

PRODUKSI BIODIESEL KASAR DARI BEKATUL DENGAN METODE ESTERIFIKASI *IN SITU*

(Rice Bran Crude Biodiesel Production By In Situ Esterification)

Endah Puspitojati

ABSTRACT

Biodiesel is a promising alternative fuel that can be produced from vegetable oils, animal fats or recycled frying oil by esterification or transesterification with alcohol. Rice bran is one of an alternative feedstock to produce biodiesel. The aims of this research are to produce crude biodiesel by in situ esterification without incubation and incubation of rice bran at lipase optimum temperature and pH using sulfuric acid as catalyst, and to characterize rice bran biodiesel by analyzing concentration of fatty acid methyl ester (FAME), triglyceride, diglyceride and monoglyceride, biodiesel yield, density, viscosity, cetane index, cloud point and flash point. The research used in situ esterification. The extraction and biodiesel production occurred simultaneously. Rice bran was incubated at optimum temperature and pH before in situ esterification for one, two and three weeks incubation. Rice bran lipase had the highest activity of 7.89 $\mu\text{mol/ml minute}$ at 33⁰C and pH 6. 50 gram rice bran was transferred to three round bottom flasks and 200 ml methanol was added. The mixture was refluxed with 5 ml catalyst of sulfuric acid for 60, 90 and 120 minutes. During incubation, there was significant increase of fatty acids concentration from 10,34 to 80,74 % then followed by decreasing triglyceride from 89,66 to 19,26 %. Rice bran had the fat content of 19,84-20,81 %. The yield of crude biodiesel was 18,25 to 22,12 %. There was significant decrease in fatty acid concentration of rice bran residual oil. Rice bran crude biodiesel had the density of 852,45 kg/m^3 - 896,72 kg/m^3 ; cetane index of 32,5 - 53; flash point of 70,50 - 79,67 ⁰C; cloud point of 3,5 - 15⁰C; viscosity of 1,12 - 1,69 Cst. The best treatment was rice bran crude biodiesel at three weeks incubation of rice bran and 60 minutes of esterification. It had the following characteristics: FAME percentation of 94,57 %; kinematic viscosity of 1,69 Cst; density of 852,45 kg/m^3 ; flash point of 79,67 ⁰C; cetane index of 53; and cloud point of 10⁰C.

Keywords: biodiesel, in situ esterification, FAME, rice bran

PENDAHULUAN

Konsumsi BBM secara nasional terus meningkat dari tahun ke tahun. Setiap harinya konsumsi BBM tingkat nasional rata-rata mencapai 140.000 - 180.000 kiloliter

(Priyanto, 2007). Melihat kondisi tersebut pemerintah mulai melirik penggunaan bahan bakar nabati atau yang sering disebut dengan biofuel yang terdiri dari tiga produk yaitu biodiesel, bioetanol dan *pure plant oil*.

Biodiesel merupakan bahan bakar alternatif yang menjanjikan yang dapat diperoleh dari minyak nabati, lemak binatang atau minyak bekas melalui esterifikasi atau transesterifikasi dengan alkohol (Prihandana,dkk , 2006). Bahan bakar bio lebih mahal dibandingkan bahan bakar petroleum. Harga biodiesel yang tinggi disebabkan mahalnya harga bahan baku. *Edible oils* sebagai bahan baku mempengaruhi 60 - 70% harga biodiesel (Fukuda, *et al.*, 2001). Oleh sebab itu diperlukan usaha untuk mencari bahan baku alternatif sehingga dihasilkan biodiesel murah.

Melimpahnya jumlah bekatul di Indonesia menyebabkan bekatul merupakan bahan baku alternatif yang menjanjikan dalam pembuatan biodiesel. Pada bekatul terdapat enzim lipase yang dapat mempercepat penguraian lemak menjadi asam lemak dan gliserol. Lipase akan menghidrolisis kandungan minyak dalam bekatul menjadi gliserol dan asam lemak bebas (Luh, 1991). Konsentrasi asam lemak bebas bertambah 7-8% dalam 24 jam dan menjadi 4-5% per hari pada suhu normal (Prabowo, 2003).

Dalam proses hidrolisis, lemak akan diubah menjadi asam lemak bebas dan gliserol. Asam lemak bebas inilah yang akan dikonversi menjadi biodiesel melalui reaksi esterifikasi (Prihandana, 2006). Reaksi ini merupakan reaksi antara asam karboksilat

dengan alkohol dengan katalis asam. (Fassenden dan Fessenden, 1997).

Selama ini proses konversi bekatul menjadi biodiesel melalui dua tahapan yaitu ekstraksi minyak bekatul dan esterifikasi minyak bekatul menjadi biodiesel. Esterifikasi *in situ* merupakan salah satu metode yang dikembangkan untuk menghasilkan mono ester dari minyak ber Kandungan asam lemak bebas yang tinggi. Pada proses esterifikasi *in situ*, proses ekstraksi minyak dan reaksi esterifikasi berkatalis asam berlangsung secara simultan (Ozgul *et al.*, 2003).

Inkubasi bekatul perlu dilakukan sebelum bekatul mengalami reaksi esterifikasi. Inkubasi bekatul bertujuan untuk meningkatkan konsentrasi asam lemak bebas. Peningkatan konsentrasi asam lemak bebas dapat meningkatkan kandungan fatty acid methyl ester (FAME) pada biodiesel yang dihasilkan (Ozgul, 2002). Produksi biodiesel melalui reaksi esterifikasi *in situ* diharapkan dapat menghasilkan biodiesel dalam waktu yang lebih cepat karena tahapan ekstraksi minyak pada proses konvensional dapat dihilangkan.

Penelitian ini bertujuan untuk memproduksi biodiesel melalui esterifikasi *in situ* bekatul tanpa dan dengan inkubasi pada suhu optimum enzim lipase menggunakan katalis asam (H_2SO_4) dan untuk mengkarakterisasi biodiesel berbahan baku

bekatul dengan menganalisa kandungan *fatty acid methyl ester* (FAME), trigliserida, digliserida dan monogliserida, rendemen, densitas, viskositas, indeks setana, titik kabut (*cloud point*), dan titik nyala (*flash point*) dari biodiesel yang dihasilkan.

Hasil penelitian ini diharapkan dapat memberikan informasi tentang pemanfaatan bekatul menjadi bahan baku alternatif dalam pembuatan biodiesel. Reaksi esterifikasi *in situ* bekatul untuk memproduksi biodiesel dapat mengurangi biaya produksi biodiesel berbahan baku bekatul karena tahapan ekstraksi minyak pada proses konvensional dapat dihilangkan.

1. Enzim Lipase pada Bekatul

Bekatul merupakan limbah dari penggilingan padi yang umumnya hanya digunakan sebagai pakan ternak. Menurut Saunders (1985), bekatul mengandung 14-16 % protein, 12-23 % lemak dan 8-10% serat kasar. Adanya enzim lipase yang dimiliki bekatul mempercepat penguraian lemak menjadi asam lemak dan gliserol sehingga menyebabkan bekatul menjadi mudah tengik (Prabowo, 2003). Sejalan dengan bertambahnya asam lemak bebas, bekatul menjadi kurang enak dimakan. Konsentrasi asam lemak bebas bertambah 7 – 8 % dalam 24 jam dan menjadi 4 – 5 % per hari pada suhu normal. Bekatul tidak dapat dikonsumsi manusia bila konsentrasi asam lemak bebas lebih dari 5 % (Cheruvanky, 2003). Lipase

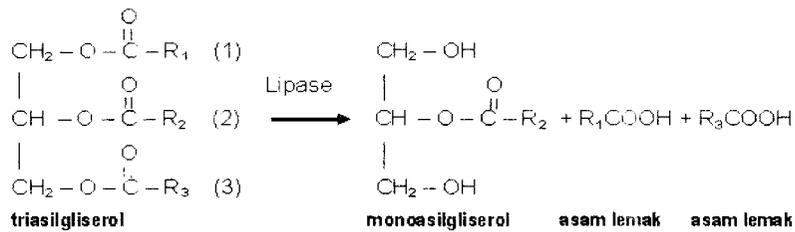
(triasilgliserol hidrolase, EC.3.1.1.3) adalah enzim yang aktif mengkatalisis hidrolisis ikatan ester trigliserida antar permukaan air-lemak. Dalam kondisi tertentu, lipase juga dapat mengkatalisis reaksi sebaliknya (sintesis, reaksi esterifikasi) membentuk gliserida dari asam lemak dan gliserol. Lipase akan menghidrolisis kandungan minyak dalam bekatul menjadi gliserol dan asam lemak bebas (Luh, 1991).

Bekatul mengandung beberapa jenis lipase seperti phospholipase, glukolipase dan esterase (Takano, 1993). Lipase bekatul mempunyai berat molekul 40 kDa, pH optimum 7,5 – 8,0 dan suhu optimum 37°C. Enzim ini memotong ikatan ester asam lemak pada posisi satu dan tiga (Maleian *et al.*, 2000). Reaksi hidrolisis triasilgliserol oleh lipase berlangsung secara bertahap sehingga akan dihasilkan dua molekul asam lemak bebas dan satu molekul monoasilgliserol (Gambar1).

2. Minyak Bekatul

Minyak bekatul atau lebih dikenal dengan *rice bran oil* merupakan minyak hasil ekstraksi bekatul. Minyak bekatul sulit dimurnikan karena tingginya kandungan asam lemak bebas dan senyawa-senyawa tak tersaponifikasikan. Lipase dalam bekatul mengakibatkan kandungan asam lemak bebas minyak kasar bekatul lebih tinggi dari minyak kasar lain (Mardiah, dkk, 2005).

Komposisi minyak kasar bekatul



Gambar 1. Reaksi Hidrolisis Triasilgliserol oleh Lipase.

terdiri dari 81,3-84,3% trigliserida, 2-3% digliserida, 5-6% monogliserida, 2-3% asam lemak bebas, 0,3% wax, 0,8% glikolipid, 1,6% phospholipids dan 4% senyawa tak tersaponifikasi (Anonymous, 2006). Minyak kasar bekatul mengandung trigliserida yang relatif lebih rendah dibanding minyak nabati lainnya (Anonymous, 2006).

Di Indonesia minyak kasar bekatul dimanfaatkan sebagai bahan bakar reboiler (Mardiah, dkk, 2005). Minyak bekatul merupakan minyak nabati yang bisa digunakan sebagai bahan bakar memiliki kandungan energi mirip dengan minyak diesel (Ishii dan Takeuchi, 1987).

3. Biodiesel

Biodiesel adalah bioenergi atau bahan bakar nabati yang dibuat dari minyak nabati baik minyak baru ataupun minyak bekas penggorengan dan melalui proses transesterifikasi, esterifikasi atau proses esterifikasi-transesterifikasi (Hambali, dkk, 2007). Biodiesel digunakan sebagai bahan bakar alternatif pengganti BBM untuk motor diesel. (Hambali, dkk, 2007). Biodiesel

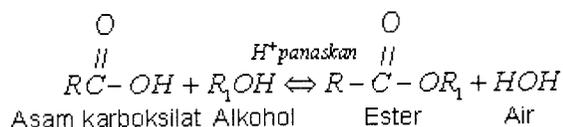
mempunyai sifat seperti solar bahkan menurut Hambali, dkk (2007) biodiesel merupakan bahan bakar yang ramah lingkungan karena menghasilkan emisi yang bebas dari kandungan belerang. Biodiesel memiliki bilangan setana yang lebih tinggi dari pada solar sehingga efisiensi pembakaran lebih baik. Selain itu biodiesel merupakan energi yang dapat diperbarui dan mudah terurai (*biodegradable*).

