



Terakreditasi: SK No.: 60/E/KPT/2017

Website : <http://ejournal.undip.ac.id/index.php/reaktor/>

Reaktor, Vol. 17 No. 3, September Tahun 2017, Hal. 166-176

## Ekstraksi Asam Lemak Bebas dari Minyak Dedak Padi Menggunakan Etanol-Air dalam Tangki Pengaduk

I Dewa Gede Arsa Putrawan<sup>1,\*</sup>, Rizkyanto Nugroho<sup>2</sup>, dan Reza Anggara<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Kelompok Keahlian Perancangan dan Pengembangan Produk Teknik Kimia,  
Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Bandung

Jl. Ganesha 10, Bandung 40132, Telp./Fax. (022)2500989/(022)2501438

<sup>2</sup>Program Studi Sarjana Teknik Kimia,

Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Bandung

Jl. Ganesha 10, Bandung 40132, Telp./Fax. (022)2500989/(022)2501438

\*Penulis korespondensi : idewa@che.itb.ac.id

### Abstract

**EXTRACTION OF FREE FATTY ACID FROM RICE BRAN OIL USING ETHANOL-WATER IN A STIRRED TANK.** *This research was aimed to study the extraction of free fatty acid (FFA) from rice bran oil (RBO) in a stirred tank. Fatty acid mixtures derived from RBO were used as FFAs and aqueous ethanol as solvent. First, the distribution coefficients of FFAs were measured through equilibrium experiments. The experiments were carried at 25°C with ethanol concentration in the solvent and FFA concentration in RBO in the ranges of 85-95%-w and 10-30%-w, respectively. In general, the distribution coefficient of FFA was linearly dependent on ethanol concentration. A constant distribution coefficient of 0.9 for FFA RBO, however, is a fairly acceptable assumption with a deviation range of 20-30%. In addition, FFA mixtures in RBO could be represented by a pseudo-component. Extraction experiments were proposed to measure the mass transfer coefficient of FFA, with experimental variations including solvent to feed ratio, ethanol concentration in the solvent, stirring rate, and FFA concentration in RBO. The mass transfer coefficient was in the range of  $(0.5-1.9)10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ . Increasing solvent to feed ratio, ethanol concentration in the solvent, stirring rate, or FFA concentration in RBO increased mass transfer coefficient. The mass transfer coefficient data could be correlated well using the dimensionless equation of Skelland-Xien.*

**Keywords:** *free fatty acid; extraction; rice bran oil; stirred tank*

### Abstract

Penelitian ini diarahkan untuk mengkaji ekstraksi asam lemak bebas (ALB) dari minyak dedak padi (MDP) dalam sebuah tangki pengaduk. Campuran asam lemak yang diturunkan dari MDP (ALB MDP) digunakan sebagai ALB dan etanol-air sebagai pelarut. Pertama, koefisien distribusi ALB diukur melalui percobaan kesetimbangan. Percobaan dilakukan pada temperatur 25°C dengan konsentrasi etanol dalam pelarut dan konsentrasi ALB dalam MDP masing-masing pada rentang 85-95%-berat dan 10-30%-berat. Secara umum, koefisien distribusi ALB terhubungkan secara linier dengan konsentrasi etanol. Walaupun demikian, koefisien distribusi ALB MDP tetap sebesar 0,9 merupakan asumsi yang cukup dapat diterima dengan rentang galat 20-30%. Tambahan pula, ALB MDP dapat digambarkan sebagai komponen semu. Percobaan ekstraksi diarahkan untuk mengukur koefisien perpindahan massa ALB, dengan variasi percobaan meliputi rasio pelarut terhadap umpan, konsentrasi etanol dalam pelarut, laju putaran pengaduk, dan konsentrasi ALB dalam MDP. Koefisien perpindahan massa yang diperoleh berada pada rentang  $(0,5-1,9)10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ . Kenaikan rasio pelarut

*terhadap umpan, konsentrasi etanol dalam pelarut, laju putaran pengaduk, atau konsentrasi ALB dalam MDP meningkatkan koefisien perpindahan ALB. Data koefisien perpindahan massa dapat dikorelasikan dengan baik menggunakan persamaan tak berdimensi dari Skelland-Xien.*

**Kata kunci:** asam lemak bebas; ekstraksi; minyak dedak padi; tangki pengaduk

**How to Cite This Article:** Putrawan, I.D.G.A., Nugroho, R., dan Anggara, R., (2017), Ekstraksi Asam Lemak Bebas dari Minyak Dedak Padi Menggunakan Etanol-Air dalam Tangki Pengaduk, Reaktor, 17(3), 166-176, <http://dx.doi.org/10.14710/reaktor.17.3.166-176>.

## PENDAHULUAN

Dedak padi merupakan hasil samping penggilingan gabah. Proses penggilingan gabah umumnya berlangsung dalam dua tahap. Pada tahap pertama, kulit luar dipisahkan dari biji padi menghasilkan beras coklat dan sekam. Beras coklat selanjutnya digiling pada tahap kedua menjadi beras putih dan dedak padi. Beras, sekam, dan dedak masing-masing menyumbang kira-kira 70%, 20% dan 10% berat gabah kering. Dedak padi mengandung 15~18% lemak/minyak (Luh, 1980; Shahidi, 2005). Kadar asam lemak tak jenuh dalam minyak dedak padi (MDP) sangat tinggi, mencapai 80%, dengan komponen utama berupa asam oleat dan linoleat. Dedak padi juga mengandung berbagai vitamin dan antioksidan seperti tokoferol, tokotrienol dan orizanol. MDP mampu menurunkan kadar kolesterol berbahaya (*LDL*) tanpa menurunkan kadar kolesterol yang baik (*HDL*), bahkan diketahui berfungsi sebagai antikanker (Schaffer dkk., 2005; Sugano dkk., 1999; Sugano dan Tsuji, 1997; Theriault dkk., 1999). Efek ini terjadi karena peran  $\gamma$ -orizanol dan tokotrienol. MDP dikenal sebagai minyak pangan sehat dan banyak digunakan dalam industri makanan dan kosmetik.

