaksi ialah selama 40 menit¹ sedangkan dengan metode konvensional diperlukan sekitar satu jam dengan pengadukan terus menerus. Sehingga disimpulkan bahwa dari segi waktu, metode ultrasonikasi lebih efisien daripada metode konvensional.

Dalam penelitian ini, perbandingan mol minyak:metanol divariasikan sebesar 1:6, 1:9 . dan 1:12 menggunakan katalis basa KOH 0,5% dan 1 % berat minyak. Minyak cenderung membentuk sabun dengan katalis basa. Hal ini terlihat saat pencucian dengan air hangat, dimana timbul banyak busa di labu ekstraksi ketika pengocokan berlangsung. Hal ini sangat tidak menguntungkan karena banyak metil ester yang terbuang karena teremulsikan.

Pengadukan tidak diperlukan dalam metode ultrasonikasi. Frekuensi ultrasonik akan mendorong terjadinya fenomena kavitasi, yaitu pembentukan, pertumbuhan dan pecahnya gelembung (*bubble*) dalam suatu cairan, sehingga dapat menghasilkan energi yang sangat besar. Dalam hal ini, frekuensi ultrasonik mendorong terjadinya fenomena kavitasi pada cairan

metanol sehingga akhirnya pada skala mikroskopis, metanol dapat menembus lapisan (fasa) minyak dengan membentuk mikroemulsi.

Pada awalnya larutan akan terlihat keruh, lama kelamaan akan menjadi jernih dengan warna kecoklatan. Warna kecoklatan adalah gliserol yang merupakan hasil samping reaksi ini. Campuran metil ester dan gliserol akan membentuk dua lapisan, metil ester berada di lapisan atas dan gliserol di bawahnya. Selanjutnya dilakukan pemisahan sebelum dilakukan pencucian dengan air hangat (70°C). Pencucian metil ester dilakukan untuk menghilangkan basa, sabun dan metanol yang berlebih. Untuk pengecekan terhadap basa dilakukan dengan kertas lakmus merah. Bila lakmus merah masih berubah menjadi biru, pencucian dilanjutkan. Sementara untuk menghilangkan air serta metanol dilakukan pemanasan pada suhu 105°C selama ±5 menit. Air yang tersisa ditarik menggunakan Na₂SO₄ anhidrat setelah metil ester dingin. Metil ester yang telah bebas gliserol dan air ditimbang beratnya. Rasio metil ester yang terbentuk dengan berat minyak yang digunakan untuk reaksi dikali 100%, merupakan persen konversi minyak menjadi metil ester.

Tabel 10. Kondisi dan Hasil Reaksi Transesterifikasi

Konsentrasi katalis*	Konversi metil ester pada rasio mol minyak:metanol 1:6	Konversi metil ester pada rasio mol minyak:metanol 1:9	Konversi metil ester pada rasio mol minyak:metanol 1:12
0,5 % katalis	81,23%	92,62%	89,18%
1 % katalis	73,45%	82,03%	87,39%



Gambar 15. Metil Ester Biji Sirsak

Dari data tabel 10, nilai persen konversi yang paling maksimum pada penelitian ini diperoleh sebesar 92,62% pada rasio mol minyak:metanol 1:9 dengan konsentrasi katalis KOH 0,5% berat minyak. Pada data tabel yang sama juga terlihat kecenderungan nilai persen konversi metil ester turun seiring dengan kenaikan konsentrasi katalis KOH. Hal ini dikarenakan, pada konsentrasi KOH 1%, banyak sabun yang membentuk emulsi ketika pencucian sehingga mempersulit pemisahan metil ester dan gliserol. Sebagaimana hasil penelitian Ugheoke *et. al.*¹⁹, dengan menggunakan

minyak *tiger nut*, melakukan variasi konsentrasi katalis KOH 0,5 wt%-1.2 wt% hasil konversi yang paling maksimum diperoleh pada konsentrasi 0,9%. Pada konsentrasi katalis lebih dari 1% banyak terbentuk sabun yang mengakibatkan sulitnya pemisahan metil ester.