Selain sebagai pengganti bahan bakar solar biodiesel dapat dipergunakan keperluan lain seperti pelindung kayu termasuk interior rumah yang terbuat dari kayu, sebagai pelumas dan pelindung korosi pada peralatan rumah tangga, pertanian yang terbuat dari logam. Biodiesel dapat pula dicampur dengan bensin untuk mesin dua langkah sebagai bahan bakar dan pelumasan (Nasiri, 2006).

Parameter yang digunakan sebagai tolak ukur bahan bakar biodiesel adalah bilangan setana, viskositas, sifat bahan bakar pada temperatur rendah (titik kabut dan titik tuang), angka iodium, penyimpanan dan

stabilitas, serta efek pelumasan (Indartono, 2006).

Bilangan setana menunjukkan seberapa cepat bahan bakar mesin diesel yang diinjeksikan ke ruang bakar bisa terbakar secara spontan (setelah bercampur dengan udara). Viskositas merupakan sifat intrinsik fluida yang menunjukkan resistensi fluida terhadap aliran (Indartono, 2006). Fluida dengan viskositas tinggi lebih sulit untuk dialirkan dibandingkan dengan fluida dengan viskositas rendah. Titik kabut (*Cloud point*) adalah temperatur pada saat bahan bakar mulai tampak "berawan" (*cloudy*). Meski bahan bakar masih bisa mengalir pada titik ini, keberadaan kristal di dalam bahan bakar bisa mempengaruhi kelancaran aliran bahan bakar di dalam filter, pompa, dan injektor.



Gambar 2. Reaksi Esterifikasi Asam Lemak Bebas dan Alkohol (Carapisso and Garcia, 2000).

Gambar 3 menunjukkan mekanisme reaksi pembuatan ester pada suasana asam. Reaksi ini merupakan reaksi yang diawali dengan langkah protonasi yaitu dengan menambahkan muatan positif ke gugus karbonil. Penambahan muatan positif ke gugus karbonil dari asam karboksilat menyebabkan peningkatan reaktifitas terhadap alkohol bertambah (Fessenden dan Fessenden, 1997).

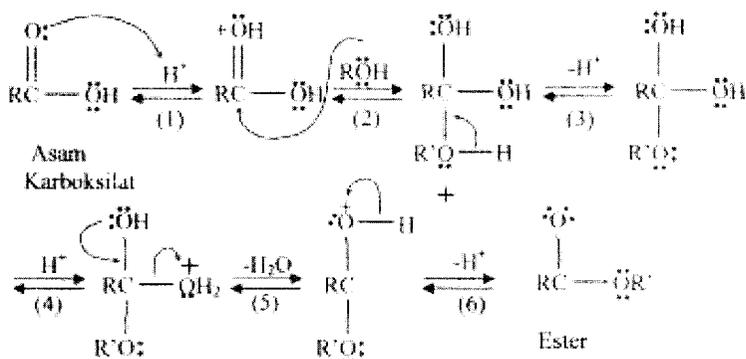
Biodiesel bisa mengalami degradasi bila disimpan dalam waktu yang lama disertai dengan kondisi tertentu (Indartono, 2006). Degradasi biodiesel pada umumnya disebabkan oleh proses oksidasi. Beberapa faktor yang mempengaruhi degradasi biodiesel antara lain keberadaan asam lemak tak jenuh, kondisi penyimpanan (tertutup/terbuka, temperatur, dsb.), unsur logam, dan peroksida (Indartono, 2006).

4. Sintesis *Fatty Acid Methyl Ester* (FAME) melalui Reaksi Esterifikasi *In Situ*

Esterifikasi adalah suatu reaksi pembentukan ester dari asam karboksilat dan alkohol dengan bantuan katalis asam (Brown, 2003). Reaksi esterifikasi asam lemak dengan katalis asam terdapat pada Gambar 2.

Esterifikasi *in situ* merupakan salah satu metode yang dikembangkan untuk menghasilkan monoester dari minyak yang mempunyai kandungan asam lemak bebas tinggi (Ozgul and Turkey, 2003). Reaksi *in situ* esterifikasi dipengaruhi oleh katalis, suhu, waktu reaksi, dan kandungan asam lemak bebas suatu bahan (Ju *et al*, 2005).

Katalis yang paling sering digunakan adalah asam sulfat karena katalis ini



Gambar 3. Mekanisme Esterifikasi pada Kondisi Asam (Fassenden dan Fessenden, 1997).

mempunyai masa simpan yang lama, mudah dan aman preparasinya (Carapisso and Garcia, 2000). Mardiah (2004) telah meneliti penggunaan katalis 5 % HCl pada reaksi esterifikasi minyak kasar bekatul dan memberikan konversi tertinggi sebesar 90,90 %. Lestari dan Ita (2006) menggunakan katalis asam sulfat untuk meneliti pengaruh kadar air dan suhu waktu esterifikasi dan konversi FAME tertinggi yang dihasilkan sebesar 96,3 %. Katalis asam sulfat memberikan konversi FAME yang lebih tinggi dari pada katalis lainnya pada esterifikasi minyak kasar bekatul selama dua jam (Einfolt, *et al.*, 2008).

METODE PENELITIAN

Penelitian dilaksanakan di Laboratorium Kimia, Jurusan Teknologi Hasil Pertanian dan Laboratorium TSSU, Jurusan Teknik Pertanian, Fakultas Teknologi Pertanian, Universitas Brawijaya Malang, mulai bulan November 2008 hingga April

2009. Analisa densitas biodiesel dilaksanakan Laboratorium Kimia, Jurusan Teknologi Hasil Pertanian, sedangkan analisa indeks setana, viskositas, titik kabut dan titik nyala dilaksanakan di Laboratorium Uji Pelumas, PT. Pertamina, Tanjung Perak Surabaya. Analisa *fatty acid methyl ester* (FAME), trigliserida, digliserida dan monogliserida dilaksanakan di Laboratorium Kromatografi, Fakultas Farmasi, Universitas Gadjah Mada.

Bahan yang digunakan untuk penelitian adalah bekatul yang berasal dari penggilingan di Desa Joyosuko, Merjosari, Malang. Alat yang digunakan untuk penelitian meliputi beaker glass, erlenmeyer, gelas ukur, corong pemisah, kondensor, peralatan labu leher tiga, heater, stirrer magnetis, vortex, buchner funnel, kertas saring, oven, blender, pHmeter, sentrifugator, blok ice, selofan, mikropipet, termometer, piknometer, *PMCC flash point*, *seta cloud*

refrigeration unit, automatic viscosimeter, piknometer, chamber, TLC scanner dan recorder.

Rancangan yang digunakan adalah rancangan acak lengkap faktorial dua faktor dengan tiga ulangan. Faktor pertama adalah perlakuan bekatul yaitu bekatul tanpa inkubasi (kontrol), bekatul dengan lama inkubasi 1 minggu (B1), bekatul dengan lama inkubasi 2 minggu (B2), dan bekatul dengan lama inkubasi 3 minggu (B3). Faktor kedua adalah lama reaksi *in situ* esterifikasi selama 60 menit (T1), 90 menit (T2), dan 120 menit (T3) sehingga terdapat 12 kombinasi perlakuan dan 36 satuan percobaan.

Data yang diperoleh dari hasil penelitian dianalisa secara statistik dengan menggunakan ANOVA taraf 5 %. Apabila terdapat beda nyata dilakukan uji *Duncan Multiple Range Test* (DMRT). Pemilihan perlakuan terbaik dengan menggunakan metode De-Garmo (De Garmo, 1979).

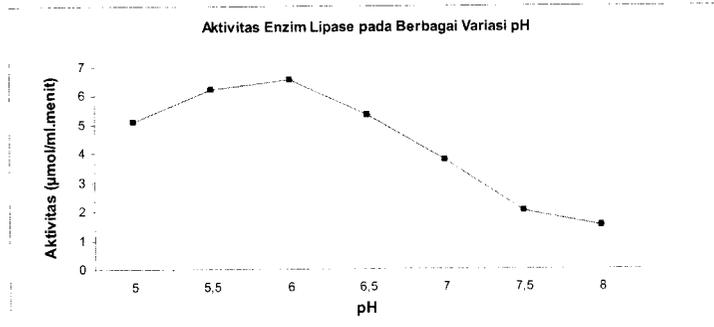
PEMBAHASAN

pH dan Suhu Optimum Enzim Lipase Bekatul

Aktivitas enzim lipase diukur dalam satuan unit aktivitas. Satuan unit aktivitas didefinisikan sebagai μmol asam lemak bebas yang dibebaskan per ml enzim per menit (Irawan, dkk, 1990).

Dari Gambar 8 terlihat bahwa pH optimum enzim lipase bekatul adalah 6 dengan aktifitas $6,56 \mu\text{mol/ml}$ menit. Hal ini berarti pada pH 6 konformasi enzim sesuai dengan substrat sehingga aktivitas enzim untuk mengikat substrat pun mencapai maksimum. Menurut Lehninger (1994) molekul substrat berikatan sedemikian rupa dengan enzim sehingga gugus hidrofobik pengaruhnya sesuai dan dapat memasuki sisi aktif.

Sebelum pH 6 pada keadaan asam, kelebihan H^+ dalam lingkungan akan cenderung berikatan dengan COO^- sehingga tidak berfungsi sebagai pendorong electron pada gugus R dan gugus R tidak menarik atom hidrogen sehingga konformasi enzim.



Gambar 4. Aktivitas Enzim Lipase pada Berbagai pH.

Sebelum pH 6 pada keadaan asam, kelebihan H^+ dalam lingkungan akan cenderung berikatan dengan COO^- sehingga tidak berfungsi sebagai pendorong electron pada gugus R dan gugus R tidak menarik atom hidrogen sehingga konformasi enzim tidak terbentuk. Setelah pH 6 terjadi penurunan aktivitas enzim lipase karena atom karbon gugus asil substrat lebih mudah diserang oleh kelebihan OH^- pada lingkungan sehingga tidak terbentuk kompleks enzim substrat (Winarno, 1986). Jadi pH 6 merupakan pH optimum enzim lipase bekatul yang selanjutnya digunakan untuk penentuan suhu optimum.

Aktivitas enzim lipase pada pH 6 berkisar antara 5,78 – 7,89 $\mu\text{mol/ml}$ menit. Aktivitas optimum enzim lipase bekatul berada pada suhu 33 $^{\circ}\text{C}$ yaitu sebesar 7,89 $\mu\text{mol/ml}$ menit (Gambar 5). Pada suhu tersebut tumbukan untuk memperoleh enzim substrat besar tetapi tidak memutuskan ikatan sekunder enzim.