Proses produksi MDP terdiri dari dua tahap, ekstraksi dedak padi dengan pelarut mudah menguap menghasilkan minyak mentah dan pemurnian minyak mentah. Seperti minyak pangan lainnya, pengotor-pengotor yang harus disingkirkan meliputi senyawa getah/lilin, asam lemak bebas (ALB), warna dan bau. MDP memiliki keunikan dalam kadar ALB. Karena aktivitas enzim lipase dalam dedak padi, kadar ALB minyak hasil ekstraksi relatif lebih tinggi dibandingkan minyak nabati lainnya. Kadar ALB mencapai 10~40%, tergantung pada umur penyimpanan dedak padi.

Metode konvensional penyingkiran ALB dari minyak nabati meliputi *kimia*, *fisika* dan *misel* (Bhosle dan Subramanian, 2005). Metode kimia mengakibatkan kehilangan sejumlah besar minyak netral dan komponen minor berharga. Kehilangan minyak netral mencapai 2~3 kali kadar ALB (Chumsantea dkk., 2012). Tambahan pula, metode ini menimbulkan masalah lingkungan jika sabun hasil reaksi tidak dimanfaatkan. Metode fisika, berupa distilasi pada temperatur 240-250°C, menyebabkan kerusakan nutrisi dan menuntut perlakuan awal yang ketat. Jika perlakuan awal menyisakan pengotor yang tidak dikehendaki, metode ini menghasilkan warna gelap yang sulit disingkirkan. Metode misel merupakan metode kimia yang diterapkan terhadap ekstrak, sebelum pelarut disingkirkan. Oleh karena itu, metode

ini menuntut fasilitas tertutup dengan tingkat keamanan yang tinggi. Dalam praktek, ketiga metode konvensional tidak dapat diterapkan untuk minyak nabati dengan kadar ALB melebihi 10%. Alternatif yang masih dalam tahap pengembangan meliputi metode biologis (Cho dkk., 1990; Haar dkk., 2016; Wang dkk., 2016), re-esterifikasi (De dan Bhattacharyya, 1999), membran (Azmi dkk., 2015; Firman dkk., 2013; Kale dkk., 1999), ekstraksi fluida superkritik (Artz dkk., 2006; Brunetti dkk., 1989; Chen dkk., 2008; Vázquez dkk., 2009), dan ekstraksi cair-cair. Ekstraksi cair-cair memiliki peluang yang besar karena beroperasi pada kondisi ruangan dan menggunakan pelarut terbarukan. Metode ini memanfaatkan perbedaan kemudahan melarut antara ALB dan minyak netral. Ada dua masalah dasar dalam ekstraksi cair-cair, yakni kesetimbangan dan perpindahan massa.

Sejumlah peneliti telah mengkaji kesetimbangan cair-cair sistem pelarut-ALB-minyak nabati termasuk MDP. Apelblat dkk. (1996) mengkaji minyak kedelai menggunakan N-methylformamide, formamide, dimethylsulfoxide, 1,2-butanediol, dan 2-butene-1,4-diol. Chiyoda dkk. (2010) juga mengkaji minyak kedelai tetapi menggunakan etanol. Batista dkk. (1999) mengkaji minyak kanola menggunakan metanol, etanol, propanol dan isopropanol. Cuevas dkk. (2009) mengkaji minyak jagung dengan asam oleat sebagai ALB. Silviana (2001) dan Gonçalves dan Meirelles (2004) mengkaji minyak sawit, masing-masing dengan metanol dan etanol sebagai pelarut. Kesetimbangan MDP-ALB-etanol-air telah dikaji oleh Rodrigues dkk. (2003, 2004, 2006). Data dari peneliti-peneliti tersebut diperoleh menggunakan ALB murni: asam palmitat, asam oleat, asam stearat atau asam linoleat. Di lain pihak, ALB dalam minyak nabati berupa campuran. Campuran ALB telah dicoba untuk minyak kacang tanah (Shah dan Venkatesan, 1989), tetapi kajian yang dilakukan sebatas pemisahan fasa. Oliveira dkk. (2012) mengkaji ALB dalam MDP hasil deguming tetapi terbatas pada kadar ALB rendah (4%). Agar dapat mewakili kondisi dalam praktik, data kesetimbangan menggunakan ALB campuran dengan konsentrasi yang lebih lebar perlu dikaji. Tambahan pula, ketersediaan data dengan menggunakan ALB campuran dapat dijadikan dasar untuk meyakinkan apakah data dengan ALB murni (menggarap ALB campuran sebagai komponen semu) dapat diterapkan.

Berbeda dengan kajian kesetimbangan, kajian operasi ekstraksi ALB dari minyak nabati masih terbatas. Pina dan Meirelles (2000) mengkaji ekstraksi

asam oleat dari minyak jagung dan berhasil mengukur koefisien perpindahan massa volumetrik sisi rafinat. Rodrigues dkk. (2014) mengukur koefisien perpindahan massa volumetrik ALB di sisi rafinat untuk MDP. Gonçalves dkk. (2016) mengkaji kinerja ekstraksi asam oleat dari minyak sawit. Ketiga kajian tersebut dilakukan dengan kolom piring berputar (*rotated disc column*). Kajian ekstraksi ALB dari MDP dalam tangki pengaduk belum ditemukan.

Salah satu masalah penting dalam perpindahan massa adalah ketersediaan korelasi koefisien perpindahan. Ghotli dkk. (2015) telah mengulas berbagai korelasi koefisien perpindahan massa sistem cair-cair dalam tangki pengaduk. Sistem-sistem yang dijadikan dasar pengembangan korelasi sebagian besar turunan minyak bumi. Tambahan pula, sebagian besar korelasi dikembangkan untuk koefisien perpindahan massa di sisi ekstrak (fasa kontinyu).

Penelitian ini diarahkan untuk mengukur dan mengkorelasikan koefisien distribusi dan koefisien perpindahan massa dalam sistem MDP-ALB-etanol-air. Koefisien distribusi merupakan bagian data kesetimbangan yang sangat terkait dengan perpindahan massa. Tangki pengaduk dipilih sebagai ekstraktor mempertimbangkan kesederhanaan konstruksi. Pada tahap pertama, serangkaian percobaan dilakukan untuk mengukur koefisien distribusi ALB menggunakan ALB campuran yang diturunkan dari MDP (ALB MDP). Gabungan data yang diperoleh melalui percobaan dan studi literatur kemudian diringkaskan dalam bentuk korelasi empiris. Pada tahap kedua, serangkaian percobaan ekstraksi dalam tangki pengaduk dilakukan untuk mengukur koefisien perpindahan ALB. Data yang diperoleh kemudian dikorelasikan dalam bentuk persamaan tak berdimensi.

