

**LAPORAN PENELITIAN
PENGEMBANGAN IPTEK
DANA PNBP TAHUN ANGGARAN 2012**



**ESTERIFIKASI ASAM LEMAK BEBAS
PADA CAMPURAN ASAM OLEAT DAN MINYAK
SAWIT MURNI MENGGUNAKAN *MICROWAVE***

Rahmiyati Kasim, STP, M.Si

**PROGRAM STUDI TEKNOLOGI HASIL PERTANIAN
JURUSAN AGROTEKNOLOGI
UNIVERSITAS NEGERI GOORNTALO
OKTOBER 2012**

ABSTRAKSI

RAHMIYATI KASIM. Esterifikasi Asam Lemak Bebas pada Campuran Asam Oleat dan Minyak Sawit Murni Menggunakan *Microwave*

Minyak yang mengandung asam lemak bebas (FFA) yang tinggi perlu ditreatment terlebih dahulu melalui esterifikasi. Untuk mempercepat waktu reaksi esterifikasi maka pada penelitian ini menggunakan esterifikasi dengan pemanasan *microwave*. Tujuan umum penelitian ini adalah untuk mengetahui pengaruh variasi lama radiasi pada esterifikasi menggunakan *microwave* dari campuran minyak goreng dan asam oleat terhadap konversi asam lemak bebas (FFA). Prosedur pelaksanaan penelitian diawali dengan penyiapan bahan baku yaitu campuran 75 % minyak sawit murni dan 25 % asam oleat. Selanjutnya campuran asam oleat dan minyak goreng dianalisis kandungan awal asam lemak bebasnya (FFA). Tahap berikutnya yaitu esterifikasi campuran asam oleat dan minyak sawit murni dengan menggunakan *microwave* skala rumah tangga. Kondisi reaksi esterifikasi yang digunakan yaitu katalis asam sulfat 5 % FFA, konsentrasi metanol 225 % FFA dengan kondisi *microwave* yang diatur pada frekuensi 10 % dengan perlakuan variasi lama radiasi (1, 3, 5, 7 dan 10 menit). Data yang diperoleh akan dianalisis dengan menggunakan rancangan acak lengkap faktor tunggal. Hasil yang diperoleh pada penelitian ini adalah esterifikasi menggunakan *microwave* dapat menurunkan FFA bahan baku dari 23,47% menjadi sekitar 3,45%-3,60% dengan konversi FFA berkisar antara 84,66% sampai dengan 85,30%. Hasil konversi FFA tertinggi diperoleh dengan lama reaksi 3 menit yaitu sekitar 85,3%. Hasil ini tidak berbeda jauh dengan konversi FFA yang dihasilkan dari esterifikasi secara konvensional dengan konversi sebesar 92,08%. Namun berdasarkan analisis sidik ragam, lama radiasi tidak mempengaruhi konversi FFA dari esterifikasi menggunakan *microwave*. Esterifikasi menggunakan pemanasan *microwave* membutuhkan waktu lebih cepat 20x dari esterifikasi secara konvensional untuk menghasilkan konversi FFA yang optimal.

Keyword : esterifikasi, asam lemak bebas, asam oleat, minyak goreng dan *microwave*

LEMBAR PENGESAHAN

1. Judul Penelitian : Esterifikasi Asam Lemak Bebas pada Campuran Asam Oleat dan Minyak Sawit Murni Menggunakan *Microwave*
2. Ketua Peneliti
- a. Nama Lengkap : Rahmiyati Kasim, STP, M.Si
 - b. Jenis Kelamin : Perempuan
 - c. NIP : 197810262005012003
 - d. Pangkat/Golongan : Penata Muda/IIIb
 - e. Jabatan Struktural : -
 - f. Jabatan Fungsional : Lektor
 - g. Fakultas/Jurusan : Pertanian / Agroteknologi
 - h. Alamat : Jl. Jendral Sudirman No. 6 Kota Gorontalo 96115
 - i. Telpon/Faks : 0435 – 821125
 - j. Alamat Rumah : Jl. Ratuwangi Desa Poowo Kecamatan Kabila Kabupaten Bone Bolango 96183
 - k. Telpon/HP yang aktif : 081335453341
 - l. E-mail : rahmiyati.kasim@yahoo.com
 - m. Anggota : -
3. Jangka Waktu Penelitian : 6 (enam) bulan
4. Pembiayaan :
Jumlah biaya : Rp. 8.000.000,-

Gorontalo, Oktober 2012

Mengetahui,
Dekan Fakultas Pertanian

Ketua Peneliti,

Dr. Abdul Hafiz Olih, M.Si (Pjs)
NIP. 19730810 200112 1001

Rahmiyati Kasim, STP, M.Si
NIP. 197810262005012003

Menyetujui,
Ketua Lembaga Penelitian

Dr. Fitryane Lihawa, M.Si
NIP. 19691209 199303 2001

KATA PENGANTAR

Puji dan syukur penulis panjatkan kepada Allah SWT atas segala limpahan rahmat dan karunia-Nya sehingga laporan penelitian ini dapat diselesaikan. Penelitian ini berjudul Esterifikasi Asam Lemak Bebas pada Campuran Asam Oleat dan Minyak Sawit Murni Menggunakan *Microwave*

Selama pelaksanaan penelitian dan penyelesaian penulisan tesis ini penulis mendapat bantuan dari berbagai pihak, sehingga dalam kesempatan ini penulis mengucapkan terima kasih kepada para personalia di bawah ini :

1. Dr. H. Syamsyu Qamar Badu, M,Pd selaku Rektor Universitas Negeri Gorontalo.
2. Prof.Dr.Ir. Mahludin Baruadi,MP, Selaku dekan Fakultas ilmu-ilmu Pertanian.
3. Pembantu Dekan I, II dan III fakultas Ilmu-ilmu Pertanian atas segala bantuannya.
4. Ketua Jurusan Agroteknologi dan Ketua program Studi Teknologi Hasil Pertanian atas bantuan dan kerjasamanya
5. Pimpinan dan Staf LEMLIT UNG atas bantuan dana PNBPN anggaran tahun 2012.
6. Staf dosen Teknologi Hasil Pertanian atas bantuan, saran dan kerjasamanya
7. Kepala laboratorium Kimia FMIPA UNG dan laboran atas segala bantuannya selama penelitian
8. Orang tua dan suamiku tercinta Suroyo Mbuinga atas semua bantuan materi maupun spiritual, doa, kasih sayang dan nasehat yang diberikan.
9. Anakku tercinta Alsa Khalila Mbuinga yang menjadi motivator dan sumber inspirasiku
10. Keluarga besar Kasim–Ali dan Keluarga besar Mbuinga–Pomanto atas segala doa, kasih sayang dan dorongannya selama ini.

Semoga penelitian ini bermanfaat bagi seluruh civitas akademika Universitas Negeri Gorontalo khususnya dan masyarakat pada umumnya

Gorontalo, Oktober 2012

Rahmiyati Kasim

DAFTAR ISI

	Halaman
DAFTAR ISI.....	5
DAFTAR TABEL.....	6
DAFTAR GAMBAR	7
DAFTAR LAMPIRAN	8
BAB I. PENDAHULUAN	
Latar Belakang	10
Identifikasi Masalah	12
Pembatasan Masalah	12
Perumusan Masalah	12
Tujuan Penelitian	13
Manfaat Penelitian	13
BAB II. KERANGKA TEORI DAN PERUMUSAN HIPOTESIS	
Esterifikasi	14
Asam lemak.....	15
Minyak sawit.....	16
Microwave	18
Kerangka berpikir	20
Perumusan Hipotesis	21
BAB III. METODOLOGI PENELITIAN	
Metode Penelitian.....	22
Waktu dan Lokasi Penelitian	23
Desain Penelitian.....	23
Bahan dan alat.....	24
Teknik Pengumpulan Data.....	24
Teknik Analisis Data.....	24
BAB IV. HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN	
Konversi FFA pada Reaksi Esterifikasi Menggunakan microwave dan konvensional	26
Pembahasan.....	28
Pembatasan Studi.....	31
BAB V. KESIMPULAN,IMPLIKASI DAN SARAN	32
DAFTAR PUSTAKA	33
LAMPIRAN-LAMPIRAN.....	34

DAFTAR TABEL

	Halaman
1 Komposisi asam lemak minyak kelapa sawit dan minyak inti sawit	16
2 Penelitian tentang pemanfaatan <i>microwave</i> dalam pembuatan biodiesel	19

DAFTAR GAMBAR

	Halaman
1 Reaksi esterifikasi asam lemak.....	13
2 Diagram alir disain penelitian	22
3 konversi FFA campuran minyak goreng dan asam oleat melalui esterifikasi menggunakan microwave	26
4 Mekanisme reaksi esterifikasi dengan menggunakan katalis asam	29

DAFTAR LAMPIRAN

	Halaman
1 Penentuan bilangan asam dan FFA minyak (SNI 01-3555-1998) serta karakteristik awal minyak goreng	34
2 Prosedur analisis bilangan asam biodiesel (FBI-A01-03).....	35
3 Perhitungan bilangan asam, FFA bahan baku dan konversi FFA hasil esterifikasi campuran minyak sawit murni dan asam oleat menggunakan microwave dan konvensional	36
4 Analisa ragam pengaruh lama radiasi terhadap konversi FFA pada reaksi esterifikasi campuran minyak sawit murni dan asam oleat menggunakan microwave	37

BAB I PENDAHULUAN

Latar Belakang Masalah

Peningkatan konsumsi energi dan semakin menipisnya cadangan minyak bumi telah mendorong kenaikan harga minyak secara global. Untuk menghadapi tantangan di bidang energi ini, maka perlu adanya pemanfaatan potensi energi baru dan terbarukan. Salah satu sumber energi alternatif yang berpotensi untuk dikembangkan di Indonesia adalah biodiesel. Biodiesel dapat digunakan sebagai pengganti bahan bakar fosil jenis minyak solar.