Pada uji statistika didapatkan F hitung (2,783) < F tabel pada taraf 5 % (3,48) sehingga secara umum pengaruh suhu pada aktivitas enzim tidak terlalu berbeda nyata. Namun pada uji Duncan terlihat terdapat pengaruh nyata pada enzim lipase yang diinkubasi pada suhu 33 $^{\circ}\text{C}$ dengan enzim yang diinkubasi pada suhu 29 $^{\circ}\text{C}$.

Aktivitas enzim lipase meningkat seiring dengan kenaikan suhu disebabkan

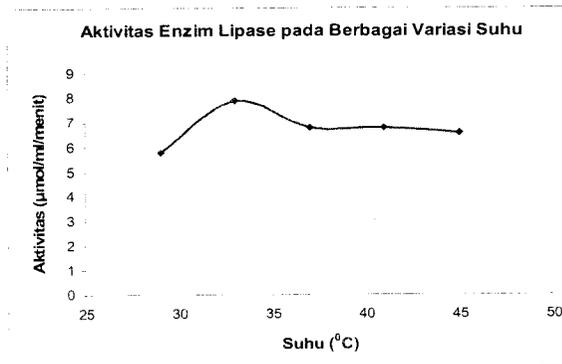
karena energi kinetik antar reaktan makin tinggi sehingga tumbukan antar enzim dan substrat makin besar maka kompleks enzim dan substrat makin banyak pula. Semakin tinggi suhu maka enzim akan semakin aktif sehingga aktifitasnya akan naik (Irawan, 1990). Kecepatan reaksi sangat dipengaruhi suhu. Apabila suhu tinggi maka kecepatan reaksi akan tinggi pula. Pada enzim, setelah mencapai kondisi optimum maka kenaikan suhu akan menurunkan aktivitas enzim. Hal ini karena enzim adalah protein yang akan terdenaturasi pada suhu di atas keadaan optimumnya.

Kadar Air Bekatul

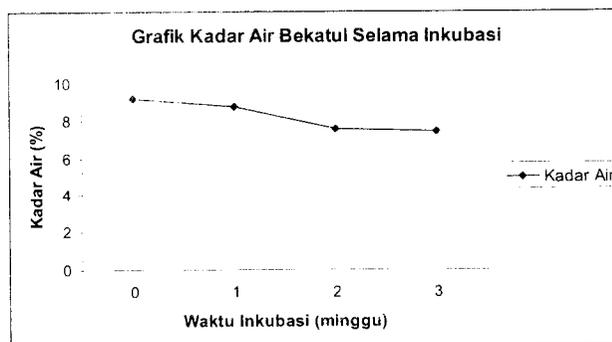
Kadar air bekatul mengalami penurunan seiring dengan waktu inkubasi bekatul (Gambar 6). Kadar air bekatul sebelum diinkubasi adalah 9,20 % dan setelah diinkubasi selama tiga minggu kadar airnya mengalami penurunan menjadi 7,41%. Adanya penurunan kadar air karena selama inkubasi bekatul mengalami reaksi hidrolisis yang membutuhkan air untuk menghidrolisis lemak menjadi asam lemak bebas dan gliserol.

Kadar Lemak Bekatul

Kadar lemak bekatul dianalisa dengan menggunakan metode *Bligh and Dyer* (1959). Menurut Saunders (1985), bekatul mengandung 14-16 % protein, 12-23 % lemak dan 8-10% serat kasar.



Gambar 5. Aktivitas Enzim Lipase pada Berbagai Suhu.

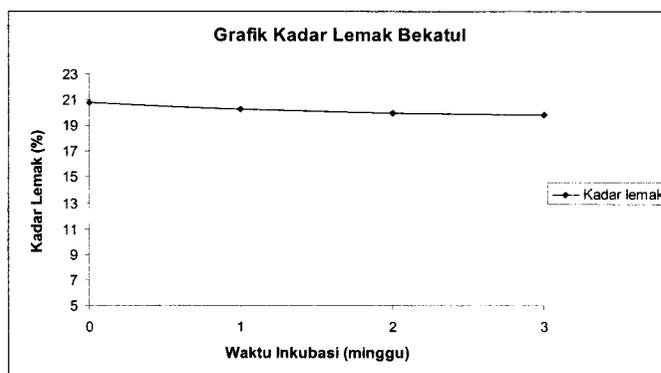


Gambar 6. Grafik Kadar Air Bekatul.

Pada Gambar 7 terlihat bahwa kadar lemak bekatul mengalami penurunan selama proses inkubasi pada suhu 33 °C. Bekatul yang tidak diinkubasi memiliki kadar lemak sebesar 20,81 %. Setelah diinkubasi selama tiga minggu kadar lemak bekatul mengalami penurunan yang tidak signifikan yaitu menjadi 19,84 %. Berdasarkan analisis statistik menunjukkan bahwa waktu inkubasi tidak berpengaruh nyata pada kadar lemak bekatul ($F_{hitung\ 0,05} (0,575) < F_{tabel} (6,59)$).

Trigliserida dan Asam Lemak Bebas Bekatul

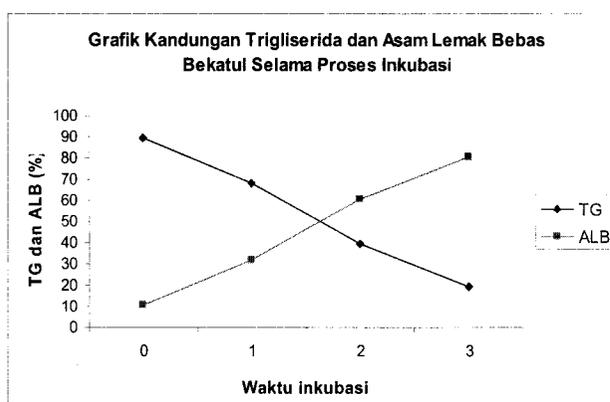
Analisa gliserida dan asam lemak bebas bekatul menggunakan metode *thin layer chromatography*. Selama proses inkubasi, bekatul mengalami penurunan trigliserida yang disertai dengan kenaikan asam lemak bebas. Pada Gambar 8 terlihat bahwa penurunan trigliserida pada bekatul diikuti kenaikan asam lemak bebasnya. Pada proses inkubasi dapat meningkatkan



Gambar 7. Grafik Kadar Lemak Bekatul.

kandungan asam lemak dari 10,34 % pada bekatul tanpa inkubasi menjadi 80,74 % pada bekatul dengan inkubasi tiga minggu. Penurunan trigliserida dari 89,66 % pada bekatul tanpa inkubasi menjadi 19,26 % pada bekatul dengan inkubasi tiga minggu.

Berdasarkan data asam lemak bebas bekatul dapat dihitung kenaikan asam lemak bebas pada bekatul yang diinkubasi selama tiga minggu yaitu mencapai 7,8 kali lipat. Menurut Cheruvanky (2003) konsentrasi asam lemak bebas bertambah 7-8% dalam 24



Gambar 8. Grafik Trigliserida Dan Asam Lemak Bebas Bekatul.

jam pertama dan setelah itu bertambah menjadi 4-5% per hari pada suhu ruang, sehingga dalam tiga minggu konsentrasi asam lemak bebas akan mencapai 2,7 kali lipat. Hal ini menunjukkan bahwa bekatul

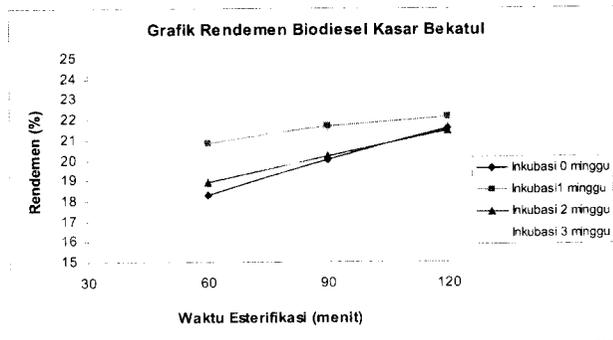
yang diinkubasi pada suhu 33°C memiliki laju peningkatan asam lemak bebas yang lebih tinggi daripada bekatul yang disimpan pada suhu ruang tinggi daripada bekatul yang disimpan pada suhu ruang.

Rendemen Biodiesel Kasar Bekatul

Pada Gambar 9 terlihat bahwa rendemen biodiesel kasar bekatul mengalami peningkatan seiring dengan waktu reaksi esterifikasi. Menurut Ju (2003), waktu reaksi esterifikasi sangat mempengaruhi hasil reaksi, semakin lama waktu reaksi maka akan semakin tinggi yield yang dicapai sampai pada waktu reaksi tertentu. Kelarutan bahan

baku dalam metanol akan semakin meningkat dengan bertambahnya waktu reaksi.

Rendemen biodiesel kasar bekatul berada pada kisaran 18,25 – 22,12 %. Rendemen biodiesel kasar bekatul sangat rendah. Hal ini disebabkan oleh kandungan minyak bekatul hanya 16 – 32 % (Goffman, *et al.*, 2003)



Gambar 9. Rendemen Biodiesel Kasar Bekatul.

Berdasarkan analisis statistika menunjukkan bahwa waktu inkubasi tidak memberikan pengaruh nyata pada rendemen biodiesel yang dihasilkan ($F_{hitung\ 0,05} (1,442) < F_{tabel\ 0,05} (4,07)$), waktu esterifikasi juga tidak memberikan pengaruh nyata pada rendemen biodiesel yang dihasilkan ($F_{hitung\ 0,05} (2,397) < F_{tabel\ 0,05} (4,76)$). Perlakuan inkubasi bekatul dan waktu esterifikasi tidak berpengaruh nyata pada rendemen biodiesel yang dihasilkan. ($F_{hitung\ 0,05} (0,289) < F_{tabel\ 0,05} (2,22)$).

Kadar Asam Lemak Bebas dalam Residu Bekatul

Residu bekatul adalah residu yang tertinggal pada bekatul setelah reaksi esterifikasi *in situ*. Residu padat diekstraksi kembali menggunakan pelarut n-heksana menghasilkan minyak residu yang berwarna kuning kecoklatan. Tabel 1 menunjukkan perbandingan asam lemak bebas minyak bekatul dan minyak residu pada reaksi esterifikasi *in situ*. Asam lemak bebas pada minyak residu mengalami penurunan yang sangat signifikan dibandingkan minyak

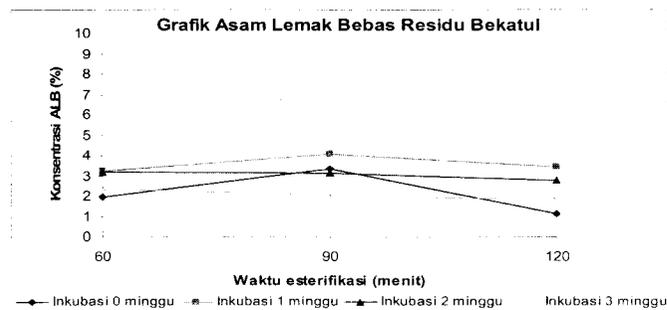
bekatul. Penurunan asam lemak bebas paling tinggi terdapat pada bekatul yang diinkubasi selama tiga minggu yaitu sebesar 97,48 %.