## METODE PENELITIAN

### Bahan

Bahan percobaan terdiri dari etanol, MDP dan ALB. Etanol berupa etanol pro analisis (> 99,9%). MDP diperoleh dari pasar. ALB murni berupa asam oleat (> 90%). ALB MDP diperoleh melalui penyabunan MDP.

### Percobaan

Penyabunan MDP dilakukan melalui distilasi refluks. Campuran refluks terdiri dari 1000 g MDP, 500 mL etanol, 500 mL air demin dan KOH. Jumlah KOH yang digunakan didasarkan pada angka penyabunan dan eksese 10%. Hasil refluks kemudian diasamkan, dicuci, dan didistilasi vakum untuk memperoleh ALB MDP.

Kesetimbangan cair-cair diukur dengan sebuah sel kesetimbangan tertutup. Campuran MDP-ALB dan etanol-air dengan perbandingan tertentu dicampur dan diaduk dalam sel kesetimbangan. Sel kesetimbangan kemudian direndam dalam bak air sambil digoyang selama 24 jam. Temperatur dikendalikan pada 25°C dengan sebuah pengendali temperatur yang dilengkapi pemanas dan pendingin. Konsentrasi ALB pada kondisi

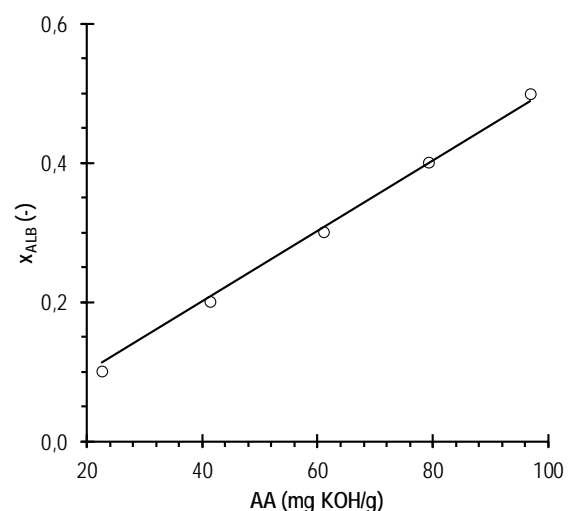
kesetimbangan, baik dalam rafinat (fasa minyak) dan ekstrak (fasa etanol) diperoleh melalui pengukuran angka asam. Koefisien distribusi didefinisikan sebagai perbandingan konsentrasi solut dalam ekstrak terhadap rafinat (Kasmiyatun dan Jos, 2008; Richardson dkk., 2002), dalam hal ini:

$$m = (x_{ALB,E}/x_{ALB,R})_{setimbang} \quad (1)$$

Fraksi berat ALB diperoleh dari angka asam:

$$x_{ALB} = (AA \cdot BM_{ALB}) / (1000 \cdot BM_{KOH}) \quad (2)$$

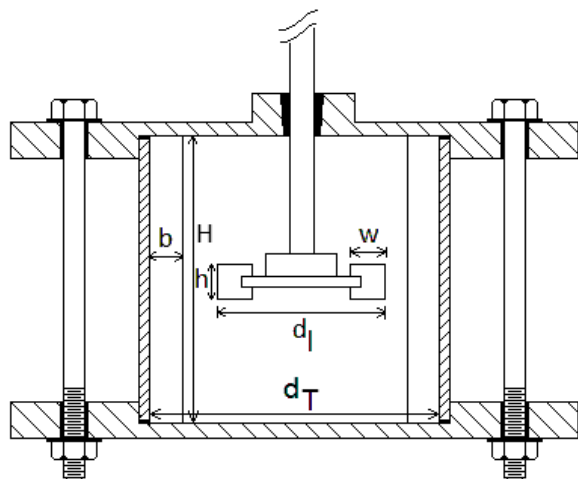
ALB MDP yang diperoleh diketahui memiliki angka asam sangat tinggi, 198 mg KOH/g, dengan angka penyabunan yang tidak berbeda dengan angka asam. Hal ini menunjukkan bahwa penyabunan berlangsung sempurna (produk  $\approx 100\%$ ALB) dan persamaan (2) menghasilkan berat molekul 283 g/mol. Gambar 1 menyajikan hasil pengukuran angka asam campuran ALB MDP dan MDP. Data membentuk garis lurus dengan kemiringan 0,00504, yang juga memberikan berat molekul 283 g/mol. Untuk keperluan konversi angka asam menjadi fraksi berat, berat molekul ALB MDP ditetapkan 283 g/mol. Untuk ALB murni, berat molekul dihitung sesuai rumus molekul ALB.



Gambar 1. Angka asam campuran ALB MDP – MDP

Ekstraksi dilakukan dalam tangki pengaduk berdiameter dalam 8 cm (kapasitas  $\pm 400 \text{ cm}^3$ ) dengan skema diberikan di Gambar 2. Percobaan diawali dengan menempatkan dan mengaduk sejumlah pelarut (campuran etanol-air) ke dalam tangki. MDP dengan konsentrasi ALB MDP tertentu kemudian dimasukkan ke dalam tangki. Setelah ekstraksi mencapai waktu yang diinginkan, pengadukan dihentikan. Sampel rafinat dan ekstrak kemudian diambil untuk pengukuran angka asam. Variasi percobaan meliputi rasio pelarut terhadap umpan, laju pengadukan, konsentrasi etanol dalam pelarut dan konsentrasi ALB dalam MDP. Waktu pencampuran, yakni waktu yang dibutuhkan untuk mencampur fasa etanol dan fasa minyak hingga homogen, ditentukan dengan mengamati konduktivitas. Waktu dimana konduktivitas

mencapai nilai stabil diambil sebagai waktu pencampuran. Konduktivitas diukur dengan konduktivimeter digital *Fisher Scientific*. Pengukuran lainnya meliputi rapat massa dengan piknometer, viskositas dengan viskometer pipa kapiler dan tegangan permukaan dengan tensiometer *Fisher Surface Tensiomat Model 21*.