Secara stoikiometri, reaksi transestrifikasi membutuhkan 3 mol alkohol per mol trigliserida untuk menghasilkan 3 mol ester asam lemak dan 1 mol gliserol. Perbandingan mol yang terlalu rendah akan menyebabkan reaksi tidak sempurna dan jika terlalu tinggi akan menyebabkan pemisahan metil ester dan gliserol semakin sulit karena bertambahnya kelarutan. Sebagaimana hasil penelitian yang dilakukan Meher *et.al*¹⁰, dengan menggunakan minyak *Cynara*, dengan melakukan variasi perbandingan mol minyak:metanol antara 1:3 sampai 1:15, hasil konversi yang paling baik diperoleh pada perbandingan mol 1:9. Untuk perbandingan mol lebih kecil dari 1:6, reaksi tidak sempurna sehingga menyebabkan konversi metil ester yang rendah, sedangkan pada perbandingan mol 1:15, pemisahan mol 1:15, pemisahan gliserol dan metil ester menjadi sulit dan menyebabkan konversi metil ester berkurang. Anomali yang terlihat pada data konversi metil ester rasio mol minyak:metanol 1:9 dan 1:12 dengan konsentrasi katalis KOH 1%, kemungkinan disebabkan sabun yang banyak terbentuk belum sempurna terpisah pada saat pencucian, sehingga terhitung sebagai rendemen. Nilai persen konversi metil ester maksimum pada penelitian ini diperoleh 92.62% pada rasio mol minyak:metanol 1:9 dengan konsentrasi katalis KOH 0.5 % .

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 KESIMPULAN

Dari penelitian yang telah dilakukan dapat diambil beberapa kesimpulan, sebagai berikut:

1. Minyak biji sirsak yang diperoleh dengan cara ekstraksi sinambung menggunakan peralatan ekstraksi soxhlet dengan pelarut n-heksana, memiliki kadar sebesar 23,6%.
2. Sifat fisiko-kimia minyak sangat dipengaruhi oleh komposisi asam lemaknya.
3. Komposisi asam lemak penyusun trigliserida minyak biji sirsak adalah asam palmitoleat (1.33%), asam palmitat (20.49%), asam linoleat (32.93%), asam oleat (40.02%), asam stearat (5.21%). Oleh karena penyusun trigliserida minyak biji sirsak sebagian besar adalah asam oleat, asam linoleat dan asam palmitat, maka dari itu, minyak biji sirsak termasuk golongan palmito-linoleo-olein. Persen total asam lemak penyusun trigliserida dari minyak biji sirsak adalah 99,98%.

4. Nilai persen konversi metil ester maksimum pada penelitian ini diperoleh 92.62% pada rasio mol minyak:metanol 1:9 dengan konsentrasi katalis KOH 0.5 % .

5.2 SARAN

Mengingat potensi minyak biji sirsak sebagai bahan baku biodiesel, perlu diketahui lebih lanjut karakter metil ester yang berasal dari biji sirsak. Selain itu, saat ini telah banyak digunakan gelombang mikro untuk reaksi transesterifikasi. Metode ini terbukti lebih efisien dan menghasilkan persen konversi metil ester yang jauh lebih tinggi dari dua metode sebelumnya (konvensional dan ultrasonik). Sehingga perlu dilakukan penelitian lebih lanjut tentang reaksi transesterifikasi dengan gelombang mikro. Kemudian, perlu dilakukan penelitian dengan variasi yang lebih beragam untuk mendapatkan persen konversi yang maksimum.