Tabel 1. Perbandingan Kadar Asam Lemak Bebas Pada Minyak Bekatul Dan Minyak Residu

Inkubasi Bekatul (minggu)	Asam Lemak Bebas Minyak Bekatul (%)	Asam Lemak Bebas Minyak Residu (%)	Penurunan Asam Lemak Bebas (%)
0	10,34	2,14	82,83
1	31,64	3,56	89,88
2	60,45	3,01	95,26
3	80,74	2,09	97,48

Pada Gambar 10 terlihat bahwa pada umumnya konsentrasi asam lemak bebas residu bekatul mengalami penurunan seiring dengan waktu esterifikasi. Semakin lama waktu reaksi sampai waktu tertentu maka

Semakin banyak asam lemak bebas yang terlarut dalam metanol untuk dikonversi menjadi FAME sehingga konsentrasi asam lemak bebas pada minyak residu akan semakin rendah.



Gambar 10. Grafik Asam Lemak Bebas Residu Bekatul.

Analisis statistika menunjukkan bahwa interaksi perlakuan waktu inkubasi dan waktu esterifikasi tidak memberikan pengaruh nyata pada konsentrasi asam lemak bebas residu bekatul ($(F_{hitung\ 0,05} (0,332) < F_{tabel\ 0,05} (2,22))$). Waktu inkubasi juga tidak berpengaruh nyata pada konsentrasi asam lemak bebas pada residu bekatul ($(F_{hitung\ 0,05} (2,357) < F_{tabel\ 0,05} (4,07))$). Demikian juga waktu esterifikasi

juga tidak berpengaruh nyata pada konsentrasi asam lemak bebas pada residu bekatul ($F_{hitung\ 0,05} (0,989) < F_{tabel\ 0,05} (4,76)$).

Karakteristik Biodiesel Kasar Berbahan Baku Bekatul

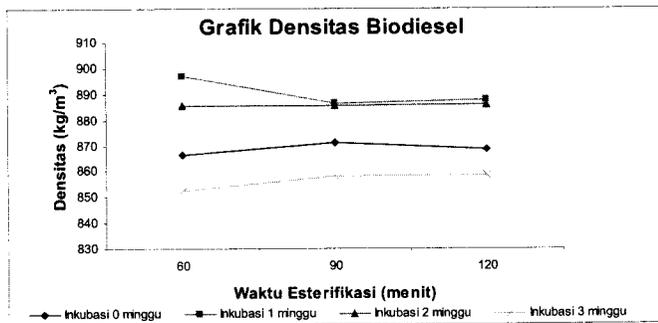
Biodiesel kasar bekatul adalah biodiesel yang belum mengalami purifikasi. Analisa karakteristik biodiesel kasar bekatul meliputi

densitas, indeks setana, titik nyala (*flash point*), titik kabut (*cloud point*) dan viskositas kinematik.

1. Densitas

Densitas menunjukkan perbandingan berat per satuan volume (Prihandana, dkk, 2007). Densitas berkaitan dengan nilai kalor

dan daya yang dihasilkan oleh mesin diesel per satuan volume. Densitas biodiesel diukur pada suhu 15°C sesuai ketentuan SNI biodiesel. Menurut Standar Nasional Indonesia densitas biodiesel pada suhu 15°C adalah 850 – 890 kg/m³. Densitas biodiesel kasar bekatul berada pada kisaran 852,45 kg/m³ - 896,72 kg/m³.



Gambar 11. Grafik Densitas Biodiesel Kasar Bekatul.

Pada Gambar 11 terlihat bahwa densitas biodiesel kasar bekatul pada waktu inkubasi yang sama tidak terlalu mengalami perubahan yang signifikan selama reaksi esterifikasi *in situ*.

Uji statistika menggunakan analisis ragam menunjukkan bahwa waktu inkubasi mempunyai pengaruh nyata terhadap nilai densitas biodiesel yang dihasilkan ($F_{hitung} (9,369) > F_{tabel0,05} (4,07)$) sedangkan waktu esterifikasi tidak mempengaruhi nilai densitas biodiesel ($F_{hitung} (0,000) < F_{tabel} (4,76)$). Interaksi waktu inkubasi dan waktu esterifikasi tidak memberikan pengaruh yang signifikan pada densitas biodiesel kasar

bekatul ($F_{hitung} (0,196) < F_{tabel} (2,22)$).

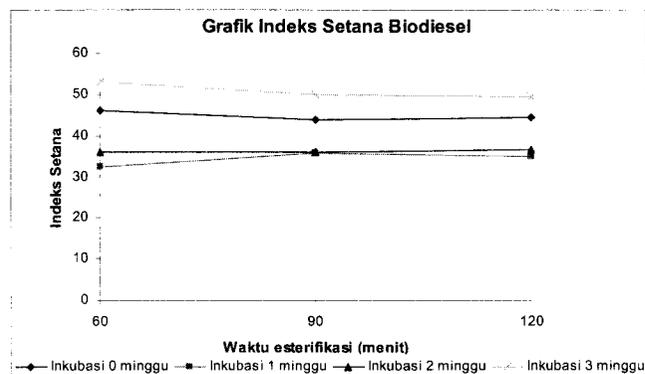
Densitas asam lemak dan esternya akan meningkat dengan berkurangnya berat molekul dan bertambahnya ketidakjenuhan (Chow, 2008). Asam lemak tidak jenuh merupakan asam lemak yang mudah teroksidasi. Pada bekatul selain enzim lipase, terdapat juga enzim lipoksigenase yang akan mengkatalisis oksidasi pada asam lemak tidak jenuh seperti asam linoleat dan linolenat (Malekian, et al, 2000). Selama proses penyimpanan komposisi asam lemak tidak jenuh akan teroksidasi menjadi asam lemak hidroperoksida sehingga terjadi

penurunan ketidakjenuhan asam lemak pada bekatul (Malekian, *et al*, 2000). Hal ini yang menyebabkan penurunan densitas biodiesel kasar bekatul pada inkubasi satu minggu, dua minggu dan tiga minggu yaitu berturut-turut 890,20 ; 885,57 dan 856,34 kg/m³. Namun pada bekatul tanpa inkubasi memiliki densitas yang lebih rendah dari bekatul inkubasi satu dan dua minggu, hal ini dimungkinkan karena masih terdapat cukup banyak trigliserida pada biodiesel kasar bekatul. Bekatul tanpa inkubasi sebagai bahan baku biodiesel memiliki kandungan trigliserida yang cukup tinggi yaitu 89,66 % sehingga kemungkinan komposisi trigliserida pada biodieselnnya masih cukup tinggi. Berat molekul trigliserida, digliserida, monogliserida dan FAME adalah berturut-turut 849,5 g/mol, 597 g/mol, 344,5 g/mol dan 284,5 g/mol (Foon *et al.*, 2004). Biodiesel kasar bekatul tanpa inkubasi memiliki komposisi trigliserida yang tinggi

sehingga akan memiliki berat molekul yang lebih tinggi dibandingkan bekatul inkubasi satu, dua dan tiga minggu. Tingginya berat molekul pada bekatul tanpa inkubasi menyebabkan densitasnya lebih rendah dibandingkan biodiesel kasar bekatul inkubasi satu dan dua minggu (Chow, 2008). Densitas pada produk cair diperlukan untuk estimasi indeks setana (Srivastava and Prasad, 2001).

2. Indeks Setana

Indeks setana merupakan perhitungan yang diturunkan dari densitas dan karakter titik didih suatu bahan bakar. Indeks setana dapat digunakan sebagai pendekatan besarnya angka setana suatu bahan bakar (Schobert and Song, 2002). Pada bekatul dengan inkubasi tiga minggu yaitu 53,0 ; 50,0 dan 49,33. Hal ini disebabkan karena densitasnya rendah. Biodiesel dengan densitas semakin mendekati 850 kg/m³ maka akan memiliki indeks setana yang tinggi (ASTM International, 2005).



Gambar 12. Grafik Indeks Setana Biodiesel Kasar Bekatul.

Pada Gambar 12 terlihat bahwa indeks setana biodiesel tidak berbeda nyata pada masing-masing waktu esterifikasi. Berdasarkan uji statistika dapat diketahui bahwa inkubasi bekatul berpengaruh nyata terhadap indeks setana biodiesel yang dihasilkan (F hitung (10,745) > $F_{tabel_{0,01}}$ (4,07)). Waktu esterifikasi tidak mempunyai pengaruh terhadap indeks setana dari biodiesel yang dihasilkan (F hitung (0,145) < $F_{tabel_{0,05}}$ (4,76)). Interaksi perlakuan waktu inkubasi dan waktu esterifikasi tidak memberikan pengaruh nyata pada indeks setana biodiesel (F hitung (0,145) < $F_{tabel_{0,05}}$ (2,22)).

Indeks setana pada bekatul tanpa inkubasi tidak berbeda nyata dengan bekatul dengan inkubasi tiga minggu, namun berbeda nyata dengan bekatul dengan inkubasi satu dan dua minggu. Hal ini dipengaruhi oleh nilai densitas pada biodiesel yang dihasilkan. Menurut Srivastava and Prasad (2001) estimasi indeks setana ditentukan oleh densitas produk cair. Pada bekatul tanpa inkubasi dan bekatul inkubasi tiga minggu memiliki rata-rata densitas yang tidak berbeda nyata yaitu 868,73 dan 856,34 kg/m³ sehingga rata-rata indeks setananya juga tidak berbeda nyata yaitu 44,72 dan 50,78. Demikian pula pada bekatul inkubasi satu dan dua minggu yang memiliki densitas 890,20 dan 885,57 kg/m³ memiliki indeks setana

yang tidak berbeda nyata pula yaitu 34,44 dan 36,17.

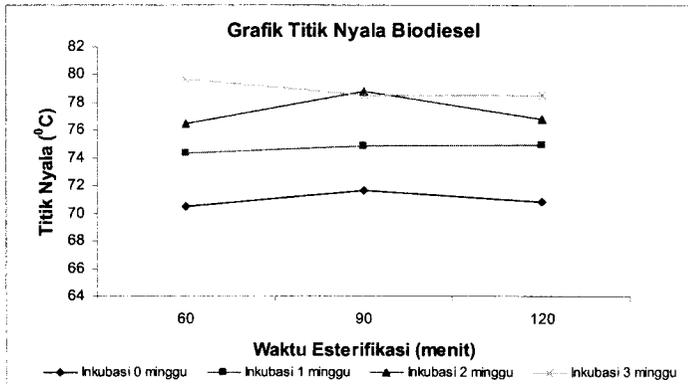
Indeks setana dapat digunakan sebagai pendekatan besarnya angka setana suatu bahan bakar (Song, 2002). Semakin cepat suatu bahan bakar mesin diesel terbakar setelah diinjeksikan ke dalam ruang bakar, semakin baik (tinggi) angka setana bahan bakar tersebut (Indartono, 2006).