Gambar 2. Skema tangki berpengaduk ( $d_T = H = 2,5d_I = 8b = 8h = 8w$ )

**Pemodelan Perpindahan Massa**

Untuk sistem yang dikaji dalam penelitian ini, perpindahan massa berlangsung dari rafinat (fasa terdispersi) ke ekstrak (fasa kontinyu) dalam keadaan tak-tunak (*unsteady*). Tahanan perpindahan meliputi tahanan film sisi rafinat dan tahanan film sisi ekstrak. Dominasi tahanan dipengaruhi oleh nilai koefisien distribusi solut dan viskositas cairan. Sisi rafinat cenderung mendominasi jika koefisien distribusi solut bernilai besar (solut lebih menyukai ekstrak) dan/atau jika viskositas rafinat lebih besar dibandingkan ekstrak (Ghotli dkk., 2015). Untuk sistem MDP-ALB-ethanol-air, nilai koefisien distribusi  $\approx 1$  (ALB cenderung terdistribusi merata antara rafinat dan ekstrak) dan rafinat memiliki viskositas lebih besar (40-50 kali) dibandingkan dengan ekstrak. Dengan demikian, laju perpindahan lebih tepat dinyatakan dalam koefisien sisi rafinat, seperti yang dilakukan oleh Pina dan Meirelles (2000) dan Rodrigues dkk. (2014). Untuk tangki pengaduk yang beroperasi secara partaian (*batch*) dalam keadaan tak-tunak, laju perpindahan ALB dinyatakan sebagai:

$$-\rho_R V_R \frac{dx_{ALB,R}}{dt} = K_R a V (x_{ALB,R} - x_{ALB,R}^*) \quad (3)$$

Volume dan rapat massa dapat dianggap tetap karena jumlah ALB yang berpindah tidak banyak dan ekstraksi berlangsung pada temperatur tetap. Konsentrasi ALB dalam rafinat yang berkesetimbangan dengan konsentrasi ALB dalam ekstrak dihubungkan melalui persamaan kesetimbangan:

$$x_{ALB,R}^* = \frac{x_{ALB,E}}{m} \quad (4)$$

Jika pelarut tidak mengandung ALB pada keadaan awal, neraca ALB dapat dinyatakan sebagai:

$$\rho_E x_{ALB,E} V_E = \rho_R V_R (x_{ALB,R}^o - x_{ALB,R}) \quad (5)$$

Jika  $m \approx$  tetap, persamaan (3) - (5) menghasilkan:

$$\ln \left( \frac{x_{ALB,R}^o}{x_{ALB,R} - x_{ALB,R}^*} \right) = \frac{K_R a}{\rho_R \phi_R} \left( 1 + \frac{\rho_R \phi_R}{m \rho_E \phi_E} \right) t \quad (6)$$

Luas permukaan spesifik  $a$  dalam persamaan di atas dapat dihitung dari diameter tetes fasa rafinat. Abidin dkk. (2014) telah mengulas berbagai persamaan empirik diameter tetes dalam sistem ekstraksi cair-cair dan menemukan bahwa diameter tetes dapat diperkirakan dengan baik menggunakan persamaan berikut:

$$\frac{d_{32}}{d_I} = 0,285 \left( 1 + 0,0035 \left( \frac{\mu_R}{\mu_E} \right)^{0,9} \right) W e^{-0,83} \quad (7)$$

dimana angka Weber dinyatakan sebagai:

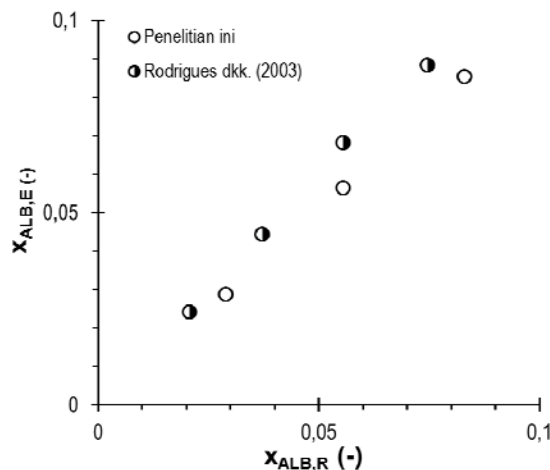
$$W e = \frac{\rho_E N^2 d_I^3}{\sigma} \quad (8)$$

Dengan mengukur sifat fisik ekstrak dan rafinat, volume ekstrak dan rafinat, konsentrasi ALB dalam ekstrak dan rafinat serta dimensi tangki dan kondisi pengadukan, koefisien perpindahan massa ALB dapat dihitung dari persamaan (6).

**HASIL DAN PEMBAHASAN**

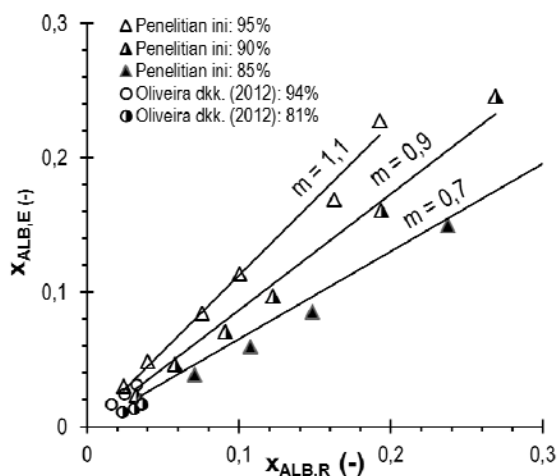
**Koefisien Distribusi**

Sebagai pengujian terhadap sel kesetimbangan dan metode yang digunakan, distribusi ALB antara ekstrak dan rafinat terlebih dahulu diukur dengan asam oleat murni sebagai ALB. Hasil yang diperoleh kemudian dibandingkan dengan data literatur. Gambar 3 membandingkan data konsentrasi asam oleat dalam kesetimbangan ekstrak dan rafinat dengan pelarut 95%-etanol. Data yang diperoleh dari penelitian ini sangat berdekatan dengan data Rodrigues dkk. (2003). Dengan demikian sel dan metode pengukuran kesetimbangan yang digunakan dapat dikatakan sudah baik.