DAFTAR PUSTAKA

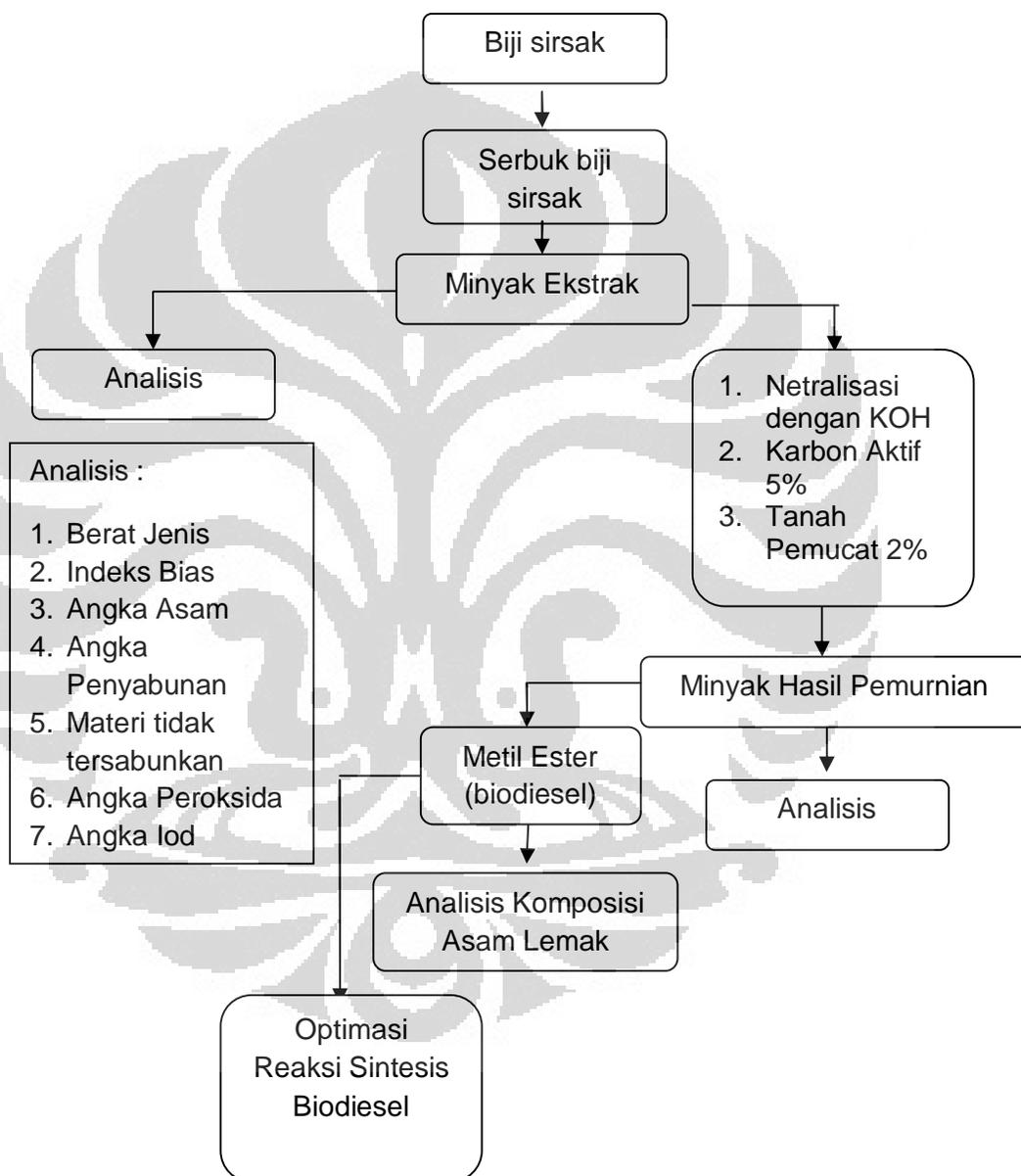
1. Endriana, D.2007. *Sintesis Biodiesel (Metil Ester) dari minyak biji bintaro (Cerbera odollam Gaertn.) Hasil Ekstraksi*. Karya utama sarjana kimia. Departemen Kimia FMIPA, Universitas Indonesia. Depok
2. Energiterbarukan
:., http://www.energiterbarukan.net/index.php?option=com_content&task=view&id=26&Itemid=99999999&limit=1&limitstart=1. , 8 Juli 2008
12.15
3. *Annona muricata*. , <http://en.wikipedia.org/wiki/annona20%muricata>. , 6 Juli 2008 10.09
4. Soursop. , <http://en.wikipedia.org/wiki/soursop>. , 6 Juli 10.15
5. Awan J. A. , Kar A. , Udoudoh P. J. . 2005. *Preliminary studies on the seeds of Annona muricata Linn*. Springerlink Journal Publication. 6 Juli 10.30
6. Seed Information Data Base Result of *Annona muricata*.
www.royalbotanicalgarden.com. , 6 Juli 10.40
7. Graviola : <http://www.globalfusion.us/blog/graviola-information-benefits-and-uses/>. , 8 Juli 2008 12.02

8. Nutrients of annona .,: <http://www.healthy-temple.com/food/guyabano-soursop-scientific-name-annona-muricata-linnaeus/>., 8 Juli 2008 11:55
9. Manningara.2006. *Sintesis Biodiesel (Metil Ester) dari Minyak Biji Karet (Hevea brasiliensis) Hasil Ekstraksi*. Karya utama sarjana kimia.Departemen Kimia FMIPA , Universitas Indonesia. Depok
10. Wahyuni, G.2007. *Sintesis Biodiesel (Metil Ester) dari Minyak Biji Kemiri (Aleurites moluccana)*. Karya utama sarjana kimia. Departemen Kimia FMIPA UI, Universitas Indonesia. Depok
11. Apriani, R.2008. *Studi Pendahuluan Penentuan Sifat Fisiko-kimia Minyak Biji Pepaya (Carica papaya) Hasil Ekstraksi*. Karya utama sarjana kimia.Departemen Kimia FMIPA Universitas Indonesia. Depok
12. Stavarache, C., Vinatoru, M., Nishimura, R., Maeda, Y. *Ultrasonics Sonochemistry* **12** (2005) 367–372
13. Kachhwaha, S. S., Maji, S., Faran, M., Gupta, A., Ramchandran, J., Kumar, D. 2006.*Preparation Of Biodiesel From Jatropha Oil Using Ultrasonic Energy*. Proceedings of the National Conference on Trends and Advances in Mechanical Engineering, YMCA Institute of Engineering, Faridabad, Haryana.