Angka setana tinggi menunjukkan bahwa bahan bakar dapat menyala pada temperatur yang relatif rendah. Penggunaan bahan bakar yang memiliki angka setana tinggi dapat mencegah terjadinya detonasi atau *knocking* karena begitu bahan bakar diinjeksikan ke dalam silinder pembakaran, bahan bakar langsung terbakar dan tidak terakumulasi (Prihandana, dkk, 2007).

3. Titik Nyala

Titik nyala (*flash point*) adalah suhu pada saat bahan bakar mulai dapat menyala. Pada Gambar 13 terlihat bahwa titik nyala biodiesel tergantung pada bahan bakunya. Asam lemak bebas pada bahan baku secara tidak langsung akan mempengaruhi titik nyala biodiesel karena berkaitan dengan pembentukan FAME selama reaksi esterifikasi. Menurut Chow (2008), titik nyala minyak dan lemak dipengaruhi secara nyata oleh kandungan asam lemak bebasnya, kandungan gliserida tidak memberikan pengaruh yang berarti pada titik nyalanya. Panjangnya rantai karbon memiliki pengaruh

yang signifikan terhadap titik nyala (Chow,2008).
dibandingkan derajat ketidakjenuhannya



Gambar 13. Grafik Titik Nyala Biodiesel Kasar Bekatul.

Dari uji statistika menunjukkan bahwa waktu inkubasi berpengaruh nyata terhadap titik nyala biodiesel, sedangkan waktu esterifikasi tidak berpengaruh nyata. F hitung waktu inkubasi (79,524) > $F_{tabel_{0,05}}$ (4,07), dan F hitung waktu esterifikasi (2,294) > $F_{tabel_{0,05}}$ (4,76). Perlakuan waktu inkubasi dan waktu esterifikasi memberikan pengaruh nyata pada titik nyala biodiesel kasar bekatul (F hitung interaksi waktu inkubasi dan waktu esterifikasi (2,374) > $F_{tabel_{0,05}}$ (2,22)).

Selama proses inkubasi derajat ketidakjenuhan asam lemak bebas berkurang akibat aktivitas enzim lipoksigenase yang akan mengkatalisis oksidasi pada asam lemak tidak jenuh seperti asam linoleat dan linolenat (Malekian, et al, 2000). Selama proses penyimpanan komposisi asam lemak tidak jenuh akan teroksidasi menjadi hidroperoksida. Asam lemak jenuh pada bekatul (asam palmitat) relatif lebih stabil

sehingga konsentrasinya relatif tetap selama penyimpanan. Berkurangnya keberadaan asam lemak tak jenuh dan tetapnya keberadaan asam lemak jenuh selama proses inkubasi akan meningkatkan titik nyala biodiesel yang dihasilkan (Malekian, et al, 2000).

Komposisi asam lemak bekatul akan mempengaruhi titik nyala biodiesel yang dihasilkan. Tiga komposisi asam lemak yang dominan pada bekatul adalah asam palmitat (16,9 – 20,5 %), asam oleat (37,1 – 44,2 %) dan asam linoleat (34,1 – 40,1 %) (Nugroho, 2002). Selama proses inkubasi terdapat degradasi asam lemak tidak jenuh, sedangkan konsentrasi asam lemak jenuh relatif tetap sehingga titik nyala akan semakin meningkat seiring dengan lama waktu inkubasi. Standar Nasional Biodiesel menetapkan titik nyala minimal 100⁰C untuk mengeliminasi kontaminasi metanol akibat proses konversi

minyak nabati yang tidak sempurna (Prihandana, dkk, 2007). Rendahnya titik nyala pada biodiesel kasar bekatul tidak dapat mengindikasikan bahwa biodiesel kasar bekatul tidak dapat digunakan sebagai bahan bakar. Pertamina menetapkan standar petrosolar minimum 66°C agar dapat digunakan sebagai bahan bakar diesel (Syah, 2006). Hal ini berarti biodiesel kasar bekatul dapat digunakan sebagai bahan bakar diesel karena mempunyai titik nyala di atas 70°C . Biodiesel kasar bekatul dapat dimurnikan lagi untuk meningkatkan titik nyalanya.

4. Titik Kabut

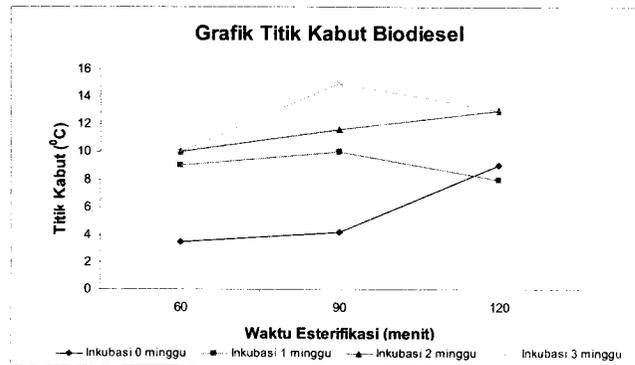
Titik kabut adalah temperatur pada saat bahan bakar mulai tampak "berawan" (*cloudy*). Hal ini timbul karena munculnya kristal-kristal di dalam bahan bakar (Indartono, 2005). Pada Gambar 14 terlihat bahwa titik kabut biodiesel kasar bekatul dengan inkubasi tiga minggu memiliki titik kabut yang lebih tinggi daripada bekatul tanpa inkubasi.

Uji statistika menunjukkan bahwa F_{hitung} waktu inkubasi ($15,966$) $> F_{tabel0,05}$ ($4,07$). Hal ini mengindikasikan bahwa waktu inkubasi bekatul memberikan pengaruh nyata pada titik kabut biodiesel. Interaksi perlakuan yaitu

waktu inkubasi dan waktu esterifikasi mempunyai pengaruh nyata terhadap titik kabut biodiesel (F_{hitung} interaksi ($2,536$) $> F_{tabel0,05}$ ($2,22$)).

Pada perlakuan bekatul tanpa inkubasi waktu esterifikasi 60 menit memiliki titik kabut terendah yaitu $3,5^{\circ}\text{C}$, nilai tersebut berbeda nyata dengan bekatul inkubasi tiga minggu waktu esterifikasi 90 menit yang mempunyai titik kabut tertinggi yaitu 15°C . Pada umumnya titik kabut biodiesel pada masing-masing perlakuan inkubasi mengalami kenaikan seiring dengan bertambahnya waktu esterifikasi, namun pada bekatul inkubasi satu dan dua minggu malah memiliki titik kabut yang lebih rendah pada waktu esterifikasi 120 menit. Kenaikan dan penurunan titik kabut selama proses esterifikasi tidak terlalu signifikan. Uji statistika menunjukkan bahwa F_{hitung} waktu esterifikasi ($4,547$) $< F_{tabel 0,05}$ ($4,76$), sehingga waktu interaksi tidak memberikan pengaruh nyata terhadap nilai titik kabut biodiesel.

Titik kabut dipengaruhi oleh derajat ketidakjenuhan. Semakin tinggi ketidakjenuhan, maka titik kabut semakin rendah. Titik kabut juga dipengaruhi oleh panjangnya rantai karbon, semakin panjang rantai karbon maka akan semakin tinggi titik



Gambar 14. Grafik Titik Kabut Biodiesel Kasar Bekatul.

Ketidakhajenan dipengaruhi oleh komposisi asam lemak pada bekatul. Semakin banyak ikatan rangkap pada asam lemak maka semakin tinggi ketidakhajenannya. Tiga komposisi asam lemak yang dominan pada bekatul adalah asam palmitat (16,9 – 20,5 %), asam oleat (37,1 – 44,2 %) dan asam linoleat (34,1 – 40,1 %) (Houston (1972) dalam Nugroho (2002)). Imahara, et al (2007) telah meneliti korelasi karakter titik kabut biodiesel dengan komposisi asam lemak bahan bakunya. Hasilnya menunjukkan bahwa metil ester yang mengandung fraksi mol 0,11 asam palmitat; 0,79 asam oleat dan 0,10 asam linoleat memiliki titik kabut 270 K, sedangkan metil ester yang mengandung fraksi mol 0,31 asam palmitat; 0,59 asam oleat dan 0,10 asam linoleat memiliki titik kabut 285 K. Pengaruh komposisi asam lemak jenuh pada bahan baku lebih signifikan daripada komposisi asam lemak tak jenuhnya (Imahara, et al, 2007).

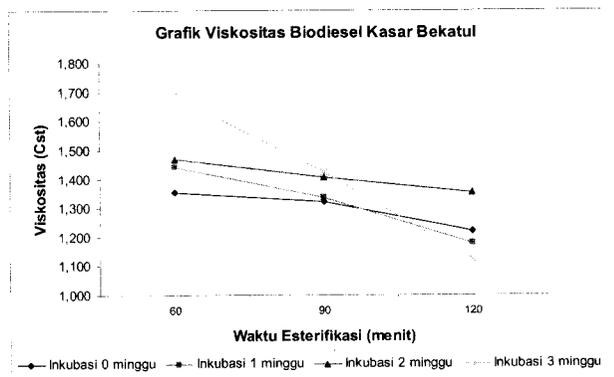
Asam lemak tidak jenuh merupakan asam lemak yang mudah teroksidasi. Pada bekatul selain enzim lipase, terdapat juga enzim lipoksigenase yang akan mengkatalisis oksidasi pada asam lemak tidak jenuh seperti asam linoleat dan linolenat (Malekian, et al, 2000). Hal ini menyebabkan selama proses penyimpanan komposisi asam lemak tidak jenuh akan mengalami degradasi. Sedangkan asam lemak jenuh tidak mengalami perubahan selama proses penyimpanan, karena asam lemak jenuh relatif lebih stabil daripada asam lemak tidak jenuh. Kondisi demikian yang menyebabkan adanya perbedaan titik kabut pada masing-masing perlakuan. Dari data yang diperoleh terlihat bahwa pada umumnya lamanya waktu inkubasi bekatul akan meningkatkan titik kabut biodiesel kasar bekatul yang dihasilkan (Tabel 2). Titik kabut biodiesel kasar bekatul pada semua perlakuan memenuhi standar SNI biodiesel yang menetapkan titik kabut maksimal 18⁰C (Titik

kabut biodiesel kasar bekatul berada pada kisaran 3,5 – 15⁰C).

5. Viskositas

Viskositas adalah tahanan yang dimiliki fluida yang dialirkan dalam pipa kapiler terhadap gaya gravitasi. Biasanya dinyatakan dalam waktu yang diperlukan untuk mengalir pada jarak tertentu (Prihandana, dkk, 2007). Pada Gambar 15 terlihat bahwa viskositas

biodiesel kasar bekatul mengalami penurunan seiring dengan meningkatnya waktu esterifikasi. Hal ini disebabkan pada saat waktu esterifikasi 60 menit belum semua asam lemak bebas terkonversi menjadi FAME. Pada biodiesel yang dihasilkan masih terdapat cukup banyak trigliserida, digliserida maupun trigliserida sehingga mempengaruhi viskositas biodiesel yang dihasilkan.



Gambar 15. Grafik Viskositas Biodiesel Kasar Bekatul.