Gambar 3. Konsentrasi asam oleat dalam kesetimbangan (pelarut: 95% etanol)

Gambar 4 menyajikan distribusi ALB MDP dalam kesetimbangan pada berbagai konsentrasi etanol dalam pelarut. Pada konsentrasi etanol tertentu, hubungan konsentrasi ALB MDP dalam ekstrak dan rafinat mengikuti pola linier. Dengan kata lain, koefisien distribusi ALB MDP bernilai tetap untuk masing-masing konsentrasi etanol dalam pelarut. Koefisien distribusi ALB MDP, diperoleh sebagai kemiringan garis linier di Gambar 4, berada pada rentang 0,7-1,1. Gambar tersebut juga menampilkan bahwa data Oliveira dkk. (2012), walaupun terbatas pada kadar ALB rendah, mengikuti kecenderungan yang sama. Secara umum, nilai koefisien distribusi ALB tidak besar, seperti yang telah ditemukan dalam berbagai literatur, yang berarti bahwa ALB tidak mudah larut dalam etanol. ALB memiliki bagian polar (karboksilat) dan nonpolar (hidrokarbon). Bagian nonpolar lebih mendominasi sehingga ALB tidak mudah larut dalam pelarut polar seperti etanol.



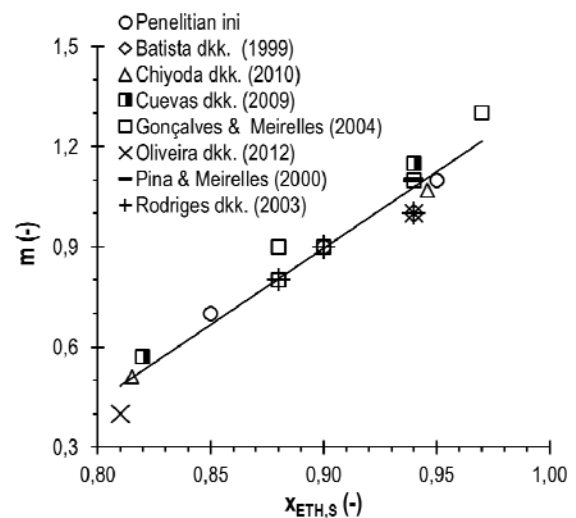
Gambar 4. Konsentrasi ALB MDP dalam kesetimbangan pada berbagai konsentrasi etanol

Gambar 5 menyajikan data koefisien distribusi ALB yang diperoleh dari penelitian ini dan dengan mengolah berbagai data literatur. Sistem minyak nabati-ALB-pelarut yang dilibatkan diringkaskan di Tabel 1. Data tersebut mencakup rentang temperatur 25-45°C dan kadar etanol 80-97%. Koefisien distribusi ALB terhubungkan secara linier dengan konsentrasi etanol dalam pelarut, dapat dinyatakan sebagai:

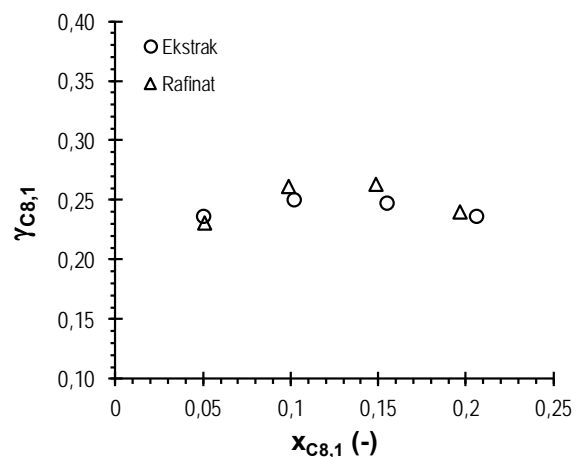
$$m = 4,57 x_{ETH,S} - 3,26 \tag{9}$$

Peningkatan konsentrasi air (penurunan konsentrasi etanol) dalam pelarut menurunkan koefisien distribusi karena air tidak melarutkan ALB. Dengan kata lain, air bersifat sebagai antipelarut (*antisolvent*). Penambahan air bertujuan untuk memperlebar daerah dua fasa. Persamaan (9) menunjukkan bahwa koefisien distribusi tidak dipengaruhi konsentrasi ALB, jenis ALB dan jenis minyak nabati. Berdasarkan kriteria termodinamik kesetimbangan cair-cair, koefisien distribusi ditentukan oleh koefisien aktivitas ALB.

Gambar 6 menampilkan koefisien aktivitas asam oleat dalam sistem MDP-asam oleat-etanol-air utk pelarut 96%-etanol yang dihitung menggunakan model UNIQUAC berdasarkan data Rodrigues dkk. (2003). Nilai koefisien aktivitas ALB, asam oleat dalam hal ini, tidak terlalu dipengaruhi konsentrasi ALB, walaupun telah divariasikan pada rentang 5-20%. Akibatnya, koefisien distribusi relatif tidak berubah terhadap konsentrasi ALB.



Gambar 5. Koefisien distribusi



Gambar 6. Koefisien aktivitas asam oleat

Asam lemak utama minyak-minyak nabati di Tabel 1 adalah palmitat, stearat, oleat dan linoleat. Demikian halnya dengan ALB dalam minyak nabati. Dengan menggunakan parameter gugus Magnussen (1981), keempat asam lemak diketahui memiliki parameter volume pada rentang 11,7-13,0 dan parameter luas permukaan pada rentang 9,6-10,7. Kedua parameter merupakan bagian dari model koefisien aktivitas UNIQUAC. Rentang nilai parameter yang sempit menandakan pelarut biasa seperti etanol-air tidak selektif terhadap ALB yang berarti kedekatan koefisien distribusi di antara ALB. Selektivitas di antara ALB dapat diperoleh jika menggunakan ekstraksi reaktif (Teramoto dkk., 1994), kristalisasi aduktif

(Swern dan Parker, 1952) atau kristalisasi ekstraktif (Hoerr, 1951). Tabel 2 menyajikan parameter volume dan parameter luas permukaan berbagai minyak nabati yang diperoleh dari literatur (Batista dkk., 1999; Gonçalves dan Meirelles, 2004; Nia dan Dargahi, 2007; Rodrigues dkk., 2003). Kedekatan nilai parameter juga terjadi di antara minyak nabati sehingga tidak memberikan pengaruh berarti terhadap koefisien distribusi ALB.