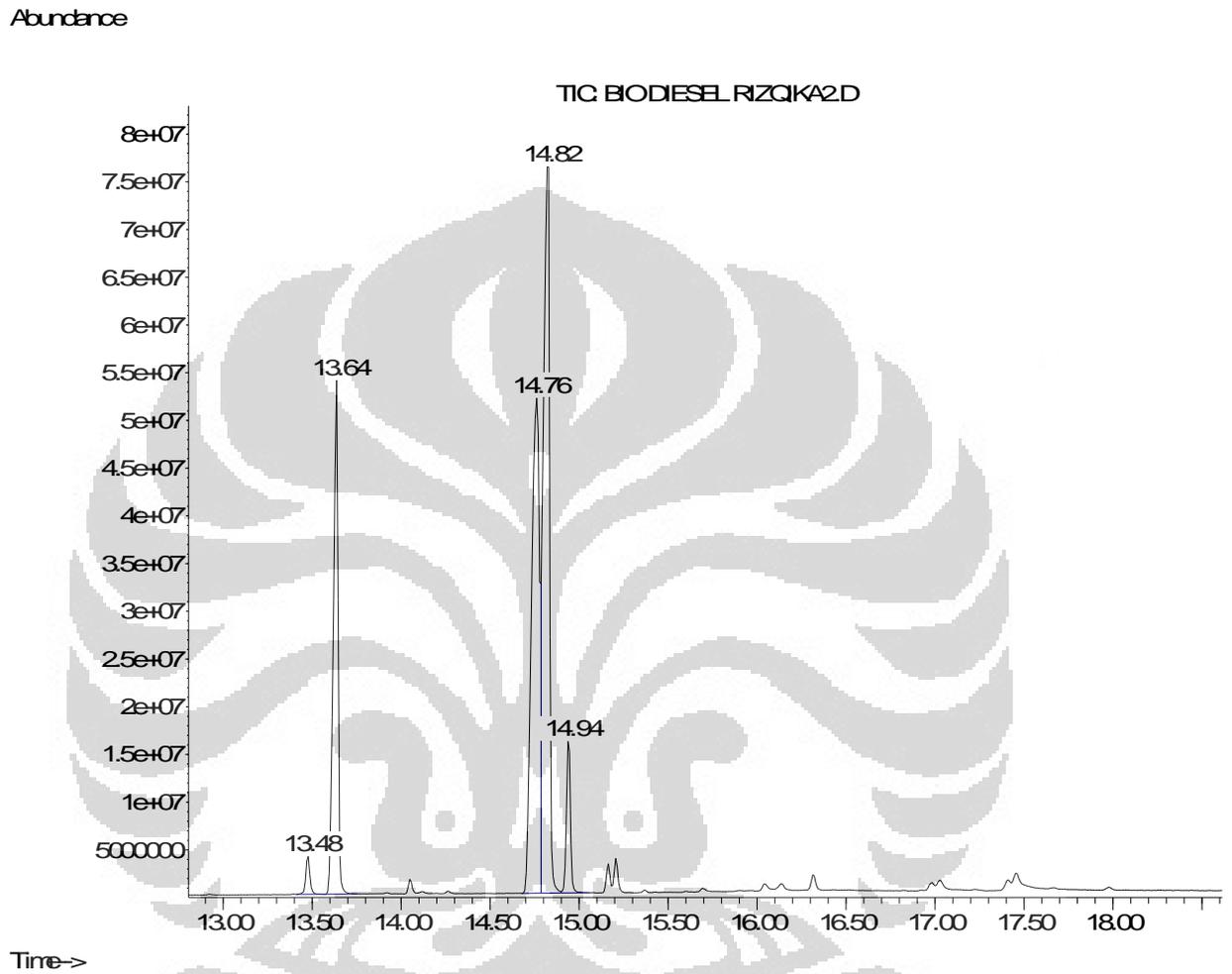
14. Official and Tentative Methods of American Oil Chemist Society. 1973. 3rd ed., Vol 1-2.
15. *Annual Book of ASTM Standards*. 1996.
16. Biodiesel Production., <http://en.wikipedia.org> 28 Agustus 2008 11:32
17. Hudyono, Sumi.2007. *Diktat Kuliah Lipid*. Departemen Kimia.FMIPA UI. Depok
18. Christie, W. W. 1989. *Gas Chromatography and Lipids*. Oily Press, Bridgwater.
19. Ugheoko et.al.2007. *Determination of Optimal Catalyst Concentration for Maximum Biodiesel Yield from Tigernut (Cyperus Esculentus) Oil*. Department of Chemical Engineering, Federal University of Technology, Yola, Nigeria

LAMPIRAN

Lampiran 1. Bagan Kerja



Lampiran 2. Analisis GC-MS Minyak Biji Sirsak



Lampiran 3. Data Hasil Pengukuran GC-MS

Data Path : E:\1\data\
 Data File : BIO DIESEL RIZQIKA2.D
 Acq On : 23 Oct 2008 12:34
 Operator : RIZQIKA
 Sample : EKSTRAK BIJI SIRSAK
 Misc : SI UI
 ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: E:\Database\wiley7n.1 Minimum
 Quality: 0