Viskositas biodiesel kasar bekatul sangat rendah sehingga tidak dapat digunakan langsung sebagai bahan bakar. Rendahnya viskositas ini dipengaruhi oleh viskositas bahan baku minyak nabati yang digunakan. Minyak bekatul memiliki viskositas 35 Cst pada suhu 40⁰C (Valantina and Neelameagam, 2008). Reaksi pembentukan metil ester dapat menurunkan viskositas minyak nabati sehingga hanya tinggal 5 - 10 % (Peterson, 1986). Minyak bekatul memiliki viskositas yang relatif rendah

sehingga akan menghasilkan biodiesel yang rendah pula.

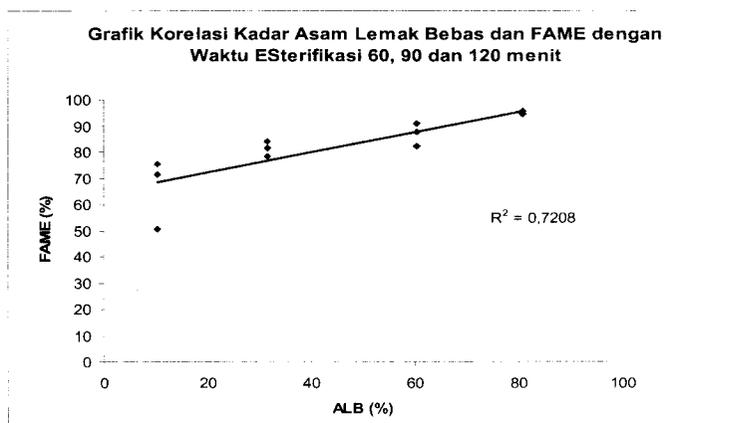
Standar Nasional Indonesia untuk biodiesel menetapkan viskositas kinematik biodiesel 2,3 – 6,0 Cst, sedangkan standar ASTM metil ester minyak nabati menetapkan viskositas standarnya 1,6 – 5,8 Cst (Ardiana, 2003). Standar minimum viskositas biodiesel agar diterima oleh Pertamina adalah 1,9 Cst.

Viskositas berpengaruh pada penyemprotan bahan bakar pada nozel. Bahan bakar dengan viskositas rendah tidak mampu disemprotkan oleh nozel. Bahan

bakar dengan viskositas rendah akan memproduksi spray yang terlalu halus dan tidak dapat masuk lebih jauh ke dalam silinder pembakaran sehingga terbentuk daerah *fuel rich zone* yang menyebabkan terbentuknya jelaga. Sedangkan viskositas yang tinggi akan menyumbat nozel dan menghambat penyalaan. Viskositas yang terlalu tinggi atau yang terlalu rendah pada biodiesel dapat diatasi dengan pencampuran biodiesel dengan solar (Sulastri, 2003).

6. Profil Fatty Acid Methyl Ester (FAME) dan Gliserida pada Biodiesel Kasar Bekatul

Profil FAME dan gliserida pada biodiesel kasar bekatul dilihat pada semua perlakuan dengan metode *thin layer chromatography*. Berdasarkan data yang diperoleh terlihat bahwa konversi bekatul menjadi FAME sangat dipengaruhi oleh jumlah asam lemak bebas bahan bakunya, semakin tinggi asam lemak bebasnya maka akan semakin tinggi persentase FAMEnya (Ozgul, 2002).



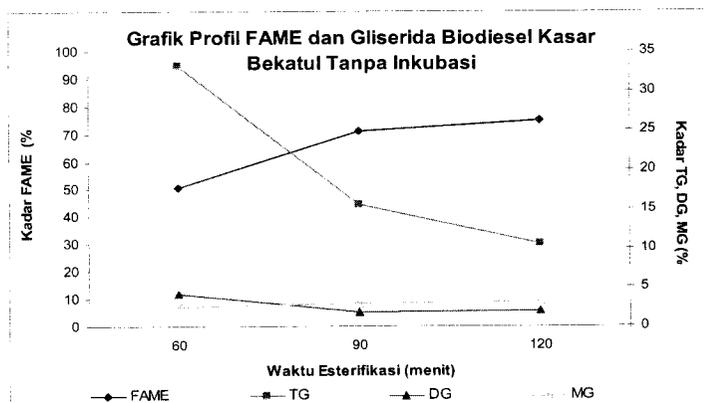
Gambar 16. Grafik Korelasi Kadar Asam Lemak Bebas dan FAME dengan Waktu Esterifikasi 60, 90 dan 120 menit.

Gambar 16 merupakan grafik korelasi kadar asam lemak bebas dan FAME dengan waktu esterifikasi 60, 90 dan 120 menit. Pada gambar tersebut terlihat bahwa konsentrasi FAME meningkat seiring dengan peningkatan konsentrasi asam lemak bebas pada bekatul. Hal ini ditunjukkan dengan koefisien determinasi (R^2) yang tinggi pada grafik yaitu

0,7208. Menurut Ozgul (2002) konversi FAME sangat dipengaruhi oleh jumlah asam lemak bebas bahan bakunya, semakin tinggi asam lemak bebasnya maka akan semakin tinggi persentase FAME yang diperoleh.

Gambar 17 merupakan gambar profil FAME dan gliserida pada bekatul tanpa inkubasi yang kemudian akan dijadikan

sebagai kontrol. Pada gambar tersebut bekatul menjadi FAME selama proses menunjukkan adanya kenaikan konversi



Gambar 17. Grafik Profil FAME dan Gliserida pada Biodiesel Kasar Bekatul Tanpa Inkubasi (Kontrol).

esterifikasi *in situ*. Pada menit ke 60 dan 90 gradien grafik FAME tampak cukup tajam yaitu dari 50,48 % menjadi 71,37 % dan setelah 90 menit kenaikan konversi yang terjadi sudah tidak signifikan, hanya mencapai 75,10 %.

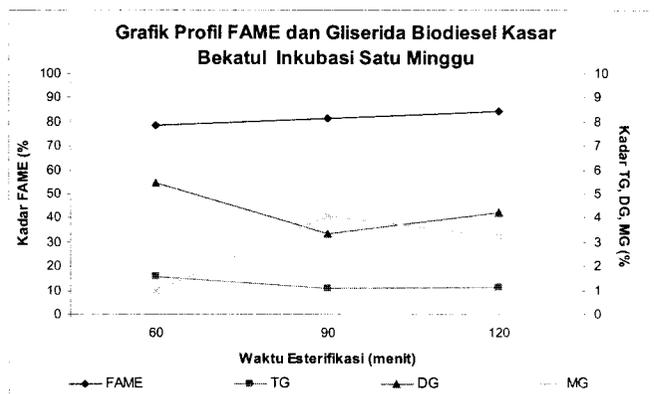
Pada bekatul tanpa inkubasi persentasi FAME yang diperoleh masih rendah karena bekatul tersebut hanya mengandung sejumlah kecil asam lemak bebas, sebagian besar minyak bekatul mengandung trigliserida sehingga konsentrasi trigliserida pada biodiesel kasar masih tinggi. Adanya penurunan trigliserida disebabkan adanya reaksi hidrolisis asam, katalis H_2SO_4 dalam sistem kemungkinan selain sebagai katalis dalam pembentukan ester juga mempunyai peran dalam menghidrolisis trigliserida menjadi asam lemak bebas (Martati, 1998).

Akan tetapi dari data yang ada tidak ditemukan sejumlah asam lemak bebas pada biodiesel kasar bekatul sehingga dapat dimungkinkan karena asam lemak bebas hasil hidrolisis langsung dikonversi menjadi FAME melalui reaksi esterifikasi dengan katalis H_2SO_4 .

Khairat (2003) telah meneliti reaksi hidrolisis minyak kluwak dengan katalis H_2SO_4 membutuhkan waktu selama 180 menit dengan suhu $130^{\circ}C$. Proses hidrolisis dengan penambahan katalis dan berlangsung pada tekanan sedang diperoleh tingkat hidrolisis hingga 95 % setelah 6 -10 jam sedangkan dengan tekanan tinggi hanya berlangsung 2-3 jam (Bilyk, et al, 1991). Hal ini mengindikasikan bahwa reaksi hidrolisis yang menyertai reaksi esterifikasi berjalan lambat karena suhu reaksi hanya $65^{\circ}C$.

Gambar 18 merupakan gambar profil FAME dan gliserida pada bekatul inkubasi satu minggu. Jika dibandingkan dengan kontrol terlihat bahwa konversi FAME yang

dipengaruhi lebih tinggi 78,19 % dengan waktu esterifikasi 60 menit, 81,41 % dengan waktu esterifikasi 90 menit, dan 84,16 % dengan waktu esterifikasi 120 menit.



Gambar 18. Grafik Profil FAME dan Gliserida pada Biodiesel Kasar Bekatul Inkubasi Satu Minggu.

Ju (2003) menyatakan bahwa kemungkinan besar asam lemak bebas tereaksi selama 60 menit pertama reaksi dan kenaikan konversi secara lambat disebabkan adanya trigliserida yang bereaksi lambat dengan metanol. Sayangnya pada penelitian ini tidak dilakukan perlakuan waktu esterifikasi *in situ* kurang dari 60 menit sehingga tidak dapat ditunjukkan kenaikan konversi FAME yang cukup signifikan. Pada biodiesel kasar berbahan baku bekatul inkubasi satu minggu masih terdapat trigliserida, digliserida dan monogliserida, namun persentasenya lebih rendah dibandingkan kontrol kecuali pada monogliserida. Trigliserida mengalami penurunan dari 1,56 % menjadi 1,08 % pada menit ke 60 dan 90, hal ini diikuti dengan

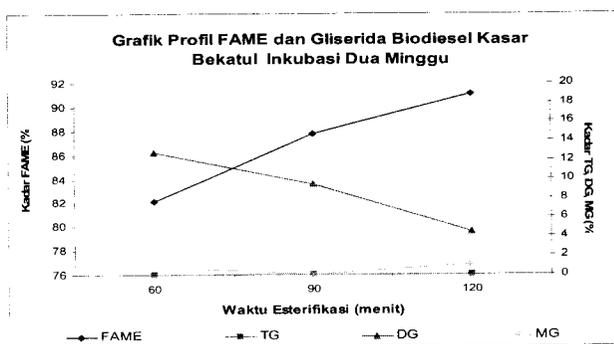
penurunan digliserida yaitu dari 5,43 % menjadi 3,32 %. Tetapi pada waktu reaksi esterifikasi 120 menit persentase trigliserida relatif tetap yaitu menjadi 1,13 %, demikian juga persentase digliserida menjadi 4,20 %.