Tabel 1. Kajian sistem dari berbagai sumber

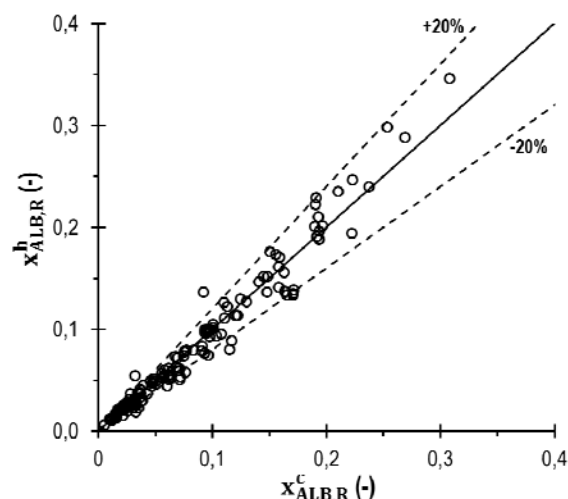
Sumber	Minyak	ALB	$X_{ETH,S} (-)$
Penelitian ini	Dedak	$C_{18,0}, C_{18,1},$ MDP	0,85-0,95
Batista dkk. (1999)	Kanola	$C_{18,1}$	0,94
Chiyoda dkk. (2010)	Kedelai	$C_{18,2}$	0,81-0,94
Cuevas dkk. (2009)	Bunga matahari	Bunga matahari	0,82-0,94
Gonçalves dkk. (2004)	Sawit	$C_{16,0}, C_{18,1},$ $C_{16,0}-C_{18,1}$	0,88-0,97
Oliveira dkk. (2012)	Dedak	MDP	0,80-0,94
Pina & Meirelles (2000)	Jagung	$C_{18,1}$	0,94
Rodrigues dkk. (2003)	Dedak	$C_{18,1}$	0,88-0,95

Tabel 2. Parameter UNIQUAC minyak nabati.

Minyak	r	q
Jagung	38,3854	31,0955
Kanola	38,5809	31,2587
Dedak	38,2639	31,0257
Sawit	37,4600	30,4302

Hasil di atas menguatkan bahwa kesetimbangan ALB dalam sistem cair-cair minyak nabati-ALB-etanol-air dapat diperkirakan dengan menggarap ALB sebagai satu komponen semu. Asam oleat dapat dikatakan sangat mewakili menimbang kedekatan berat molekul ALB MDP dengan berat molekul asam oleat. Gambar 7 membandingkan hasil perhitungan dan hasil pengukuran konsentrasi ALB di fasa rafinat untuk sistem di Tabel 1. Perbandingan tersebut mencakup 151 data kesetimbangan. Data dari penelitian ini melibatkan ALB MDP pada rentang konsentrasi yang lebar, sementara data literatur sebagian besar menggunakan ALB murni atau biner. Walaupun kaji banding dilakukan terhadap gabungan data ALB (murni, biner dan multikomponen), persamaan (9) dapat memperkirakan konsentrasi ALB di fasa rafinat dengan baik. Rata-rata simpangan diketahui sebesar 11% dan 85% hasil perbandingan ada dalam rentang galat 20%.

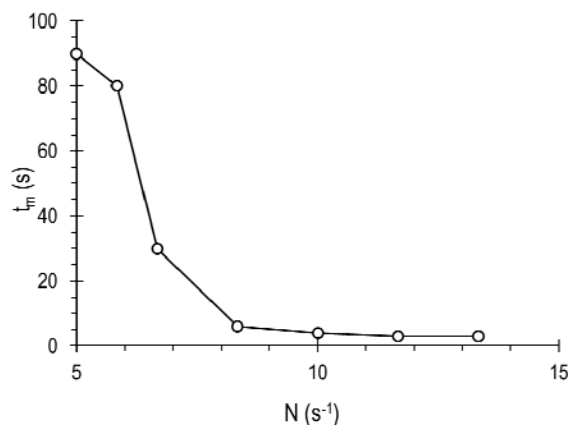
Garapan perpindahan massa ALB dalam literatur (Pina dan Meirelles, 2000; Rodrigues dkk., 2014) menganggap nilai koefisien distribusi tetap. Hal ini dapat dilakukan pada konsentrasi etanol tertentu atau pada rentang konsentrasi etanol yang tidak lebar. Pada rentang 85 s/d 95%, penetapan koefisien distribusi ALB MDP rata-rata sebesar 0,9 memberikan galat 20-30%. Untuk evaluasi awal, pendekatan ini cukup dapat diterima.



Gambar 7. Kaji banding hasil perhitungan dan percobaan konsentrasi ALB dalam rafinat

### Koefisien Perpindahan Massa

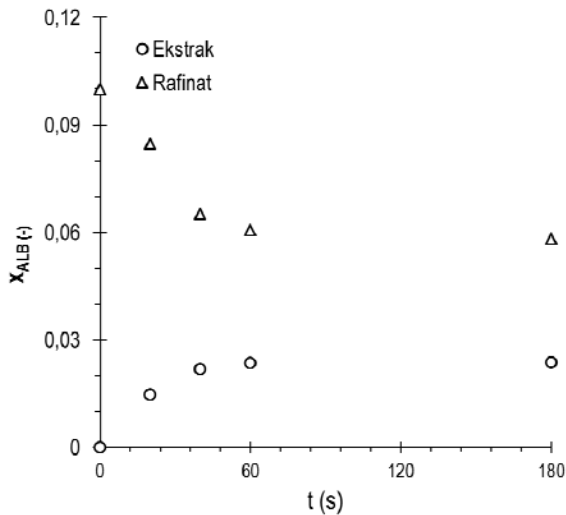
Gambar 8 menampilkan pengaruh laju putaran pengaduk terhadap waktu pencampuran. Pada rentang laju putaran kurang dari  $8,3 \text{ s}^{-1}$ , waktu pencampuran menurun secara tajam terhadap kenaikan laju putaran pengaduk. Pada laju putaran  $8,3 \text{ s}^{-1}$  atau lebih, waktu pencampuran praktis tetap pada nilai 3-5 detik. Oleh karena itu, ekstraksi dilakukan pada laju putaran minimum  $8,3 \text{ s}^{-1}$ . Dengan demikian, homogenisasi campuran etanol-air dan MDP-ALB berlangsung cepat sehingga tidak mengendalikan waktu ekstraksi.