Unknown Spectrum: Apex
 Integration Events: Chemstation Integrator - .E

Pk#	RT	Area%	Library/ID	Ref#	CAS#
1	13.48	1.33	E:\Database\wiley7n.1		
25-8	99		9-Hexadecenoic acid, methyl ester,	211103	001120-
			(Z)-		
25-8	96		9-Hexadecenoic acid, methyl ester,	211105	001120-
			(Z)-		
62-9	93		9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl e	245468	000112-
			ster \$\$ Oleic acid, methyl ester \$		
			\$ Emery oleic acid ester 2301 \$\$ M		
			ethyl cis-9-octadecenoate \$\$ Methy		
			l oleate \$\$ (Z)-9-Octadecenoic aci		
			d methyl ester \$\$ Methyl-o-octadec		
			enoate \$\$ cis-9-Octyldecenoic acid		
			, methyl ester \$\$		
2	13.64	20.49	E:\Database\wiley7n.1		
39-0	98		Hexadecanoic acid, methyl ester (C	213899	000112-
			AS) \$\$ Methyl palmitate \$\$ Methyl		
			hexadecanoate \$\$ Methyl n-hexadeca		
			noate \$\$ Uniphat A60 \$\$ Metholene		
			2216 \$\$ Palmitic acid methyl ester		
			\$\$ Palmitic acid, methyl ester \$\$		
			n-Hexadecanoic acid methyl ester		
			\$\$ PALMITIC ACID-		
39-0	97		Hexadecanoic acid, methyl ester (C	213897	000112-
			AS) \$\$ Methyl palmitate \$\$ Methyl		

hexadecanoate \$\$ Methyl n-hexadeca
 noate \$\$ Uniphat A60 \$\$ Metholene
 2216 \$\$ Palmitic acid methyl ester
 \$\$ Palmitic acid, methyl ester \$\$
 n-Hexadecanoic acid methyl ester
 \$\$ PALMITIC ACID-
 Hexadecanoic acid, methyl ester (C 213911 000112-
 39-0 96
 AS) \$\$ Methyl palmitate \$\$ Methyl
 hexadecanoate \$\$ Methyl n-hexadeca
 noate \$\$ Uniphat A60 \$\$ Metholene
 2216 \$\$ Palmitic acid methyl ester
 \$\$ Palmitic acid, methyl ester \$\$
 n-Hexadecanoic acid methyl ester
 \$\$ PALMITIC ACID-
 3 14.76 32.93 E:\Database\wiley7n.1
 9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-, 243130 000112-
 63-0 99
 methyl ester \$\$ Linoleic acid, met
 hyl ester \$\$ Methyl cis,cis-9,12-o
 ctadecadienoate
 9,12-Octadecadienoic acid, methyl
 ester, (E,E)- (CAS) \$\$ Methyl lin
 olelaidate \$\$ METHYL T9, T12 OCTA
 DECADIENOATE \$\$ METHYL TRAN 243104 002566-
 97-4 99
 10,13-Octadecadienoic acid, methyl 243108 056554-
 62-2 99
 ester
 4 14.82 40.04 E:\Database\wiley7n.1
 9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl e 245482 000112-
 62-9 99
 ster (CAS) \$\$ Methyl oleate \$\$ Met
 hyl cis-9-octadecenoate \$\$ Oleic a
 cid methyl ester \$\$ Oleic acid, me
 thyl ester \$\$ Emery oleic acid est
 er 2301 \$\$ OLEIC ACID-METHYL ESTER
 \$\$ (Z)-9-OCTADECENOIC ACID, METHY
 L ESTER \$\$ (Z)-9-
 12-Octadecenoic acid, methyl ester 245516 056554-
 46-2 99
 9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl e 245472 000112-
 62-9 99
 ster
 5 14.95 5.21 E:\Database\wiley7n.1
 Octadecanoic acid, methyl ester (C 247761 000112-
 61-8 99
 AS) \$\$ Methyl stearate \$\$ Methyl o
 ctadecanoate \$\$ Methyl n-octadecan
 oate \$\$ Stearic acid methyl ester
 \$\$ Kemester 9718 \$\$ Stearic acid,

methyl ester \$\$ n-Octadecanoic aci
 d methyl ester \$\$ Methyl-octadecan
 oate \$\$ Methyl es
 Octadecanoic acid, methyl ester 247756 000112-
 61-8 98
 Octadecanoic acid, methyl ester \$\$ 247760 000112-
 61-8 98
 Stearic acid, methyl ester \$\$ n-O
 ctadecanoic acid, methyl ester \$\$
 Kemester 9718 \$\$ Methyl n-octadeca
 noate \$\$ Methyl octadecanoate \$\$ M
 ethyl stearate \$\$ Metholene 2218 \$
 \$ Emery 2218 \$\$ Kemester 9018 \$\$