Biodiesel merupakan bahan bakar alternatif terbarukan yang dihasilkan dari minyak nabati (Knothe, *et al.*, 2005) seperti minyak sawit, minyak kelapa dan minyak jarak pagar. Biodiesel pada umumnya diproduksi melalui reaksi transesterifikasi trigliserida dari minyak nabati menggunakan metanol dan katalis alkali seperti KOH dan NaOH. Jenis katalis alkali ini sangat sensitif terhadap kandungan asam lemak bebas dan kadar air dalam minyak dan metanol. Oleh sebab itu pada reaksi transesterifikasi harus digunakan bahan baku minyak nabati murni yang mengandung asam lemak bebas (FFA) yang rendah. Gerpen *et al.* (2004) menyarankan bahwa jumlah maksimum kandungan asam lemak bebas (FFA) minyak nabati yang dapat ditoleransi oleh katalis basa pada reaksi transesterifikasi adalah kurang dari 2 % dan lebih disukai kurang dari 1 %. Penggunaan minyak nabat murni pada proses produksi biodiesel menyebabkan meningkatnya biaya produksi biodiesel karena untuk menghasilkan minyak nabati murni membutuhkan biaya yang mahal (Yan *et al.* 2009). Menurut Haas *et al.* (2006), diacu dalam Yan *et al.* (2009), biaya untuk pengadaan bahan baku minyak murni mencapai 88% dari biaya produksi biodiesel.

Bahan baku alternatif yang dapat digunakan untuk mensubstitusi minyak nabati murni adalah minyak nabati kasar (*crude vegetable oil*) seperti *crude palm oil* (CPO), minyak jarak kasar (CJO), minyak jelantah dan lain-lain (Kasim, 2010). Jenis bahan baku seperti *crude palm oil* (CPO) mengandung jumlah asam lemak bebas (FFA) yang tinggi. Penggunaan jenis bahan baku ini pada proses pembuatan biodiesel melalui transesterifikasi menggunakan katalis alkali menimbulkan permasalahan. Kandungan asam lemak bebas (FFA) bahan baku

diatas 0.5 % pada reaksi transesterifikasi menggunakan katalis alkali seperti KOH dan NaOH menyebabkan terbentuknya sabun yang akan mengkonsumsi katalis seperti bahan baku. Pembentukan sabun pada proses produksi biodiesel menyebabkan kesulitan dalam proses pemisahan dan pemurnian biodiesel (Marchetti *et al.* 2007; Marchetti & Errazu 2008a; Carmo Jr *et al.* 2009; Chung dan Park 2009; Sathyaselvabala *et al.* 2010). Untuk mengatasi hal ini, proses produksi biodiesel secara dua tahap (esterifikasi-transesterifikasi) dapat dijadikan sebagai teknologi alternatif. Teknologi ini diawali dengan *pretreatment* bahan baku melalui proses esterifikasi yang bertujuan untuk menurunkan kadar asam lemak bebas dalam bahan baku minyak dan mengubah asam lemak bebas (FFA) menjadi ester. Tahap berikutnya yaitu reaksi transesterifikasi dengan katalis homogen basa untuk menghasilkan metil ester (biodiesel).

Esterifikasi merupakan reaksi antara asam lemak dengan alkohol dengan bantuan katalis asam, misalnya asam klorida (HCl), asam sulfat (H₂SO₄) ataupun katalis asam padat untuk menghasilkan ester. Esterifikasi dengan katalis asam mengkonversi FFA menjadi ester alkil. Tahap esterifikasi biasa diikuti dengan tahap transesterifikasi. Reaksi esterifikasi pada proses pembuatan biodiesel secara dua tahap (esterifikasi dan transesterifikasi) dapat meningkatkan produksi biodiesel dan mempengaruhi karakteristik biodiesel (Marchetti *et al.* 2007).

Esterifikasi umumnya menggunakan katalis asam homogen seperti asam sulfat (H₂SO₄) dan asam klorida (HCl). Esterifikasi maupun transesterifikasi dengan pemanasan secara konvensional, energi panas dipindahkan ke bahan baku melalui konveksi, konduksi dan radiasi dari bagian permukaan bahan baku. Oleh karena itu pemanasan secara konvensional menghabiskan lebih banyak energi dan membutuhkan waktu reaksi lama (biasanya 30 menit sampai 8 jam) untuk memproduksi konversi biodiesel yang lebih besar dari 90% (Lertsathapornsuk *et al.*, 2004).

Metode yang digunakan baru-baru ini dalam transesterifikasi dan esterifikasi adalah pemanasan menggunakan microwave. Radiasi microwave dapat meningkatkan kecepatan transesterifikasi dalam proses batch. Energi microwave dihantarkan secara langsung pada molekul-molekul yang bereaksi melalui reaksi kimia. Sehingga, pindah panas lebih efektif daripada pemanasan

secara konvensional dimana panas dipindahkan dari lingkungan (Lertsathapornsuk et al., 2004).

Identifikasi Masalah

Beberapa masalah yang dapat diidentifikasi dari latar belakang di atas adalah :

1. Adanya bahan baku yang mengandung asam lemak tinggi yang harus di pretreatment terlebih dahulu melalui esterifikasi.
2. Esterifikasi secara konvensional membutuhkan waktu reaksi yang lama
3. Esterifikasi secara konvensional menghabiskan energi yang cukup besar

Pembatasan Masalah

Untuk mendapatkan hasil yang jelas dan terarah, maka ruang lingkup pada penelitian ini meliputi :

1. Preparasi bahan baku yang meliputi pencampuran 75% b/b minyak sawit murni dan 25% asam oleat serta analisa bilangan asam dan FFA dari bahan baku.
2. Kondisi esterifikasi baik menggunakan microwave maupun secara konvensional menggunakan katalis asam sulfat (H_2SO_4) dengan konsentrasi 5% FFA dan konsentrasi etanol teknis sebesar 225% FFA.
3. Esterifikasi menggunakan *microwave* dengan variasi lama radiasi (1, 3, 5, 7 dan 10 menit) dengan gelombang radiasi 10% dan daya 390 watt. Kemudian dilakukan pengujian bilangan asam dan pengaruhnya terhadap konversi FFA.
4. Perbandingan esterifikasi menggunakan microwave dengan pemanasan secara konvensional berdasarkan konversi FFA. Esterifikasi secara konvensional dilakukan selama 1 jam dengan suhu $\pm 60^\circ C$ dengan kecepatan pengadukan 500 rpm.

Rumusan Masalah

Dari uraian latar belakang dapat dirumuskan permasalahan sebagai berikut :

1. Adanya esterifikasi secara konvensional yang membutuhkan waktu reaksi yang lama.

2. Bahan baku dengan kandungan asam lemak bebas tinggi perlu dilkakukan esterifikasi.
3. Penentuan lama radiasi esterifikasi menggunakan *microwave* yang menghasilkan konversi asam lemak bebas (FFA) tertinggi.
4. Perbandingan esterifikasi menggunakan pemanasan *microwave* dengan esterifikasi secara konvensional

Tujuan Penelitian

Adapun tujuan dari penelitian ini adalah sebagai berikut :

1. Mengetahui pengaruh lama radiasi terhadap konversi asam lemak bebas (FFA) pada esterifikasi dari campuran minyak sawit murni dan asam oleat menggunakan pemanasan *microwave* .
2. Membandingkan konversi asam lemak bebas (FFA) yang dihasilkan dari esterifikasi menggunakan *microwave* dengan esterifikasi secara konvensional.

Manfaat Penelitian

Adapun manfaat dari penelitian ini adalah sebagai berikut :

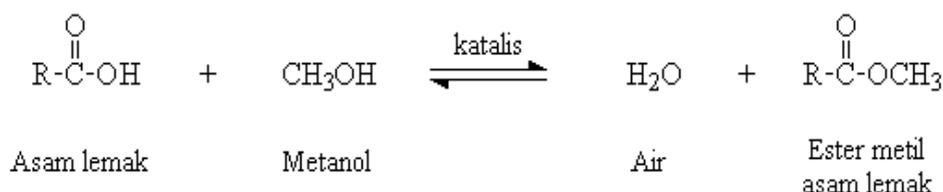
1. Dapat memberikan informasi bagaimana pengaruh lama radiasi terhadap konversi asam lemak bebas (FFA) pada esterifikasi dari campuran minyak sawit murni dan asam oleat menggunakan pemanasan *microwave* .
2. Dapat mengetahui lama radiasi yang menghasilkan konversi FFA yang tertinggi.
3. Dapat menjadi sumber informasi yang digunakan sebagai data awal untuk penelitian-penelitian lanjutan yang berkaitan.