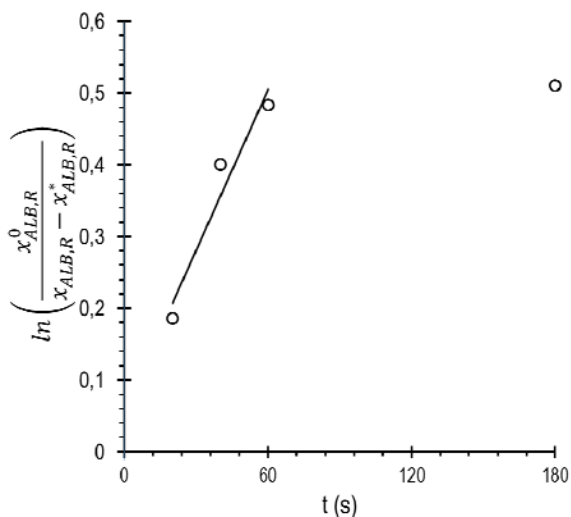
Gambar 8. Waktu pencampuran

Gambar 9 menyajikan sebuah profil konsentrasi ALB MDP pada berbagai waktu ekstraksi. Konsentrasi ALB di sisi ekstrak meningkat tajam, sebaliknya konsentrasi ALB di sisi rafinat menurun tajam, selama satu menit pertama. Setelah satu menit, konsentrasi sudah mendekati nilai tetap. Dengan kata lain, perpindahan berlangsung secara berarti selama satu menit pertama. Hal ini menunjukkan kesetimbangan dalam tangki pengaduk tercapai cukup cepat, seperti juga ditemukan dalam literatur (Skelland dan Xien, 1990). Gambar 10 menyajikan kurva logaritma

konsentrasi tak berdimensi terhadap waktu. Sesuai persamaan (6), kurva membentuk garis linier pada rentang waktu perpindahan. Koefisien perpindahan massa dapat diperoleh dari kemiringan kurva.



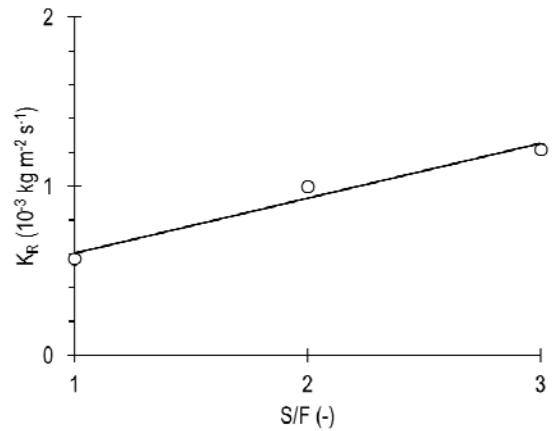
Gambar 9. Profil konsentrasi ALB



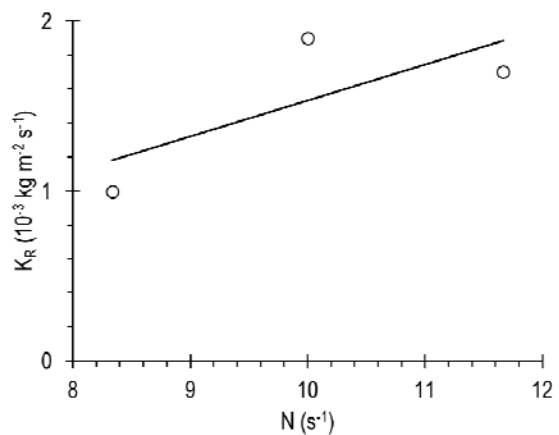
Gambar 10. Profil  $\ln x_{ALB,R}^0 / (x_{ALB,R} - x_{ALB,R}^*)$

Gambar 11-14 mengalurkan nilai koefisien perpindahan massa terhadap variasi kondisi percobaan. Rasio pelarut terhadap umpan, konsentrasi etanol dalam pelarut, laju putaran pengaduk, dan konsentrasi ALB dalam umpan memberikan pengaruh positif terhadap koefisien perpindahan massa. Kenaikan rasio pelarut/umpan dan konsentrasi etanol dalam pelarut meningkatkan kapasitas ekstraksi sehingga laju perpindahan menjadi semakin besar. Peningkatan laju putaran pengaduk meningkatkan luas permukaan perpindahan massa karena ukuran tetes rafinat semakin kecil. Di samping itu, peningkatan laju putaran pengaduk meningkatkan sirkulasi internal tetes rafinat sehingga tahanan perpindahan menjadi semakin kecil. Di lain pihak, kenaikan kadar ALB dalam umpan

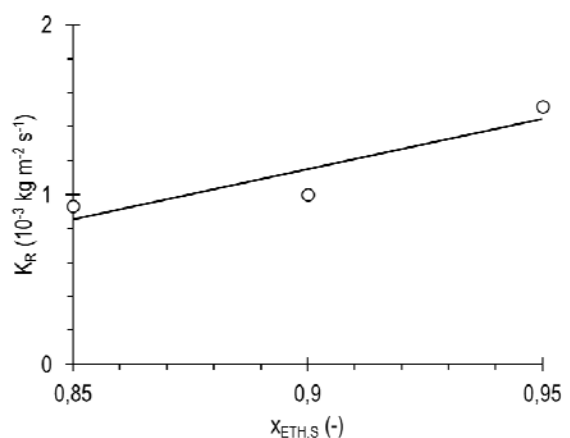
meningkatkan gaya penggerak (*driving force*) perpindahan massa.