Lampiran 4. Perhitungan Angka Asam, Angka Penyabunan, Angka Peroksida, Angka Iod, Materi Tidak Tersabunkan Minyak Kasar dan Minyak Murni serta Perhitungan Berat Rata-Rata Trigliserida

1. Angka Asam

$$\text{Angka Asam} = \frac{(B - A) \times N \times 56,1}{G}$$

Dimana :

- A = jumlah mL KOH yang dibutuhkan untuk titrasi blanko
- B = jumlah mL KOH yang dibutuhkan untuk titrasi sampel
- N = normalitas larutan KOH
- G = berat sampel (g)
- 56,1 = berat ekuivalen KOH

Standarisasi KOH dilakukan dengan membuat larutan KHP 0,1 N, yaitu 2,0422 g KHP dilarutkan dalam 100 mL aquadest. Pembuatan larutan KOH 0,1 N, yaitu 1,4 g KOH dilarutkan dalam 250 mL aquadest. Larutan KHP 5 mL dititrasi dengan larutan KOH tersebut.

Larutan KOH yang diperlukan adalah :

$$V_1 = 5,2 \text{ mL}$$

$$V_2 = 5,2 \text{ mL}$$

Rata-rata KOH yang diperlukan adalah 5,2 mL

$$N \text{ KOH} = \frac{N \text{ KHP} \times V \text{ KHP}}{V \text{ KOH}}$$

$$N \text{ KOH} = \frac{0,1 \text{ N} \times 5 \text{ mL}}{5,2 \text{ mL}} = 0,0961 \text{ N}$$

Angka asam minyak biji sirsak kasar:

$$G_1 = 1,00 \text{ g}$$

$$B_1 = 0,5 \text{ mL}$$

$$A = 0,00 \text{ mL}$$

$$\begin{aligned} \text{Angka asam}_1 &= \frac{(0,5) \text{ mL} \times 0,0961 \text{ N} \times 56,1 \text{ mg / mek}}{1,05 \text{ g}} \\ &= 2,56 \text{ mg KOH/g sampel} \end{aligned}$$

$$G_2 = 1,05$$

$$B_2 = 0,5 \text{ mL}$$

$$\begin{aligned} \text{Angka asam}_2 &= \frac{(0,5) \text{ mL} \times 0,0961 \text{ N} \times 56,1 \text{ mg / mek}}{1,05 \text{ g}} \\ &= 2,56 \text{ mg KOH/g sampel} \end{aligned}$$

$$\text{Maka angka asamnya} = \frac{2,56 + 2,56}{2} = 2,56 \text{ mg KOH/g sampel}$$

b) Angka Asam Minyak Murni

$$G_1 = 1,05 \text{ g}$$

$$B_1 = 0,1 \text{ mL}$$

$$A = 0,00 \text{ mL}$$

$$\begin{aligned} \text{Angka asam}_1 &= \frac{(0,1) \text{ mL} \times 0,0961 \text{ N} \times 56,1 \text{ mg / mek}}{1,05 \text{ g}} \\ &= 0,51 \text{ mg KOH/g sampel} \end{aligned}$$

$$G_2 = 1,05 \text{ g}$$

$$B_2 = 0,15 \text{ mL dengan N KOH} = 0.084 \text{ N}$$

$$\begin{aligned} \text{Angka asam}_2 &= \frac{(0,15)\text{mL} \times 0,0084\text{N} \times 56,1\text{mg / mek}}{1,05\text{g}} \\ &= 0,561 \text{ mg KOH/g sampel} \end{aligned}$$

$$\text{Maka angka asamnya} = \frac{0,51 + 0,561}{2} = 0,53 \text{ mg KOH/g sampel}$$

2. Angka Penyabunan

$$\text{Angka Penyabunan} = \frac{(A - B) \times N \times 56,1}{G}$$

Dimana : A = jumlah mL HCl 0,5 N yang dibutuhkan untuk titrasi blanko

B = jumlah mL HCl 0,5 N yang dibutuhkan untuk titrasi sampel

N = normalitas larutan HCl

G = berat sampel metil ester (g)

56,1 = berat ekuivalen KOH

Standarisasi HCl dilakukan dengan membuat larutan Boraks 0,5 N, yaitu 4,7671 g Boraks dilarutkan dalam labu ukur 50ml. Larutan HCl 0,5 N dibuat dengan mengencerkan 41,44 mL HCl pekat dalam labu ukur 1L . Larutan Boraks 10 mL dititrasi dengan larutan HCl tersebut.