BAB II KERANGKA TEORI DAN PERUMUSAN HIPOTESIS

Esterifikasi

Jika bahan baku yang digunakan adalah minyak mentah yang memiliki kadar FFA tinggi ($> 5\%$), seperti minyak jelantah, PFAD, CPO mutu rendah dan minyak jarak, maka proses transesterifikasi yang dilakukan untuk mengonversi minyak menjadi biodiesel tidak akan berjalan efisien karena FFA akan tersaponifikasi membentuk sabun yang mempersulit pemisahan biodiesel dari gliserol sebagai produk sampingnya. Bahan-bahan diatas, perlu melalui proses pra esterifikasi untuk menurunkan kadar FFA hingga di bawah 5% . (Hambali *et al.* 2008). *Pretreatment* menggunakan katalis asam diikuti dengan katalis alkali adalah metode yang efektif untuk mengkonversi asam lemak bebas menjadi biodiesel. *Pretreatment* ini bertujuan untuk menurunkan kandungan asam lemak bebas bahan baku. Teknik untuk menurunkan kadar asam lemak bebas bahan baku adalah reaksi yang menggunakan katalis asam untuk mengesterifikasi asam lemak bebas sebelum transesterifikasi trigliserida.

Berlawanan dengan reaksi transesterifikasi trigliserida, esterifikasi merupakan reaksi antara asam lemak dengan alkohol menghasilkan ester. Reaksi esterifikasi dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Reaksi esterifikasi

Reaksi esterifikasi dipengaruhi oleh beberapa faktor diantaranya adalah asam lemak bebas dan jumlah pereaksi metanol, waktu reaksi, suhu, konsentrasi katalis dan kandungan air pada minyak (Ozgul & Turkey 2002, diacu dalam Widyawati 2007). Semakin tinggi jumlah metanol yang digunakan dan kandungan asam lemak bebas pada minyak, maka semakin tinggi rendemen metil ester serta

semakin kecil kandungan asam lemak bebas di akhir reaksi. Ozgul dan Turkey (2002), diacu dalam Widyawati (2007) juga menyatakan bahwa semakin lama waktu reaksi maka rendemen metil ester yang didapat besar. Suhu 60°C sudah memberi rendemen metil ester yang memadai. Tetapi jumlah katalis berlebihan tidak meningkatkan dengan nyata rendemen metil ester.

Reaksi esterifikasi merupakan reaksi kesetimbangan yang lambat, sekalipun sudah dipercepat dengan kehadiran katalis yang baik dan berjumlah cukup. Katalis-katalis yang cocok adalah zat berkarakter asam kuat, seperti asam sulfat, asam sulfonat organik (dalam jumlah 1 sampai 3 % dari asam lemak yang diolah), atau resin penukar kation asam kuat merupakan katalis-katalis yang biasa terpilih dalam praktek industrial (Hambali *et al.* 2008).

Posisi kesetimbangan reaksi esterifikasi juga tidak sangat berpihak kepada pembentukan ester metil, sehingga untuk mendorong agar reaksi bisa berlangsung sampai ke konversi sempurna pada temperatur relatif rendah (misalnya paling tinggi 120°C), reaktan metanol harus ada/dipasok dalam jumlah sangat berlebih (biasanya lebih besar dari 10 x nisbah stoikiometrik) dan air produk ikutan reaksi harus disingkirkan dari fase reaksi, yaitu fase minyak (Hambali *et al.* 2008).

Penggunaan katalis homogen asam pada reaksi esterifikasi menyebabkan kontaminasi sulfur pada produk akhir dari biodiesel. Katalis ini juga membutuhkan netralisasi dengan alkali. Umumnya efisiensi proses berkurang dari 96 % dan tahap netralisasi menyebabkan permasalahan dalam penanganan limbah hasil pencucian dengan air (Lim *et al.* 2009). Katalis homogen asam ini bersifat korosif, sehingga memerlukan penanganan khusus. Dalam pembuatan ester dengan katalis asam tersebut diperlukan sistem pemisahan air untuk menggeser kesetimbangan reaksi ke arah pembentukan ester sehingga tahapan proses menjadi lebih panjang (Haerudin *et al.* 2007).

Asam Lemak

Asam-asam lemak yang ditemukan di alam biasanya, merupakan asam-asam monokarboksilat dengan rantai yang tidak bercabang dan mempunyai jumlah atom genap. Asam-asam lemak yang ditemukan di alam dapat dibagi menjadi dua golongan, yaitu asam lemak jenuh dan asam lemak tidak jenuh.

Asam-asam lemak tidak jenuh berbeda dalam jumlah dan posisi ikatan rangkapnya dan berbeda dengan asam lemak jenuh dalam bentuk molekul kesesluruhannya (Winarno, 2004).

Asam lemak mempunyai jumlah atom C genap dari C₂ sampai C₃₀ dan dalam bentuk bebas atau ester dengan gliserol. Asam lemak jenuh yang paling banyak ditemukan dalam bahan pangan adalah asam palmitat yaitu 15 – 50 % dari seluruh asam-asam lemak yang ada. Asam stearat terdapat dalam konsentrasi tinggi pada lemak biji-bijian tanaman tropis dan dalam lemak cadangan beberapa hewan darat yaitu 25 % dari asam-asam lemak yang ada (Winarno, 2004).

Asam oleat merupakan asam lemak tidak jenuh yang banyak terdapat dalam trigliserida dan memiliki satu ikatan rangkap. Bila asam lemak mengandung dua atau lebih ikatan rangkap seperti pada asam linoleat dan asam linolenat, asam lemak tersebut disebut asam lemak tidak jenuh. Dengan demikian minyak tidak jenuh tinggi adalah minyak yang mengandung asam lemak jenuh tinggi dalam jumlah banyak, sebagai contoh minyak jagung, minyak kedelai, serta minyak biji bunga matahari (Winarno, 2004).

Asam lemak bebas adalah asam lemak yang terpisahkan dari trigliserida, digliserida, monogliserida, dan gliserin bebas. Hal ini dapat disebabkan oleh pemanasan dan terdapatnya air sehingga terjadi proses hidrolisis. Oksidasi juga dapat meningkatkan kadar asam lemak bebas dalam minyak nabati (Handayani, 2010).

Minyak Sawit

Minyak kelapa sawit dapat dihasilkan dari inti kelapa sawit yang dinamakan minyak inti sawit (*palm kernel oil*) dan sebagai hasil samping ialah bungkil inti kelapa sawit (Muchtadi 2006).

Kelapa sawit mengandung kurang dari lebih 80 % perikarp dan sekitar 20 % dilapisi kulit yang tipis. Kadar minyak dalam perikarp 34-40%. Minyak kelapa sawit adalah minyak semi padat yang mempunyai komposisi yang tetap. Rata-rata asam lemak minyak kelapa sawit dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Komposisi asam lemak minyak kelapa sawit dan minyak inti sawit.

Asam Lemak	Minyak kelapa sawit (%)	Derajat kematangan
Asam kaprilat	-	3-4
Asam kaproat	-	3-7
Asam laurat	-	45-52
Asam miristat	1,1-2,5	14-17
Asam palmitat	40-46	6.5-9
Asam stearat	3.6-4.7	1-2.5
Asam oleat	39-45	13-19
Asam lino;eat	7-11	0.5-2

Sumber: Muchtadi, 2006

Kandungan karoten dapat mencapai 1000 ppm atau lebih, tetapi dalam minyak dari jenis tenera kandungan karotennya kurang lebih 50-700 ppm. Kandungan tokoferol bervariasi dan dipengaruhi oleh penanganan selama produksi. Mutu minyak kelapa sawit yang baik mempunyai kadar air kurang dari 0.1 % dan kadar kotoran lebih kecil dari 0,01 %, kandungan asam lemak bebas serendah mungkin (kurang lebih 2% atau kurang), nilangan peroksida di bawah 2, bebas dari warna merah dan kuning (harus berwarna pucat), tidak berwarna hijau, jernih dan kandungan logam berat serendah mungkin atau bebas dari ion logam (Muchtadi, 2006).

Minyak sawit dapat digunakan untuk bahan makanan dan industri melalui proses ekstraksi dan pemurnian, seperti penjernihan dan penghilangan bau atau dikenal RBDPO (*refined, bleaced and deodorized palm oil*). Setelah itu CPO dapat difraksinasi menjadi RBD stearin dan RBD olein dengan komposisi asam lemak yang berbeda. RBD olein terutama digunakan untuk pembuatan minyak goreng, sedangkan RBD stearin terutama dipakai untuk margarine, shortening, serta bahan baku industri sabun dan detergen (Hambali dkk, 2008).

Produk-produk turunan minyak sawit yang dapat digunakan sebagai bahan baku biodiesel diantaranya CPO, CPO *low grade* (kandungan FFA tinggi), PFAD dan RDB olein. Sebelum diolah menjadi biodiesel, CPO membutuhkan pemurnian (*degumming*). *Degumming* bertujuan untuk menghilangkan senyawa-senyawa

pengotor yang terdapat dalam minyak seperti gum dan fosfatida (Hambali dkk, 2008).