Gambar 19 merupakan gambar profil FAME dan gliserida pada bekatul inkubasi dua minggu. Jika dibandingkan dengan kontrol dan bekatul dengan inkubasi satu minggu terlihat bahwa konversi FAME pada perlakuan ini lebih besar yaitu berkisar antara 82,13 % pada waktu reaksi 60 menit, 87,77 % pada waktu reaksi 90 menit dan mencapai 91,04 % pada waktu reaksi 120 menit. Gradien grafik FAME yang diperlihatkan hampir sama dengan gradient grafik FAME pada bekatul inkubasi satu minggu yaitu tidak terdapat peningkatan yang tajam. Jadi

kemungkinan besar asam lemak bebas tereaksi cepat selama 60 menit pertama. Persentase FAME pada bekatul inkubasi dua minggu lebih tinggi daripada bekatul dengan inkubasi satu minggu, karena jumlah asam lemak bebasnya lebih tinggi yaitu 60,45 % pada bekatul inkubasi dua minggu dan 31,65 % pada bekatul inkubasi satu minggu.

Fenomena trigliserida mulai tidak dijumpai pada perlakuan ini, karena trigliserida bekatul dengan inkubasi dua minggu cukup rendah yaitu 39,55 %. Trigliserida kemungkinan besar telah habis terkonversi menjadi digliserida karena hidrolisis, hal ini ditunjukkan dengan adanya digliserida yang cukup tinggi pada biodiesel kasar bekatul yaitu 12,78 % pada waktu

esterifikasi 60 menit, 9,51 % pada waktu esterifikasi 90 menit, 4,45 % pada waktu esterifikasi 120 menit. Konsentrasi digliserida mengalami penurunan selama reaksi esterifikasi *in situ*, namun hal ini tidak terjadi pada monogliserida yang mengalami penurunan dari 0,88 % pada waktu esterifikasi 60 menit menjadi 0 % pada waktu esterifikasi 90 menit dan terbentuk kembali pada waktu esterifikasi 120 menit sebesar 1,11 %. Hal ini kemungkinan karena pada waktu tersebut sebagian digliserida telah diubah menjadi monogliserida, hal ini terlihat pada waktu 120 menit konsentrasi digliserida mengalami penurunan dan konsentrasi monogliserida mengalami kenaikan.

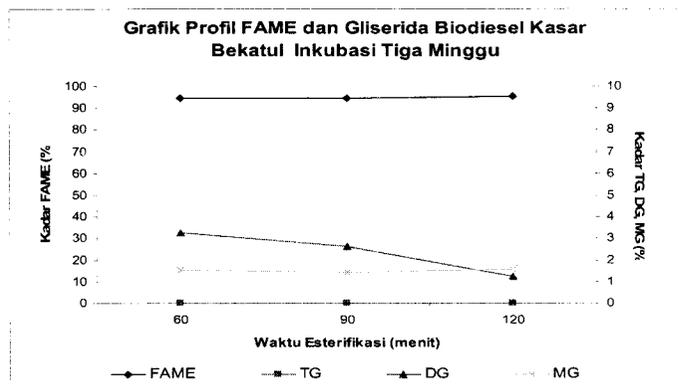


Gambar 19. Grafik Profil FAME dan Gliserida pada Biodiesel Kasar Bekatul Inkubasi Dua Minggu.

Gambar 20 merupakan gambar profil FAME dan gliserida pada bekatul inkubasi tiga minggu. Pada Gambar 20 dapat dilihat bahwa konversi FAME yang terjadi cukup tinggi yaitu antara 94,57 % pada waktu esterifikasi 60 menit, 94,59 % pada waktu

esterifikasi 90 menit, dan 95,79 % pada waktu esterifikasi 120 menit. Fenomena trigliserida tidak dijumpai pada perlakuan ini, karena trigliserida bekatul dengan inkubasi tiga minggu sangat rendah yaitu 19,26 % sehingga trigliserida kemungkinan besar

telah habis terhidrolisis menjadi digiserida, monogliserida dan asam lemak bebas.



Gambar 20. Grafik Profil FAME dan Gliserida pada Biodiesel Kasar Bekatul Inkubasi Tiga Minggu.

Namun pada biodiesel berbahan baku bekatul inkubasi tiga minggu tidak dijumpai adanya asam lemak bebas, karena asam lemak bebas hasil hidrolisis langsung dikonversi menjadi FAME melalui reaksi esterifikasi. Digiserida yang terdapat pada biodiesel kasar bekatul inkubasi tiga minggu tidak setinggi pada bekatul dengan inkubasi dua minggu yaitu sebesar 2,62 – 3,28 %, dan monogliserida sebesar 1,46 – 1,60 %. Konversi FAME pada bekatul inkubasi tiga minggu yang tinggi disebabkan karena kandungan asam lemak bebas bahan baku yang tinggi pula yaitu sebesar 80,74 %.

Uji statistika menunjukkan bahwa F_{hitung} waktu inkubasi (25,499) > $F_{tabel0,05}$ (4,07). Hal ini mengindikasikan bahwa waktu inkubasi bekatul memberikan pengaruh nyata pada kadar FAME yang dihasilkan. Tabel 2 merupakan Uji Beda Jarak Duncan waktu inkubasi untuk kadar FAME. menunjukkan

bahwa inkubasi bekatul memberikan pengaruh nyata pada setiap perlakuan. Kadar FAME berbeda nyata pada masing-masing perlakuan bekatul tanpa inkubasi, bekatul inkubasi satu minggu, bekatul inkubasi dua minggu dan bekatul inkubasi tiga minggu yaitu rerata kadar FAMEnya berturut-turut 65,65 %, 81,25 %, 86,98 % dan 94,98 %. Peningkatan kadar FAME dipengaruhi oleh kenaikan konsentrasi asam lemak bebas pada bekatul dengan variasi perlakuan inkubasi satu, dua dan tiga minggu.

Pada uji statistika terlihat bahwa F_{hitung} waktu esterifikasi (10,829) > $F_{tabel0,05}$ (4,76), sehingga waktu esterifikasi juga mempengaruhi kandungan FAME pada biodiesel yang dihasilkan.

Pada Tabel 3 terlihat bahwa rerata FAME pada waktu esterifikasi 60 menit berbeda nyata dengan waktu esterifikasi 90

Tabel 2. Uji Beda Jarak Nyata Duncan Waktu Inkubasi pada Kadar FAME Biodiesel Kasar Bekatul Pada Taraf 5 %

Waktu Inkubasi (minggu)	Rerata FAME (%)	BJND
0	65,65	a
1	81,25	b
2	86,98	bc
3	94,98	c

Pada uji statistika terlihat bahwa F_{hitung} waktu esterifikasi (10,829) > $F_{tabel0,05}$ (4,76), sehingga waktu esterifikasi juga mempengaruhi kandungan FAME pada biodiesel yang dihasilkan.

Pada Tabel 3 terlihat bahwa rerata FAME pada waktu esterifikasi 60 menit berbeda nyata dengan waktu esterifikasi 90 menit yaitu 76,34 % dan 83,79 %, sedangkan

rerata FAME pada waktu esterifikasi 90 menit tidak berbeda nyata dengan FAME dengan waktu reaksi 120 menit yaitu 83,79 % dan 86,52 %. Hal ini mengindikasikan bahwa konversi FAME mengalami peningkatan yang signifikan pada reaksi menit ke 60 dan 90, setelah 90 menit konversi FAME sudah tidak mengalami peningkatan yang signifikan.

Tabel 3. Uji Beda Jarak Nyata Duncan waktu esterifikasi pada Kadar FAME biodiesel kasar bekatul pada taraf 5 %

Waktu esterifikasi (menit)	Rerata FAME (%)	BJND
60	76,34	a
90	83,79	b
120	86,52	b

Pada uji statistika terlihat bahwa interaksi perlakuan yaitu waktu inkubasi dan waktu esterifikasi mempunyai pengaruh nyata

terhadap kandungan FAMEnya (F_{hitung} interaksi (2,687) > $F_{tabel0,05}$ (2,22)).

Tabel 4. Uji Beda Jarak Nyata Duncan Interaksi Waktu Esterifikasi Dan Waktu Inkubasi pada Kadar FAME Biodiesel Kasar Bekatul pada Taraf 5 %

Waktu Inkubasi (minggu)	Waktu Esterifikasi (menit)	Rerata FAME (%)	BJND
0	60	50,48	a
	90	71,37	b
	120	75,10	bc
1	60	78,19	bc
	90	81,41	bc

		120	84,16	c
		60	82,13	bc
2		90	87,77	c
		120	91,04	c
		60	94,57	c
3		90	94,59	c
		120	95,79	c

Uji Beda Jarak Nyata Duncan Tabel 4 menunjukkan bahwa pada perlakuan bekatul tanpa inkubasi memiliki kandungan FAME yang berbeda nyata pada waktu esterifikasi 60 dan 90 menit, dan terdapat perbedaan yang tidak signifikan antara waktu reaksi esterifikasi 90 dan 120 menit. Pada perlakuan bekatul dengan inkubasi satu minggu tidak terdapat beda nyata antara waktu esterifikasi 60 dan 90 menit, namun terdapat perbedaan yang tidak signifikan antara waktu reaksi 90 dan 120 menit. Pada perlakuan bekatul dengan waktu inkubasi dua minggu terdapat perbedaan antara waktu esterifikasi 60 dan 90 menit, namun kadar FAME tidak berbeda nyata pada waktu esterifikasi 90 dan 120 menit. Pada perlakuan bekatul dengan waktu

inkubasi tiga minggu kadar FAME yang dihasilkan tidak mengalami perubahan yang signifikan selama waktu reaksi 60 – 120 menit.

Waktu inkubasi dan waktu esterifikasi juga mempunyai pengaruh yang nyata pada kandungan trigliserida biodiesel, seperti yang ditunjukkan pada Tabel 12,13 dan 14 (F_{hitung} waktu inkubasi (38,057) > $F_{tabel0,05}(4,07)$; F_{hitung} waktu esterifikasi (8,794) > $F_{tabel0,05}(4,76)$; F_{hitung} interaksi antara waktu esterifikasi dan waktu inkubasi (7,232) > $F_{tabel0,05}(2,22)$).

Pada Tabel 5 terlihat bahwa terdapat beda nyata kandungan trigliserida hanya pada bekatul tanpa inkubasi dengan bekatul inkubasi dua dan tiga minggu.

Tabel 5. Uji Beda Jarak Nyata Duncan Waktu Inkubasi pada Kandungan Trigliserida Biodiesel Kasar Bekatul pada Taraf 5 %

Waktu Inkubasi (minggu)	Rerata TG (%)	BJND
0	19,65	b
1	1,25	ab
2	0,00	a
3	0,00	a

Pada Tabel 13 terlihat bahwa waktu esterifikasi 60 menit dan 120 menit memiliki rerata kandungan trigliserida yang berbeda

nyata. Semakin lama waktu reaksi maka akan semakin menurun kandungan trigliserida biodiesel yang dihasilkan.

Tabel 6. Uji Beda Jarak Nyata Duncan Waktu Esterifikasi pada Kandungan Trigliserida Biodiesel Kasar Bekatul pada Taraf 5 %

Waktu esterifikasi (menit)	Rerata TG (%)	BJND
60	8,67	b
90	4,08	ab
120	2,93	a

Tabel 7 merupakan Uji Beda Jarak Nyata Duncan interaksi waktu inkubasi dan waktu esterifikasi pada kandungan trigliseridanya, pada tabel tersebut terlihat bahwa pada bekatul dengan inkubasi satu sampai tiga

minggu memiliki kandungan trigliserida yang tidak berbeda nyata, namun kandungan trigliserida pada bekatul tanpa inkubasi berbeda nyata dengan bekatul yang diinkubasi satu sampai tiga minggu.