Larutan HCl yang diperlukan adalah :

$$V_1 = 10,55\text{mL}$$

$$V_2 = 10,70\text{mL}$$

Rata-rata HCl yang diperlukan adalah 10,6 mL

$$N_{\text{HCl}} = \frac{N_{\text{Boraks}} \times V_{\text{Boraks}}}{V_{\text{HCl}}}$$

$$N_{\text{HCl}} = \frac{0,5 \text{ N} \times 10 \text{ mL}}{10,6 \text{ mL}} = 0,47 \text{ N}$$

a) Angka Penyabunan Minyak Kasar:

$$G_1 = 1,08 \text{ g}$$

$$A_1 = 3,80 \text{ mL}$$

$$\text{Blanko} = 11,80 \text{ mL}$$

$$\begin{aligned} \text{Angka penyabunan}_1 &= \frac{(11,8 - 3,8) \text{ mL} \times 0,47 \text{ N} \times 56,1 \text{ mg / mek}}{1,08 \text{ g}} \\ &= 195,3 \text{ mg KOH/g sampel} \end{aligned}$$

$$G_2 = 1,02 \text{ g}$$

$$A_2 = 3,60 \text{ mL}$$

$$\text{Blanko} = 11,40 \text{ mL}$$

$$\begin{aligned} \text{Angka penyabunan}_2 &= \frac{(11,4 - 3,6) \text{ mL} \times 0,47 \text{ N} \times 56,1 \text{ mg / mek}}{1,02 \text{ g}} \\ &= 201,63 \text{ mg KOH/g sampel} \end{aligned}$$

$$\text{Maka angka penyabunannya} = \frac{195,31 + 201,63}{2} = 198,47 \text{ mg KOH/g sampel}$$

b) Angka Penyabunan Minyak Murni

$$G_1 = 1,04 \text{ g}$$

$$A_1 = 4,00 \text{ mL}$$

Blanko = 11,50 mL

$$\begin{aligned}\text{Angka penyabunan}_1 &= \frac{(11,5 - 4)\text{mL} \times 0,47\text{N} \times 56,1\text{mg / mek}}{1,04\text{g}} \\ &= 190,14 \text{ mg KOH/g sampel}\end{aligned}$$

$G_2 = 1,00 \text{ g}$

$A_2 = 4,00 \text{ mL}$

Blanko = 11,50 mL

$$\begin{aligned}\text{Angka penyabunan}_2 &= \frac{(11,5 - 4)\text{mL} \times 0,47\text{N} \times 56,1\text{mg / mek}}{1,00\text{g}} \\ &= 197,75 \text{ mg KOH/g sampel}\end{aligned}$$

$$\text{Maka angka penyabunannya} = \frac{190,14 + 197,75}{2} = 193,94 \text{ mg KOH/g sampel}$$

3. Angka Iod

$$\text{Angka Iod} = \frac{(A - B) \times N \times 126,9 \times 0,1}{G}$$

Dimana: A = jumlah mL tiosulfat yang dibutuhkan untuk titrasi blanko

B = jumlah mL tiosulfat yang dibutuhkan untuk titrasi sampel

N = normalitas larutan tiosulfat

G = berat sampel minyak (g)

126,9 = berat ekuivalen Iod

0,1 = angka untuk mengkonversi satuan ke g Iod/100 g sampel

Standarisasi $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1 N dilakukan dengan membuat larutan $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,1 N. Larutan $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,1 N sebanyak 5 mL dititrasi dengan larutan $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ tersebut.

Larutan $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ yang diperlukan adalah :

$$V_1 = 5,70 \text{ mL}$$

$$V_2 = 5,70 \text{ mL}$$

Rata-rata $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ yang diperlukan adalah 5,6 mL

$$N \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \frac{N \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \times V \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{V \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$$

$$N \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \frac{0,1 \text{ N} \times 5 \text{ mL}}{5,7 \text{ mL}} = 0,088 \text{ N}$$

a) Angka Iod Minyak Kasar:

$$G_1 = 0,27 \text{ g}$$

$$A_1 = 10,00 \text{ mL}$$

$$\text{Blanko} = 32,20 \text{ mL}$$

$$\begin{aligned} \text{Angka Iod}_1 &= \frac{(32,2 - 10) \text{ mL} \times 0,088 \text{ N} \times 126,9 \text{ mg / mek} \times 0,1}{0,27 \text{ g}} \\ &= 91,82 \text{ g Iod / 100 g sampel} \end{aligned}$$

b) Angka Iod Minyak Murni

$$G_1 = 0,27 \text{ g}$$

$$A_1 = 11,1 \text{ mL}$$

Blanko = 32,20mL

$$\begin{aligned}\text{Angka Iod}_1 &= \frac{(32,2 - 11,1)\text{mL} \times 0,088\text{N} \times 126,9\text{mg} / \text{mek} \times 0,1}{0,27\text{g}} \\ &= 87,27 \text{ g Iod}/100 \text{ g sampel}\end{aligned}$$