Microwave

Reaksi-reaksi kimia dan reaksi organik banyak yang dapat berlangsung apabila mendapatkan energi dari luar. Seringkali energi yang ditambahkan adalah energi panas. Reaksi-reaksi organik umumnya berlangsung lambat, seperti pembuatan biodiesel dari minyak nabati dengan pengaduk mekanis berlangsung beberapa jam, dan hasil yang diperoleh memerlukan pemisahan juga relatif lama. Gelombang mikro merupakan alternatif sumber energi yang dapat digunakan untuk mensuplai energi dalam reaksi kimia dan proses. Melalui pemanasan dielektrik, campuran reaksi dapat bercampur secara homogen tanpa kontak dengan dinding. Waktu yang diperlukan untuk reaksi secara keseluruhan dapat tereduksi secara signifikan (Santoso, 2008).

Gelombang mikro atau mikrogelombang (microwave) adalah gelombang elektromagnetik dengan frekuensi super tinggi (Super High Frequency, SHF), yaitu diatas 3GHz (3×10^9 Hz). Sebenarnya gelombang ini merupakan gelombang radio, tetapi panjang gelombangnya lebih kecil dari gelombang radio biasa. Panjang gelombangnya termasuk ultra-short (sangat pendek) sehingga disebut juga mikro. Dari sinilah lahir istilah microwave. Gelombang ini tidak dapat dilihat mata kita karena panjang gelombangnya (walaupun sangat kecil dibanding gelombang radio) jauh lebih besar dari panjang gelombang cahaya (di luar spektrum sinar tampak) (Handayani, 2010).

Penggunaan microwave yang paling akrab dengan kita tentunya microwave oven. Sebenarnya sewaktu kita menggunakan telepon seluler, kita menggunakan microwave. Siaran televisi dari daerah-daerah terpencil bisa dilakukan dengan juga bantuan microwave. Data-data komputer juga dikirimkan melalui gelombang mikro ini. Jadi, tidak cuma microwave oven saja. Microwave oven sendiri bisa bekerja begitu cepat dan efisien karena gelombang elektromagnetiknya menembus makanan dan mengeksitasi molekul-molekul air dan lemak secara merata (tidak cuma permukaan saja). Gelombang pada frekuensi 2.500 MHz (2,5 GHz) ini diserap oleh air, lemak, dan gula. Saat diserap, atom

tereksitasi dan menghasilkan panas. Proses ini tidak memerlukan konduksi panas seperti oven biasa. Karena itulah prosesnya bisa dilakukan sangat cepat. Hebatnya lagi, gelombang mikro pada frekuensi ini tidak diserap oleh bahan-bahan gelas, keramik, dan sebagian jenis plastik. Bahan logam bahkan memantulkan gelombang ini. Pemanasan dengan gelombang mikro mempunyai kelebihan yaitu pemanasan lebih merata karena bukan mentransfer panas dari luar tetapi membangkitkan panas dari dalam bahan tersebut. Pemanasannya juga dapat bersifat selektif artinya tergantung dari dielektrik properties bahan. Hal ini akan menghemat energi untuk pemanasan

Energi *microwave* diberikan/dihantarkan secara langsung pada molekul-molekul yang bereaksi melalui reaksi kimia. Sehingga, pindah panas lebih efektif daripada pemanasan secara konvensional dimana panas dipindahkan dari lingkungan. proses pemanasan dengan *microwave* menggunakan waktu yang lebih singkat untuk memanaskan bahan baku tanpa pemanasan awal (Lertsathapornsuk et al, 2004). Selain itu penggunaan *microwave* menunjukkan reaksi lebih efisien, dengan lama reaksi dan proses pemisahan yang singkat, menurunkan jumlah produk samping dan dapat menurunkan konsumsi energy (hernando et al., 2007 diacu dalam Terigar, 2009). Efisiensi dari transesterifikasi *microwave* berasal dari sifat dielektrik dari campuran polar dan komponen ion dari minyak, pelarut dan katalis. Pemanasan yang cepat dan efisien pada radiasi *microwave* lebih banyak karena gelombang *microwave* berinteraksi dengan sampel pada tingkat molecular, menghasilkan campuran inter molekuler dan agitasi yang meningkatkan peluang dari sebuah molekul alcohol bertemu dengan sebuah molekul minyak Terigar, 2009).

Penelitian mengenai pemanfaatan *microwave* dalam proses pembuatan biodiesel baik esterifikasi dan transesterifikasi telah banyak dilakukan. Hasil penelitian tersebut dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Penelitian tentang pemanfaatan *microwave* dalam pembuatan biodiesel

Reaksi	Kondisi Reaksi	Konversi (%)
Esterifikasi asam oleat ¹⁾	Enzim lipozym	79
Esterifikasi ²⁾	5 % katalis zirconia sulfat, ratio minyak : methanol=1:20;T=60 ⁰ C	90
Esterifikasi ³⁾	Katalis heterogen, t=15 menit	39,9% - 66,1%
Transesterifikasi ⁴⁾	Etanol:minyak=9:1, 1% NaOH, t=10 detik	

Sumber : ¹⁾ Costa *et al.*, ²⁾ Kim *et al.*, 2010 ; ³⁾ Jung, 2011 ; ⁴⁾ Lertsathapornsuk,*et al*

Kerangka Berpikir

Proses transesterifikasi yang dilakukan untuk mengkonversi minyak menjadi biodiesel tidak akan berjalan efisien jika menggunakan bahan baku minyak yang memiliki kadar FFA tinggi (>5%) seperti minyak jelantah, PFAD, CPO mutu rendah dan minyak jarak. Hal ini disebabkan karena FFA akan tersaponifikasi membentuk sabun yang mempersulit pemisahan biodiesel dari gliserol sebagai produk sampingnya (Hambali *et al.* 2008).

Untuk menghindari terjadinya kegagalan dalam reaksi transesterifikasi, maka bahan baku minyak yang akan digunakan sebagai bahan baku dalam pembuatan biodiesel harus dibebaskan dari kandungan asam lemak bebas. Hal ini dilakukan dengan melakukan reaksi esterifikasi asam lemak bebas yang biasanya terkandung di dalam minyak tumbuhan. Reaksi esterifikasi menjadi amat penting, terutama dalam kaitanya untuk produksi biodiesel secara kontinyu dan besar (Haerudin, *et al.* 2007).

Esterifikasi dan transesterifikasi minyak nabati umumnya menggunakan pindah panas dari sumber panas secara konvensional seperti *heat exchanger* atau pemanasan langsung dari heater. Metode pemanasan ini mengkonsumsi (menghabiskan) energi dan membutuhkan pemanasan dan lama reaksi yang lama.

Penelitian terbaru untuk memproduksi biodiesel menggunakan pemanasan *microwave* untuk mempercepat transformasi senyawa organik sintetis. Penggunaan *microwave* menunjukkan reaksi lebih efisien, dengan lama reaksi dan proses pemisahan yang singkat, menurunkan jumlah produk samping dan dapat

menurunkan konsumsi energy (hernando et al., 2007 dalam Terigar, 2009). Penelitian Kim *et al.* (2011), meunjukkan bahwa efisiensi energy dari *microwave* dapat mempercepat esterifikasi asam lemak bebas dengan menggunakan katalis heterogen. Konversi FFA tertinggi pada penelitian ini lebih dari 90 % diperoleh dalam waktu 20 menit menggunakan pemanasan *microwave*, sedangkan pemanasan konvensional membutuhkan waktu 130 menit. Selain itu proses pemanasan dengan *microwave* menggunakan waktu yang lebih singkat untuk memanaskan bahan baku meskipun tanpa pemanasan awal.

Efisiensi dari transesterifikasi *microwave* berasal dari sifat dielektrik dari campuran polar dan komponen ion dari minyak, pelarut dan katalis. Pemanasan yang cepat dan efisien pada radiasi *microwave* lebih banyak karena gelombang *microwave* berinteraksi dengan sampel pada tingkat molecular, menghasilkan campuran inter molekuler dan agitasi yang meningkatkan peluang dari sebuah molekul alkohol bertemu dengan sebuah molekul minyak (Terigar, 2009).

Perumusan Hipotesis

Rumusan Hipotesis dari penelitian ini adalah diduga bahwa lama radiasi akan mempengaruhi konversi FFA yang dihasilkan dari esterifikasi menggunakan *microwave* dari campuran 25% b/b asam oleat dan 75% b/b minyak sawit murni

BAB III METODOLOGI PENELITIAN

Metode Penelitian

Penelitian ini dilakukan dengan beberapa tahapan penelitian yang meliputi preparasi bahan baku, esterifikasi menggunakan microwave dan esterifikasi secara konvensional. Tahap preparasi bahan baku dilakukan dengan proses pencampuran bahan baku yang terdiri dari 75% b/b minyak sawit dan 25% asam oleat. Kemudian dilanjutkan dengan pengujian asam lemak bebas dari bahan baku.