Tabel 7. Uji Beda Jarak Nyata Duncan Interaksi Waktu Inkubasi dan Waktu Esterifikasi pada Kandungan Trigliserida Biodiesel Kasar Bekatul pada Taraf 5 %

Waktu Inkubasi (minggu)	Waktu Esterifikasi (menit)	Rerata TG (%)	BJND
0	60	33,12	c
	90	15,23	b
	120	10,61	b
1	60	1,56	a
	90	1,08	a
	120	1,13	a
2	60	0,00	a
	90	0,00	a
	120	0,00	a
3	60	0,00	a
	90	0,00	a
	120	0,00	a

Kandungan digliserida yang terdapat pada biodiesel kasar bekatul secara nyata dipengaruhi oleh waktu inkubasi seperti yang ditunjukkan pada uji statistika (F_{hitung} waktu inkubasi (16,616) > $F_{tabel0,05}$ (4,07)). Waktu esterifikasi juga berpengaruh pada kandungan digliserida biodiesel kasar bekatul (F_{hitung} waktu esterifikasi (6,521) > $F_{tabel0,05}$ (4,76)). Namun interaksi antara perlakuan

inkubasi dan waktu esterifikasi tidak mempunyai pengaruh nyata pada taraf 0,05 (F_{hitung} interaksi (1,800) < $F_{tabel0,05}$ (2,22)).

Pada Tabel 8 terlihat bahwa waktu inkubasi bekatul memberikan pengaruh nyata pada kandungan digliserida yang dihasilkan. Terlihat pada tabel tersebut bahwa kandungan digliserida pada bekatul inkubasi dua minggu memiliki kandungan digliserida

yang berbeda nyata dengan bekatul tanpa minggu. inkubasi, bekatul inkubasi satu dan tiga

Tabel 8. Uji Beda Jarak Nyata Duncan Waktu Inkubasi pada Kandungan Digliserida Biodiesel Kasar Bekatul pada Taraf 5 %

Waktu Inkubasi (minggu)	Rerata DG (%)	BJND
0	2,63	a
1	4,32	a
2	8,91	b
3	2,38	a

Pada Tabel 9 terlihat bahwa waktu esterifikasi memberikan pengaruh nyata pada kandungan digliserida biodiesel. Rerata persentase digliserida memiliki nilai yang berbeda nyata pada waktu esterifikasi 60 dan 120 menit, namun pada waktu esterifikasi 90 menit tidak terdapat perbedaan yang terlalu signifikan.

Tabel 9. Uji Beda Jarak Nyata Duncan Waktu Esterifikasi pada Kandungan Digliserida Biodiesel Kasar Bekatul pada Taraf 5 %

Waktu esterifikasi (menit)	Rerata DG (%)	BJND
60	6,39	b
90	4,32	ab
120	2,96	a

Pada kandungan monogliserida biodiesel kasar bekatul, ternyata waktu inkubasi dan waktu esterifikasi tidak mempunyai pengaruh yang signifikan pada kandungan monogliserida biodiesel kasar bekatul, demikian pula interaksi keduanya juga tidak berpengaruh nyata terhadap kandungan monogliserida yang dihasilkan. Hal ini ditunjukkan oleh uji statistika yang menunjukkan bahwa F_{hitung} waktu inkubasi (1,913) < $F_{tabel0,05}(4,07)$; F_{hitung} waktu esterifikasi (1,418) < $F_{tabel0,05}(4,76)$ dan

interaksi antara perlakuan inkubasi dan waktu esterifikasi (F_{hitung} interaksi (0,796) < $F_{tabel0,05}(2,22)$).

Pemilihan Perlakuan Terbaik

Pemilihan perlakuan terbaik menggunakan metode De Gruno (1997). Berdasarkan perhitungan dapat diketahui bahwa perlakuan terbaik pada produksi biodiesel kasar bekatul dengan metode esterifikasi *in situ* adalah bekatul inkubasi tiga minggu dan waktu esterifikasi 60 menit dengan karakter seperti pada Tabel 10.

Tabel 10. Karakter Biodiesel Kasar Bekatul Perlakuan Terbaik

No	Parameter	Biodiesel Kasar Bekatul
1	FAME	94,57 %
2	Viskositas kinematik	1,69 Cst
3	Densitas	852,45 kg/m ³
4	Titik Nyala	79,67 °C (175,406 °F)
5	Indeks Setana	53
6	Titik Kabut	10 ⁰ C (50 ⁰ F)

KESIMPULAN DAN SARAN

Kesimpulan

Biodiesel kasar bekatul dapat diproduksi dengan menggunakan reaksi esterifikasi *in situ* sehingga dapat memperpendek proses konversi bekatul menjadi FAME karena proses ekstraksi minyak dapat dihilangkan. Waktu inkubasi bekatul pada suhu 33°C akan meningkatkan konsentrasi asam lemak bebasnya sehingga akan mempengaruhi tingkat konversi bekatul menjadi FAME, bekatul dengan inkubasi tiga minggu memiliki kandungan asam lemak bebas tertinggi yaitu 80,74 %. Semakin tinggi kandungan asam lemak bekatul maka akan semakin tinggi pula konversi FAME yang diperoleh dari esterifikasi *in situ*.

Lama reaksi esterifikasi mempengaruhi konversi bekatul menjadi FAME. Waktu reaksi esterifikasi selama 120 menit akan memberikan konversi FAME yang lebih tinggi daripada waktu reaksi esterifikasi selama 60 dan 90 menit.

Perlakuan terbaik terdapat pada bekatul inkubasi tiga minggu dan waktu esterifikasi

60 menit. dengan karakteristik sebagai berikut : kandungan FAME 94,57 %, viskositas kinematik 1,69 Cst, densitas 852,45 kg/m³, titik nyala 79,67 °C, indeks setana 53, dan titik kabut 10⁰C.

Saran

Pada saat penentuan suhu dan pH optimum enzim lipase bekatul diperlukan penghentian reaksi enzimatik sehingga aktivitas enzim yang diperoleh lebih akurat. Purifikasi biodiesel kasar bekatul perlu dilakukan sehingga biodiesel yang dihasilkan dapat memenuhi standar SNI. Pemisahan heksana dan biodiesel kasar sebaiknya menggunakan *rotary evaporator* sehingga dapat meminimalkan residu heksana pada biodiesel. Selain itu perlu dilakukan optimasi produksi biodiesel bekatul untuk mendapatkan hasil konversi FAME yang optimal. Bekatul yang digunakan untuk produksi dipilih yang berasal dari varietas padi yang mempunyai rendemen minyak yang tinggi.

Perlu dilakukan teknologi recovery metanol pada proses esterifikasi *in situ*

sehingga metanol tidak terbuang sia-sia. Metode esterifikasi *in situ* dapat dikembangkan pada bahan baku lain yang mempunyai kandungan asam lemak bebas tinggi dan rendemen minyak yang tinggi, seperti destilat minyak sawit, biji nyamplung dan lain-lain.

DAFTAR PUSTAKA

- Bligh, E.G. and Dyer, W.J. 1959. A Rapid method of total lipid extraction and purification. *Canadian Journal of Biochemistry & Physiology*. 37 : 911-917.
- Carrapiso, Ana I. and García, Carmen. 2000. *Development in lipid analysis: Some new extraction techniques and in situ transesterification*. *J. Lipid*. 35 (11) : 1167-1177.
- Cheruvansky, R. 2003. *What is Rice Bran ?*. <http://www.moormans.com/equine/TechBulletins/whatisricebran.htm>. Tanggal akses 11 Mei 2004.
- Chow, Ching Kuang. 2008. *Fatty Acid in Food and Their Health Implications*. Taylor and Francis Group CSC Press. USA.
- Fukuda, H.; Kondo, A., and Noda. H. 2001. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. *J. Biosci. Bioeng.* : 405-416.
- Goffman, F.D. ; Pinson, S., and Bergman. C. 2003. Genetic diversity for lipid content and fatty acid profile in rice bran. *J. Am. Oil Chem. Soc* : 485-490.
- Hambali, E.; Muzladifah, S.; Tambunan, H.; A., Pattiwiri, A.,W., dan Hendroko, R.. 2007. *Teknologi Bioenergi*. Agromedia. Jakarta.
- Prihandana, R.; Hendroko, R., and Nuramin, M.. 2007. *Menghasilkan Biodiesel Murah*. Agromedia. Jakarta.
- Indartono, Y.S . 2006. *Mengenal Biodiesel : Karakteristik, Produksi, hingga Performansi Mesin* (3). <http://www.beritaipetekonline.com>. Tanggal akses : 27 Agustus 2008.
- Ju, Yi Hsu and Shaik Ramjan Val. 2005. *Rice Bran Oil As Potensial Resource For Biodiesel : A Review*. *J. Scientific and Industrial Research*. p. 64.
- Ketaren, S. 2008. *Minyak dan Lemak Pangan*. UI Press. Jakarta.
- Khairat, Syamsu Herman. 2004. *Kinetika Reaksi Hidrolisis Minyak Sawit Dengan Katalisator Asam Klorida*. *Jurnal Natur Indonesia* 6(2): 118-121.
- Lehninger, A.L. 1994. *Biochemistry*. New York : Worth Publisher Inc.
- Luh, S.B. 1991. *Rice Utilization*. 2nd ed. Van Nostrand. New York
- Malekian, F.; Rao, R.M.; Prinyawiwatkul W.; Marshall, W.E.; Windhauser, M., and Ahmedna, M. 2000. Lipase and Lipoxxygenase Activity, Functionality, and Nutrient Losses in Rice Bran During Storage. *LSU Ag Center, Research and Extension Buletin* (870): 1-68.
- Ozgul, S.Y. and Turkay, Selma. 2003. *FA Monoalkylesters From Rice Bran Oil By In Situ Esterification*. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 80 (1): 81-84.
- Petterson, C.L. 1986. *Vegetable Oil As Diesel Fuel : Status And Research Properties*. *Transaction of the ASAE* 29 (5) : September-October 1413-1422.
- Prabowo, A.A. 2003. *Bekatul Sumber Bahan Pangan Alternatif dan Pemanfaatannya*. Puslit Kopi dan Kakao. Jember.

- Priyanto, Unggul. 2007. *Menghasilkan biodiesel jarak pagar berkualitas*. Agromedia Pustaka. Jakarta
- Saunders, R.M. 1985. *Rice bran: Composition And Potential Food Sources*. *Food Review International*. 1(3):465-495.
- Srivastava, A., and R. Prasad. 2001. *Rheological Behavior Of Fatty Acid Methyl Esters*. *Indian J. Chem. Technol.* 8: 473-481.
- Syah, Andi. 2006. *Biodiesel Jarak Pagar : Bahan Bakar Alternatif yang Ramah Lingkungan*. Agromedia Pustaka. Jakarta.
- Winarno, FG. 1986. *Enzim Pangan*. Gramedia. Jakarta.
-