4. Angka Peroksida

$$\text{Angka Peroksida} = \frac{(B-A) \times N \times 1000}{G}$$

Dimana: A = jumlah mL tiosulfat yang dibutuhkan untuk titrasi blanko

B = jumlah mL tiosulfat yang dibutuhkan untuk titrasi sampel

N = normalitas larutan tiosulfat

G = berat sampel minyak (g)

Larutan $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ yang digunakan adalah larutan yang sama dengan larutan tiosulfat yang digunakan pada penentuan Angka iod.

a) Angka Peroksida Minyak Kasar

A = 0,50 ml

$$B = 0,00 \text{ ml}$$

$$G = 0,50 \text{ g}$$

$$\begin{aligned} \text{Angka peroksida} &= \frac{(0,5)\text{mL} \times 0,088\text{N} \times 1000}{0,5\text{g}} \\ &= 77,2 \text{ mek O}_2/1000 \text{ g minyak} \end{aligned}$$

b) Angka Peroksida Minyak Murni

$$A = 0,10 \text{ ml}$$

$$B = 0,00 \text{ ml}$$

$$G = 0,50 \text{ g}$$

$$\begin{aligned} \text{Angka peroksida} &= \frac{(0,1)\text{mL} \times 0,088\text{N} \times 1000}{0,5\text{g}} \\ &= 28,39 \text{ mek O}_2/1000 \text{ g minyak} \end{aligned}$$

5. Materi Tidak Tersabunkan

$$\text{Materi tidak tersabunkan} = \frac{(BR - BA) \times 0,056}{B} \times 100\%$$

Dimana:

BR = berat residu (gram)

BA = berat asam lemak (gram)

B = berat sampel (gram)

berat ekuivalen KOH

$$0,056 = \frac{\quad}{\quad}$$

1000

Sebelumnya larutan KOH yang akan digunakan distandardisasi dengan larutan KHP 0.1 N sebanyak 5 ml. Diperoleh

$$v_1 \text{ KOH} = 28,10 \text{ mL}$$

$$v_2 \text{ KOH} = 28,05 \text{ ml}$$

$$V \text{ KOH} = \frac{28,1 + 28,05}{2} = 28,075 \text{ ml}$$

$$N \text{ KOH} = \frac{5 \text{ ml} \times 0,1 \text{ N}}{28,075 \text{ ml}} = 0,0178 \text{ N}$$

a) Materi Tidak Tersabunkan Minyak Kasar

$$\text{ml KOH} = 3 \text{ ml}$$

$$N \text{ KOH} = 0,0178 \text{ N}$$

$$BR = 0,2429 \text{ g}$$

$$BA = (\text{ml KOH} \times \text{Normalitas KOH} \times 0,056) = 0,0029904 \text{ g}$$

$$B = 2 \text{ g}$$

$$\text{Materi Tidak Tersabunkan} = \frac{(0,2429 - 0,00299) \text{ mL} \times 0,056}{2 \text{ g}} \times 100\%$$

$$= 0,67 \%$$

b) Materi Tidak Tersabunkan Minyak Murni

ml KOH = 1 ml

N KOH = 0,0178 N

BR = 0,0793 g

BA = (mL KOH x Normalitas KOH x 0,056) = 0,0009968 g

B = 2 g

Materi Tidak Tersabunkan = $\frac{(0,0793 - 0,0009968) \text{ mL} \times 0,056}{2 \text{ g}} \times 100\%$

$$= 0,22\%$$

6. Perhitungan Berat Rata-Rata Trigliserida

Berat trigliserida rata-rata = BM gliserol + (3 x BM asam lemak) – (3 x BM air)

Berat asam lemak biji sirsak dihitung berdasarkan komposisi asam lemak penyusunnya sebagai berikut:

Asam lemak	BM Asam lemak	Komposisi	BM x komposisi
Palmitoleat	254	0,0133	3.3782
Palmitat	256	0.2049	52.4544
Linoleat	280	0,3293	92.2040
Oleat	282	0,4002	112.8564
Stearat	284	0,0521	14.7964
BM asam lemak			275.6894

$$\text{BM Triglicerida} = 92 + (3 \times 275,6894) - (3 \times 18) = 865.06 \text{ g/mol}$$

7. Perhitungan Komposisi Minyak dan Metanol

$$\text{BM Triglicerida} = 865.06 \text{ g/mol}$$

$$\text{BM Metanol} = 32 \text{ g/mol}$$

Rasio	1:6	1:9	1:12	Berat katalis
0.5 % katalis	5 g : 1.1 g	5 g : 1.66 g	5 g : 2.22g	0.025 g
1 % katalis	5 g : 1.1 g	5 g : 1.66 g	5 g : 2.22g	0.05 g