Tahapan selanjutnya adalah esterifikasi menggunakan microwave dan konvensional. Kondisi esterifikasi yang digunakan baik menggunakan *microwave* maupun konvensional menggunakan metode yang disarankan Gerpen *et al.* (2004) yaitu dengan konsentrasi asam sulfat sebesar 5% FFA dan konsentrasi etanol 225% FFA. Metode esterifikasi menggunakan microwave diawali dengan penyiapan bahan baku yaitu melalui pencampuran minyak sawit murni dan asam oleat menggunakan *magnetic stirrer* sampai tercampur merata. Setelah itu campuran etanol dan asam sulfat (H_2SO_4) ditambahkan pada campuran minyak sawit dan asam oleat. Campuran minyak sawit dan asam oleat, metanol dan asam sulfat (H_2SO_4) diaduk selama 5 menit pada dengan kecepatan 300 rpm. Selanjutnya dilakukan esterifikasi menggunakan *microwave* dengan menggunakan daya 10 % dengan variasi lama radiasi terdiri dari 5 perlakuan dengan 2 ulangan yaitu :

A : lama radiasi esterifikasi selama 1 menit

B : lama radiasi esterifikasi selama 3 menit

C : lama radiasi esterifikasi selama 5 menit

D : lama radiasi esterifikasi selama 7 menit

E : lama radiasi esterifikasi selama 10 menit

Hasil esterifikasi dipisahkan dari etanol sisa menggunakan labu pemisah. Campuran FAME dan trigliserida hasil esterifikasi menggunakan asam sulfat (H_2SO_4) dicuci dengan air hangat (suhu $\pm 70^\circ C$) sampai pH air cucinya mencapai netral.

Konsentrasi katalis H_2SO_4 dan etanol yang digunakan pada esterifikasi secara konvensional sama dengan yang digunakan pada esterifikasi dengan

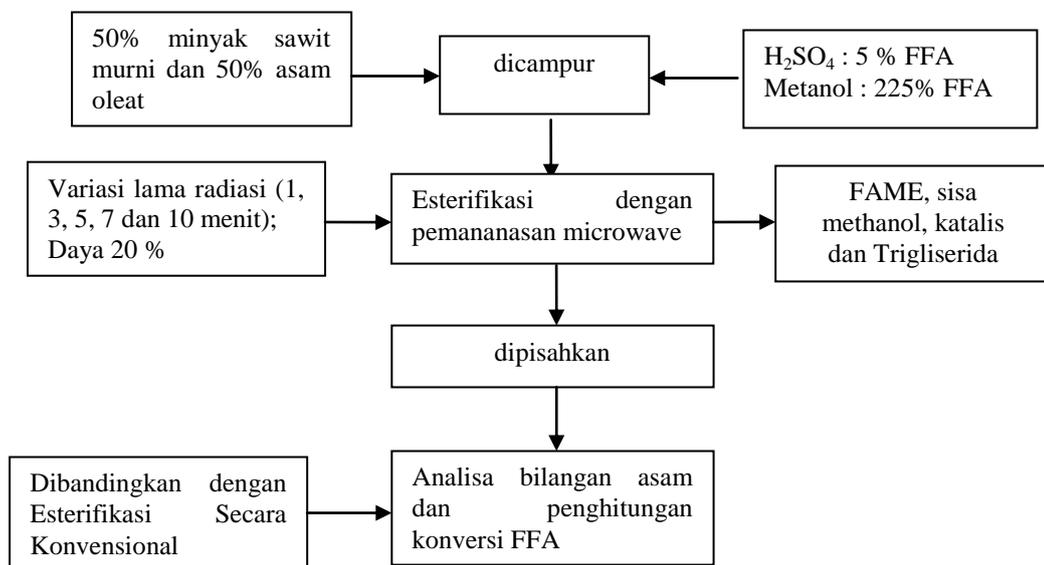
microwave. Metode esterifikasi secara konvensional diawali dengan pemanasan bahan baku sampai mencapai suhu 60°C. Setelah suhu bahan baku tercapai, campuran etanol dan asam sulfat (H₂SO₄) ditambahkan pada bahan baku. Campuran *crude palm oil* (CPO), etanol dan asam sulfat (H₂SO₄) diaduk selama 60 menit pada suhu 60°C dengan kecepatan 300 rpm. Hasil esterifikasi dipisahkan dari metanol sisa menggunakan labu pemisah. Campuran FAME dan trigliserida hasil esterifikasi menggunakan microwave dan esterifikasi secara konvensional dianalisa bilangan asam dan dihitung konversi asam lemak bebas (FFA).

Tempat dan Waktu

Penelitian ini dilaksanakan mulai dari bulan Juli tahun 2012 sampai Oktober tahun 2012 di laboratorium Jurusan Kimia Fakultas MIPA Universitas Negeri Gorontalo.

Desain Penelitian

Desain penelitian meliputi beberapa tahapan kegiatan dapat dilihat pada diagram alir berikut ini :



Gambar 2. Diagram alir penelitian

Bahan dan Alat

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini terdiri dari asam oleat, minyak sawit murni. Bahan-bahan kimia yang digunakan antara lain methanol teknis, H₂SO₄ p.a 96-97 % *merck*, etanol 95%, KOH, aqua DM, indikator PP (*phenolphthalein*), aquades dan bahan kimia lainnya.

Peralatan yang digunakan terdiri dari *microwave* rumah tangga merek sharp 392 watt, labu leher empat ukuran 1 liter, erlenmeyer, gelas piala, *hot plate stirrer*, labu pemisah, kondensor, dan peralatan gelas untuk analisa.

Teknik Pengumpulan Data

Metode pengumpulan data dari penelitian ini adalah dengan metode eksperimen di laboratorium. Data yang diukur (dikumpulkan) pada penelitian ini meliputi bilangan asam dan FFA dari bahan baku campuran 75% b/b minyak sawit dan 25% b/b asam oleat, bilangan asam campuran FAEE dan trigliserida hasil esterifikasi menggunakan *microwave* dan konvensional. Metode pengukurannya dapat dilihat pada Lampiran

Konversi FFA dapat dihitung dengan menggunakan rumus

$$X_{ffa} = \frac{A - B}{A} 100 \% \dots \dots \dots (4)$$

Dimana :

X_{ffa} = Konversi FFA (%)

A = Bilangan asam bahan baku (mg KOH/g)

B = Bilangan asam perlakuan setelah esterifikasi (mg KOH/g)

Teknik Analisis Data

Data yang diperoleh dianalisis menggunakan Rancangan Acak Lengkap (RAL) faktor tunggal dengan dua kali ulangan. Penetapan rancangan didasarkan pada asumsi bahwa semua faktor yang bukan perlakuan dibuat dan dianggap seragam. Model linear rancangan acak lengkap (RAL) adalah:

$$Y_{ij} = \mu + \tau_i + \varepsilon_{ij}$$

Dimana:

Y_{ij} = Konversi FFA menggunakan jenis katalis zeolit alam ke-i dan
ulangan ke-j

i = 1, 2, 3, 4, 5 dan $j=1, 2, 3$

μ = Rataan umum

τ_i = Pengaruh lama radiasi esterifikasi ke-i

ε_{ij} = Pengaruh acak akibat lama radiasi esterifikasi ke-i pada ulangan ke-j

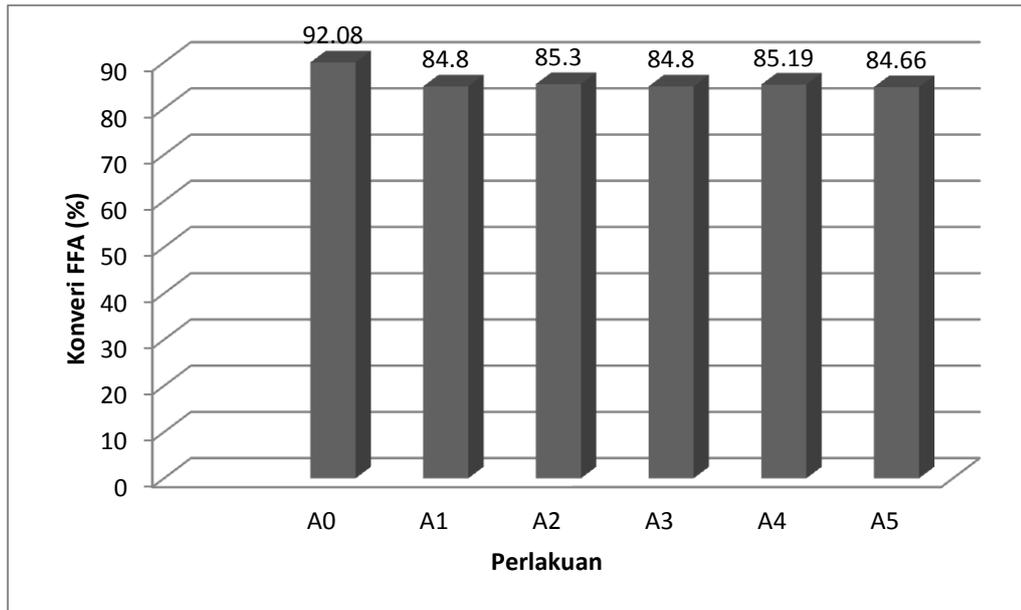
BAB IV

HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN

Konversi FFA dari Hasil Esterifikasi Menggunakan Microwave dan Konvensional

Bahan baku yang digunakan dalam penelitian ini diformulasi dari campuran 75% b/b minyak sawit murni dan 25% b/b asam oleat. Formulasi bahan baku ini diharapkan agar hanya asam lemak bebas saja yang bereaksi dengan etanol dan katalis asam sulfat dalam reaksi esterifikasi baik menggunakan *microwave* maupun secara konvensional. Hasil pengujian bilangan asam dan FFA awal bahan baku diperoleh bahwa campuran 75% b/b minyak sawit murni dan 25% b/b asam oleat memiliki bilangan asam 46,69 mg NaOH/g minyak atau mengandung asam lemak bebas (FFA) awal sebesar 23,47%. Esterifikasi menggunakan *microwave* dilakukan dengan variasi lama radiasi (1, 3, 5, 7 dan 10 menit) dengan konsentrasi katalis asam sulfat (H_2SO_4) sebesar 5% FFA, konsentrasi etanol teknis sebanyak 225% FFA. Sedangkan kondisi esterifikasi secara konvensional dilakukan selama 1 jam pada suhu $\pm 60^\circ C$ dengan kecepatan pengadukan 500 rpm serta menggunakan katalis dan etanol dengan konsentrasi yang sama dengan esterifikasi *microwave*.

Hasil pengujian bilangan asam campuran minyak goreng setelah reaksi esterifikasi menggunakan radiasi gelombang mikro pada penelitian ini diperoleh rata-rata berkisar antara 6,86 mg KOH/g biodiesel sampai 7,16 mg KOH/g biodiesel atau mengalami penurunan FFA berkisar antara 3,45% sampai 3,60%. Sedangkan minyak goreng hasil esterifikasi secara konvensional juga mengalami penurunan bilangan asam sebesar 6,86 mg KOH/g atau mengandung FFA rata-rata sebesar 1,86%. Data mengenai bilangan asam dan FFA dari masing-masing perlakuan dapat dilihat pada Lampiran 3 Konversi FFA sebesar 84,66% sampai 85,30% diperoleh pada hasil esterifikasi dengan *microwave*. Hasil ini tidak berbeda jauh dengan konversi FFA yang diperoleh dari esterifikasi secara konvensional sebesar 92,08%. Informasi mengenai konversi FFA dari masing-masing perlakuan dapat dilihat pada Gambar 3.



Ket : A0 : Hasil esterifikasi secara konvensional; A1: Hasil esterifikasi dengan *microwave* dengan lama radiasi 1 menit; A2: Hasil esterifikasi dengan *microwave* dengan lama radiasi 3 menit; A3: Hasil esterifikasi dengan *microwave* dengan lama radiasi 5 menit; A4: Hasil esterifikasi dengan *microwave* dengan lama radiasi 7 menit; A5: Hasil esterifikasi dengan *microwave* dengan lama radiasi 10 menit

Gambar 3. Konversi FFA hasil esterifikasi campuran minyak goreng dan asam oleat melalui esterifikasi menggunakan *microwave* dan konvensional

Hasil penelitian pada Gambar histogram (Gambar 2) menunjukkan adanya konversi FFA yang dihasilkan dari esterifikasi menggunakan gelombang radiasi mikro (*microwave*) dengan variasi lama radiasi tidak berbeda jauh dengan konversi FFA yang dihasilkan dari esterifikasi secara konvensional. Namun esterifikasi secara konvensional membutuhkan waktu yang lebih lama yaitu 1 jam untuk dapat menurunkan kadar asam lemak bebas dari campuran minyak goreng dan asam oleat sampai dengan kandungan FFA 1,86%. Sedangkan esterifikasi dengan *microwave* membutuhkan waktu yang relatif singkat yaitu hanya 1 menit sampai 10 menit dapat menurunkan FFA bahan baku berkisar antara 3,45 – 3,60%.

Gambar 2 di atas juga dapat dilihat bahwa esterifikasi yang dilakukan dengan gelombang radiasi mikro menggunakan *microwave* selama 3 menit menghasilkan konversi FFA yang tertinggi dibandingkan perlakuan lama radiasi yang lain. Konversi FFA yang dihasilkan selama 3 menit radiasi gelombang mikro

ini yaitu sebesar 85,3%. Hal ini berarti bahwa dalam kurun waktu 3 menit dapat menurunkan kandungan asam lemak bebas bahan baku minyak yang ditambahkan 25% asam oleat dari 23,47% menjadi 3,45%. Sedangkan konversi FFA terendah yaitu sebesar 84,46% diperoleh pada esterifikasi menggunakan *microwave* dengan lama radiasi 5 menit atau dapat menurunkan FFA bahan baku menjadi 3,60%.

Hasil analisis ragam (Lampiran 4) mengenai pengaruh lama radiasi terhadap konversi FFA pada reaksi esterifikasi campuran minyak sawit murni dan asam oleat menggunakan gelombang radiasi *microwave* dan pemanasan konvensional diperoleh $F_{(hit)}$ sebesar 1,50 dan $F_{tab(5\%)}$ sebesar 5,317. Nilai $F_{(hit)} < F_{tab(5\%)}$ menunjukkan bahwa tidak ada pengaruh yang nyata dari variasi lama radiasi esterifikasi menggunakan *microwave* terhadap konversi FFA yang dihasilkan. Oleh karena itu tidak dilakukan uji lanjut Duncan.

Pembahasan

Proses produksi biodiesel yang menggunakan bahan baku minyak dengan kandungan asam lemak bebas (FFA) yang tinggi dilakukan secara dua tahap (esterifikasi-transesterifikasi). Cara ini diawali dengan tahapan esterifikasi yang bertujuan untuk menurunkan FFA dari minyak dimana asam lemak ini akan diubah dalam bentuk ester. Esterifikasi umumnya dilakukan dengan pemanasan secara konvensional menggunakan katalis asam pendonor proton seperti asam sulfat dan asam klorida.

Esterifikasi menggunakan secara konvensional baik proses batch, kontinyu maupun super kritisal metanol umumnya menggunakan pindah panas dari sumber panas konvensional seperti *heat exchanger* atau pemanasan langsung dari *heater*. Energi panas ini dipindahkan dari lingkungan ke bahan baku melalui konveksi, konduksi dan radiasi dari bagian permukaan bahan baku (Lertsathapornsuk *et.al.* 2004). Oleh karena itu metode pemanasan ini mengkonsumsi energi yang banyak, membutuhkan waktu reaksi yang lama yaitu selama 1 jam serta membutuhkan pemanasan awal bahan baku (sampai suhunya mencapai 60°C) untuk menghasilkan konversi FFA maksimum pada esterifikasi minyak goreng yang

ditambahkan 25% asam oleat. Konversi FFA maksimum yang dihasilkan pada penelitian ini sebesar 92,08%.

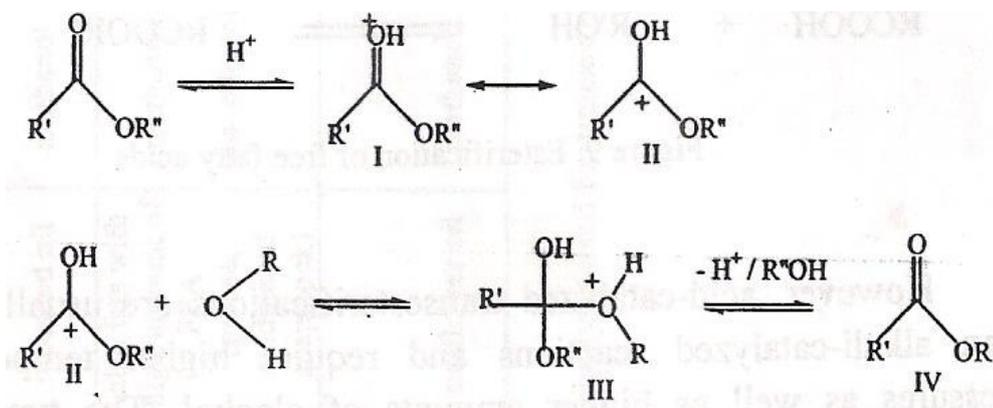
Hasil penelitian menunjukkan bahwa lama radiasi tidak mempengaruhi konversi FFA. Hal ini terlihat pada Lampiran ...bahwa pada esterifikasi campuran minyak sawit dan asam oleat menggunakan radiasi gelombang mikro selama 3 menit menghasilkan kandungan asam lemak bebas yang paling rendah (konversi FFA tertinggi), kemudian mengalami peningkatan pada menit ke 5 dan 10 (konversi FFA mengalami penurunan). Oleh karena itu diduga bahwa esterifikasi selama 3 menit adalah kondisi optimum untuk menghasilkan konversi FFA optimum, sehingga memperpanjang lama radiasi di atas 3 menit tidak akan mempengaruhi penurunan asam lemak bebas. Hasil penelitian ini sama dengan penelitian yang dilakukan oleh Lertsathapornsuk *et.al.*, (2004) dan Handayani (2010). Penelitian Lertsathapornsuk *et.al.*, (2004) diperoleh bahwa transesterifikasi minyak nabati menggunakan microwave tidak tergantung pada lama radiasi tetapi tergantung pada rasio molar dan jumlah katalis. Hasil biodiesel sempurna diperoleh dengan lama radiasi 10 menit dengan rasio molar etanol minyak yaitu 9:1. Sedangkan penelitian Handayani (2010) diperoleh Hasil konversi biodiesel yang optimum diperoleh pada waktu radiasi 10 menit, yaitu sebesar 84,5%. Ketika reaksi dilanjutkan dengan waktu yang lebih lama, maka hasil konversi biodiesel yang diperoleh semakin menurun seiring dengan penambahan waktu radiasi karena kemungkinan merupakan daerah optimum setelah mencapai titik tertentu.

Esterifikasi dengan pemanasan dengan gelombang radiasi mikro dari *microwave* dari hasil penelitian ini lebih efisien jika dibandingkan dengan esterifikasi menggunakan pemanasan secara konvensional. Hal ini terlihat bahwa konversi FFA di atas 80 % diperoleh hanya dalam waktu 3 menit melalui esterifikasi menggunakan pemanasan microwave atau lama reaksinya lebih cepat 20x dibandingkan dengan esterifikasi secara pemanasan konvensional. Menurut Terigar (2009), Efisiensi dari transesterifikasi microwave berasal dari sifat dielektrik dari campuran polar dan komponen ion dari minyak, pelarut dan katalis. Waktu reaksi yang cepat dan efisien pada radiasi *microwave* disebabkan karena karena gelombang *microwave* berinteraksi dengan sampel pada tingkat molekular, menghasilkan campuran inter molekular dan agitasi yang meningkatkan peluang

dari sebuah molekul alkohol bertemu dengan sebuah molekul minyak. Lebih lanjut dikatakan bahwa pemanasan *microwave* dapat mempercepat transformasi senyawa organik sintetik sehingga reaksinya lebih efisien, dengan lama reaksi dan proses pemisahannya yang relatif singkat, menurunkan jumlah produk samping dan dapat menurunkan konsumsi energi (Hernando *et al.*, 2007 dalam Terigar, 2009).

Beberapa faktor yang proses pemanasan dengan *microwave* adalah sifat dielektrik bahan, tingkat daya *microwave*, frekuensi dan suhu. Sifat dielektrik bahan digunakan sebagai dasar dalam penghitungan desain pemanasan *microwave* dan frekuensi yang tinggi (Ryynanen, 1995 dalam Terigar, 2009 Menurut Nelson (1994) dalam Terigar (2009) bahwa sifat dielektrik bahan berkaitan dengan *dielectric constant* dan *dielectric loss*. *dielectric constant* merupakan potensi penyimpanan energi elektrik dalam bahan, sedangkan *dielectric loss* berhubungan dengan pembuangan energi elektrik dalam bahan. Sedangkan tingkat daya yang digunakan dalam penelitian ini sangat rendah yaitu 390 watt dengan frekuensi paling rendah yaitu 10%, dan suhu operasi rata-rata 42,87°C. Oleh karena itu esterifikasi *microwave* pada penelitian ini hanya mengkonsumsi energi yang sedikit tetapi menghasilkan konversi FFA yang hampir sama dengan esterifikasi secara konvensional.

Mekanisme reaksi esterifikasi menggunakan katalis asam pada penelitian ini menurut Haerudin *et al.* (2007) dapat dilihat pada Gambar 4.



Gambar 4 Mekanisme reaksi esterifikasi menggunakan katalis asam

Tahapan awal diawali dengan Gugus karbonil dari asam lemak dari reaktan yang terdiri dari campuran minyak goreng dan asam oleat akan diprotonasi dengan atom H yang terdapat pada katalis (I) menghasilkan ion oksonium (II), Ion oksonium akan melangsungkan reaksi pertukaran dengan etanol/metanol untuk menghasilkan suatu senyawa antara (III), Selanjutnya senyawa antara dapat kehilangan satu protonnya untuk menjadi metil ester (IV). Akhir proses esterifikasi, produk yang dihasilkan terdiri dari campuran trigliserida, metil ester dan air.

Keterbatasan Studi

Keterbatasan dari penelitian ini adalah perlakuannya hanya meliputi 1 faktor saja yaitu lama radiasi sedangkan faktor-faktor lain yang mempengaruhi konversi FFA dari reaksi esterifikasi menggunakan radiasi *microwave* tidak dilakukan pengamatan. Faktor-faktor tersebut antara lain perbedaan frekuensi, konsentrasi katalis, jenis dan konsentrasi katalis dan pengaruhnya terhadap konversi FFA tidak dimasukkan dalam penelitian ini.

Selain itu penelitian ini hanya sampai pada tahapan esterifikasi, tidak dilanjutkan sampai tahapan transesterifikasi. Oleh karena itu tidak dapat diketahui bagaimana pengaruh dari lama radiasi terhadap karakteristik biodiesel yang dihasilkan.

BAB IV

SIMPULAN, IMPLIKASI DAN SARAN

Kesimpulan

1. Konversi FFA yang diperoleh dari hasil esterifikasi menggunakan *microwave* tidak berbeda jauh dengan dengan konversi FFA yang diperoleh dari esterifikasi secara konvensional. esterifikasi dengan microwave dengan variasi lama radiasi (1,3,5,7 dan 10 menit) menghasilkan konversi FFA sebesar 84,66% sampai 85,30% sedangkan esterifikasi secara konvensional sebesar 92,08%.
2. Berdasarkan analisis ragam bahwa lama radiasi pada esterifikasi dengan pemanasan microwave tidak mempengaruhi konversi FFA.
3. Konversi FFA tertinggi pada esterifikasi dengan *microwave* yaitu sebesar 85,3% berlangsung pada kondisi dimana lama reaksi 3 menit, konsentrasi katalis asam 5% FFA, konsentrasi etanol 225% FFA, frekuensi yang digunakan 10%, daya 390 watt dengan suhu reaksi rata-rata sekitar 42,87°C.

Saran

- Perlu dilakukan penelitian lebih lanjut mengenai pengaruh konsentrasi alkohol (metanol atau etanol) dan konsentrasi katalis terhadap konversi FFA
- Perlu dilakukan penelitian mengenai karakteristik biodiesel yang dihasilkan

DAFTAR PUSTAKA

- Carmo CMJ, LKC de Souza, CEF da Costa, E Longo, JR Zamian dan GN da Rocha Filho. 2009. Production of biodiesel by esterification of palmitic acid mesoporous aluminosilicate Al-MCM-41. *J Fuel* 88 : 461-468.
- Chung KW dan BG Park. 2009. Esterification of oleic acid in soybean oil on zeolite catalysts with different acidity. *J of Industrial and engineering Chemistry* 15: 388-392.
- Costa, I.C.R. Fernandes J.L.N, Goncalves, K.M. Mendes, L.V.P, Souza R.O.A.M, Oestreicher, E.G, Souza, M.C.B.V, Antunes, O.A.C. Microwave assisted esterification of oleic acid for biodiesel production catalyzed by immobilized lipase.
- Gerpen JV, B Shanks, R Pruszko, D Clements dan G Knothe. 2004. *Biodiesel Production Technology*. United State of America: National Renewable Energy Laboratory.
- Haerudin H, IGBN Makertiharta dan Subagjo. 2007. *Platform Riset Konstruksi Katalis Produksi Komoditi Turunan Minyak Bumi*. Jakarta : LIPI
- Handayani, S. P., 2010. Pembuatan Biodiesel dari Minyak Ikan dengan Radiasi Gelombang Mikro (Skripsi). Universitas Sebelas Maret Surakarta.
- Hambali E, S Mujdalipah, AH Tambunan, AW Pattiwiri dan R. Hendroko. 2008. *Teknologi bioenergi*. Cetakan kedua. Agromedia Pustaka, Jakarta.
- Kasim, Rahmiyati. 2010. Desain esterifikasi Menggunakan Katalis Zeolit pada Proses Pembuatan Biodiesel dari Crude Palm Oil (CPO) melalui Metode Dua Tahap esterifikasi-transesterifikasi (Tesis). IPB. Bogor.
- Kim, D, J. Choi, G-J Kim, S.K. Seol, 2011. Microwave accelerated energy efficient esterification of free fatty acid with a heterogenous catalyst. *Bioresource Technology* Volume 102, Issue 3, February 2011.
- Knothe G, JV Gerpen and J. Krahl. 2005. *The Biodiesel Handbook*. United States of America: AOCS Press.
- Lertsathapornsuk V., P. Ruangying, R.Pairintra dan K. Krisnangkura, 2004. continuous transesterification of vegetable oils by microwave irradiation. Thailand
- Lertsathapornsuk V., R.Pairintra dan K. Krisnangkura, 2004. Direct conversion of used vegetable oil to biodiesel and its use as an alternative fuel for

compression ignition engine King Mongkut's University of Technology Thonburi, Bangkok, Thailand

Marchetti JM, VU Miguel dan AF. Errazu. 2007. Heterogeneous esterification of oil with high amount of free fatty acids. *J Fuel* 86 : 906 – 910.

Marchetti JM dan AF. Errazu. 2008a. Comparison of different heterogeneous catalysts and different alcohols for the esterification reaction of oleic acid. *J Fuel* 87 : 3477 – 3480.

Muchtadi, T.R. 2006. Pengetahuan Bahan Pangan Nabati. Penerbit Universitas Terbuka. Jakarta.

Ozgul dan Turkey. 2002 Di dalam : Widyawati Y. 2007. Disain proses dua tahap esterifikasi-transesterifikasi (estrans) pada pembuatan metil ester (biodiesel) dari minyak jarak pagar (*Jatropha curcas*,L) [Tesis]. Bogor : Program Pasca Sarjana, Institut Pertanian Bogor.

Santoso, A. 2008. Pemanfaatan gelombang mikro untuk meningkatkan efisiensi sintesis biodiesel Sebagai energi terbarukan. Universitas Muhamadiyah, Malang.

SathyaSelvabala V, TK Varathachary, DK Selvaraj, V Ponnusamy dan S Subramanian. 2010. Removal of free fatty acid in *Azadirachata Indica* (Neem) seed oil using phosphoric acid modified modernite for biodiesel production. *J Biosource Technology* Doi : 10.1016/j.bortech.2010.02.092

Terigar, B.G. (2009). Advanced Microwave Technology For Biodiesel Feedstock Processing (Thesis). Aurel Vlaicu University of Arad,Romania.

Winarno, F.G. 2004. Kimia Pangan dan Gizi. Penerbit PT Gramedia Pustaka Utama. Jakarta.

Yan S, SO Salley, dan KY Simon Ng. 2009. Simultaneous transesterification and esterification of unrefined or waste oils over ZnO-La₂O₃. *J Applied Catalysis* 353:203-212.

Lampiran 1. Penentuan bilangan asam dan FFA minyak (SNI 01-3555-1998) serta karakteristik awal minyak goreng

Prosedur penentuan bilangan asam dan FFA minyak meliputi :

Sebanyak 2 g contoh minyak ditimbang dan dimasukkan ke dalam erlenmeyer. Kemudian ditambahkan 50 ml alkohol 95% netral. 3–5 tetes indikator phenolphthalein (PP) ditambahkan pada larutan dan ditirasi dengan 0.1 N KOH standar. Akhir titrasi tercapai jika terbentuk warna merah muda yang tidak hilang selama 0.5 menit. Penentuan bilangan asam dilakukan secara duplo. Bilangan asam dan kadar asam lemak bebas dalam contoh dihitung dengan menggunakan rumus sebagai berikut :

$$\text{Bilangan asam} = \frac{\text{ml KOH} \times \text{N KOH} \times 56,2}{m}$$

$$\% \text{ FFA} = \frac{\text{ml KOH} \times \text{N KOH} \times \text{BM minyak}}{m \times 10}$$

Dimana :

V KOH = Volume larutan KOH dalam alkohol yang dibutuhkan pada titrasi (ml)

N KOH = Normalitas eksak larutan KOH dalam alkohol

m = berat contoh minyak (g)

M = Bobot molekul minyak

Karakteristik minyak goreng murni yang digunakan

Karakteristik	Nilai
FFA	Maks 0.1 %
Kadar air	Maks 0.1 %
Bilangan iod	Min. 57.5

Sumber : Bimoli (2008)

Lampiran 2. Prosedur analisis bilangan asam biodiesel (FBI-A01-03)

Uji standar untuk bilangan asam meliputi :

1. Sebanyak $19-21 \pm 0.05$ g contoh biodiesel ester alkil ditimbang dan dimasukkan ke dalam labu erlenmeyer 250 ml.
2. 100 ml campuran pelarut yang telah dinetralkan ditambahkan ke dalam labu erlenmeyer tersebut.
3. Dalam keadaan teraduk kuat, larutan isi labu erlenmeyer dititrasi dengan larutan KOH dalam alkohol sampai kembali berwarna merah jambu dengan intensitas yang sama seperti pada campuran pelarut yang telah dinetralkan di atas. Warna merah jambu ini harus bertahan paling sedikitnya 15 detik. volume titran yang dibutuhkan (V ml) dicatat.

Perhitungan nilai bilangan asam menggunakan rumus sebagai berikut :

$$\text{Angka asam (Aa)} = \frac{56.1 \times V \times N}{m} \text{ mg KOH/g biodiesel}$$

dengan :

V = volume larutan KOH dalam alkohol yang dibutuhkan pada titrasi (ml).

N = normalitas eksak larutan KOH dalam alkohol.

m = berat contoh biodiesel ester alkil (g).

Nilai bilangan asam yang dilaporkan dibulatkan sampai dua desimal (dua angka di belakang koma).

Lampiran 3. Perhitungan bilangan asam (mg KOH/g), FFA(%) bahan baku dan konversi FFA(%) serta hasil esterifikasi campuran minyak sawit murni dan asam oleat menggunakan pemanasan microwave dan konvensional

PERLAKUAN	ULANGAN	BIL. ASAM	FFA(%)	KONVERSI FFA(%)
BAHAN BAKU	46,97	46,69	23,47	
	46,41			
A0	1	4,28	2,15	90,83
	2	3,12	1,57	93,33
	RATA2	3,70	1,86	92,08
A1	1	7,06	3,55	84,87
	2	7,13	3,58	84,73
	RATA2	7,10	3,57	84,80
A2	1	6,70	3,37	85,65
	2	7,03	3,53	84,95
	RATA2	6,86	3,45	85,30
A3	1	6,93	3,48	85,16
	2	7,26	3,65	84,45
	RATA2	7,10	3,57	84,80
A4	1	6,93	3,48	85,16
	2	6,90	3,47	85,23
	RATA2	6,91	3,48	85,19
A5	1	7,19	3,62	84,59
	2	7,13	3,58	84,73
	RATA2	7,162	3,6	84,66

Lampiran 4. Analisis ragam pengaruh pengaruh lama radiasi terhadap konversi FFA pada reaksi esterifikasi campuran minyak sawit murni dan asam oleat

Data yang diperoleh untuk melihat pengaruh lama radiasi terhadap konversi FFA pada esterifikasi menggunakan microwave dianalisis menggunakan program Microsoft Office Excel 2007.

ANOVA

<i>Source of Variation</i>	<i>SS</i>	<i>df</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>P-value</i>	<i>F crit</i>
Between Groups	0,17956	1	0,17956	1,496645	0,255998	5,3176551
Within Groups	0,9598	8	0,119975			
Total	1,13936	9				

Hasil Penelitian pengaruh pengaruh lama radiasi terhadap konversi FFA dapat disimpulkan bahwa F hitung untuk perlakuan lama radiasi adalah 1,50 dan F tabel pada $\alpha = 5\%$ adalah 5,318. Artinya tidak ada perbedaan yang signifikan antar perlakuan lama radiasi terhadap konversi FFA yang dihasilkan pada reaksi esterifikasi menggunakan microwave. Oleh karena itu tidak dilakukan uji lanjut BNT.

BIODATA PENELITI

Nama : Rahmiyati Kasim, S.TP, M.Si
Tempat, Tanggal Lahir : Kabila, 26 Oktober 1978
Pekerjaan : Staf Pengajar Fakultas Pertanian Jurusan
Teknologi Pertanian Program Studi Teknologi
Pengolahan Hasil Perkebunan
Alamat Rumah : Jl. Ratuwangi Desa Poowo Kecamatan Kabila
Kabupaten Bone Bolango Provinsi Gorontalo
Alamat Kantor : Jl. Jendral Sudirman No. 6 Kota Gorontalo –
Gorontalo (0435) 821125
Bidang Keahlian : Teknologi Pengembangan Produk Baru
Riwayat Pendidikan : Fakultas Pertanian Jurusan Teknologi Pertanian
Program Studi Teknik Pertanian Universitas
Sam Ratulangi Manado (1997 – 2003)
Fakultas Teknologi Pertanian Program Studi
Teknologi Industri Pertanian Institut Pertanian
Bogor (2007 – 2010)

Pengalaman Penelitian :

- **Rahmiyati Kasim** (2011) ” Uji Organoleptik *Coconut Skim Milk Syrup*”
- **Rahmiyati Kasim** (2010) ”Desain Esterifikasi Menggunakan Katalis Zeolit Pada Proses Pembuatan Biodiesel Dari Crude Palm Oil Melalui Metode Dua Tahap Esterifikasi-Transesterifikasi”
- **Rahmiyati Kasim**, Yoyanda Bait, Suryani Une (2008) ”Uji Konsentrasi Sukrosa dan Sirup Glukosa Terhadap Mutu Permen Keras dari Sari Jagung (*Zea Mays.L*) dengan Metode *Oven Pan*”
- **Rahmiyati Kasim** (2002), ”Pengujian sifat-sifat Jagung untuk menentukan tingkat kemurnian Jagung”

Jurnal dan Publikasi :

- Uji Konsentrasi Sukrosa dan Sirup Glukosa Terhadap Mutu Permen Keras dari Sari Jagung (*Zea Mays.L*) dengan Metode *Oven Pan* (Jurnal Agropolitan tahun 2010)
- Optimasi Reaksi Esterifikasi Asam Oleat menggunakan Zeolit Alam Teraktivasi (pembicara poster di seminar MAKSI di Bogor bulan November 2010)
- Proses Produksi Monosodium Glutamat (BUKU) tahun 2010

Pengalaman Pelatihan :

- Pelatihan Teknologi Tepat Guna Sayur dan Buah Lokal di Makassar Tahun 2006
- Pelatihan *Good Laboratory Practice* (GLP) di Departemen TIN IPB 2008

Gorontalo, Oktober 2012

Rahmiyati Kasim, S.TP, M.Si
NIP. 197810262005012003