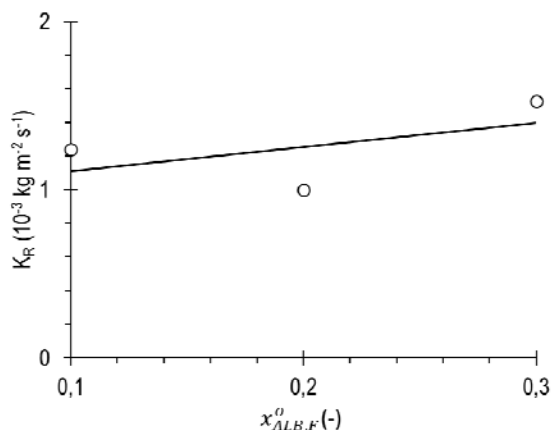
Gambar 11. Pengaruh rasio pelarut/umpan terhadap koefisien perpindahan massa



Gambar 12. Pengaruh laju putaran pengaduk terhadap koefisien perpindahan massa



Gambar 13. Pengaruh konsentrasi etanol dalam pelarut terhadap koefisien perpindahan massa



Gambar 14. Pengaruh konsentrasi ALB dalam umpan terhadap koefisien perpindahan massa

Ketersediaan korelasi koefisien perpindahan fasa terdispersi terbatas, sebagian besar berupa koefisien fasa kontinyu. Skelland dan Xien (1990) mengusulkan sebuah korelasi tak berdimensi untuk koefisien fasa terdispersi (rafinat dalam hal ini). Gambar 15 menyajikan kurva koefisien perpindahan massa dalam bentuk tak berdimensi Skelland-Xien. Dalam penelitian ini, rapat massa dan viskositas campuran dihitung dengan persamaan Vermeulen:

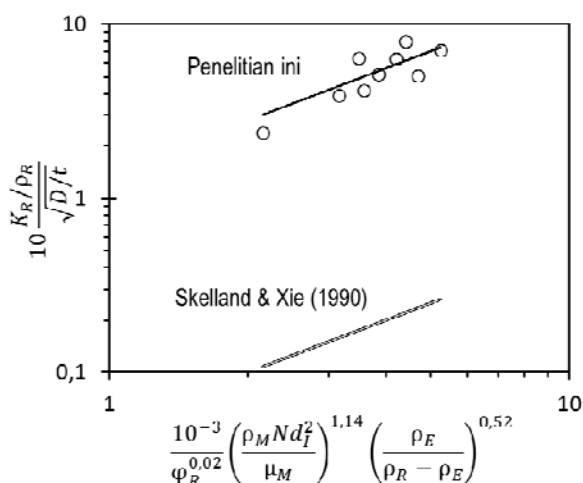
$$\rho_M = \varphi_R \rho_R + \varphi_E \rho_E \quad (10)$$

$$\mu_M = \frac{\mu_E}{\varphi_E} \left( 1 + \frac{1,5 \varphi_R \mu_R}{\mu_R + \mu_E} \right) \quad (11)$$

Bentuk tak berdimensi Skelland-Xien mampu mengkorelasikan data yang diperoleh dengan cukup baik. Korelasi empirik yang diperoleh dapat dinyatakan sebagai:

$$\frac{K_R / \rho_R}{\sqrt{D/t}} = \frac{1,4 \cdot 10^{-4}}{\varphi_R^{0,02}} \left( \frac{\rho_M N d_f^2}{\mu_M} \right)^{1,14} \left( \frac{\rho_E}{\rho_R - \rho_E} \right) \quad (12)$$

dimana difusivitas ALB diperoleh dari Smits (1976).



Gambar 15. Korelasi koefisien perpindahan massa

Pelibatan difusivitas ALB dalam minyak menunjukkan pengaruh difusi ALB di sisi rafinat terhadap koefisien perpindahan massa keseluruhan. Korelasi-korelasi koefisien perpindahan massa umumnya melibatkan difusivitas dengan rentang pangkat 0,5-0,7 (Cussler, 2007). Angka Reynolds campuran menambahkan pengaruh konveksi paksa terhadap perpindahan massa yang sekaligus menunjukkan bahwa sisi ekstrak masih memiliki pengaruh terhadap koefisien perpindahan massa. Hal ini dapat dimaklumi karena koefisien distribusi ALB dalam sistem yang dikaji  $\approx 1$ . Laju perpindahan massa sepenuhnya ditentukan oleh tahanan sisi rafinat dalam hal koefisien distribusi  $\gg 1$  atau sebaliknya, oleh sisi ekstrak, jika koefisien distribusi  $\ll 1$ . Dalam sistem yang dikaji, solut terdistribusi merata sehingga kedua sisi memiliki kontribusi dalam koefisien perpindahan massa. Persamaan (12) menunjukkan bahwa semakin besar difusivitas ALB di fasa rafinat atau semakin besar angka Reynolds, koefisien perpindahan massa semakin besar. Semakin besar difusivitas, semakin cepat ALB berpindah dari fasa rafinat menuju batas antar-muka rafinat-ekstrak. Di lain pihak, semakin besar angka Reynolds campuran, semakin cepat tetesan fasa rafinat terbilas oleh fasa ekstrak sehingga semakin cepat ALB terbilas dan masuk ke dalam fasa ekstrak. Kedua fenomena ini mengakibatkan peningkatan koefisien perpindahan massa keseluruhan.

Dibandingkan dengan korelasi semula Skelland-Xien (1990), koefisien korelasi hasil penelitian ini lebih besar,  $1,4 \cdot 10^{-4}$  terhadap  $5 \cdot 10^{-6}$ . Akan tetapi, hal ini tidak berarti bahwa nilai koefisien yang dihasilkan lebih besar karena nilai sebenarnya bergantung pada difusivitas. Dalam satuan kecepatan (m/s), koefisien perpindahan massa hasil penelitian ini memiliki rentang nilai lebih rendah,  $2 \cdot 10^{-6}$ - $6 \cdot 10^{-7}$  terhadap  $10^{-5}$ - $10^{-6}$ . Hal ini terjadi karena perbedaan rentang difusivitas dan koefisien distribusi. Penelitian ini melibatkan difusivitas pada orde  $10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s dan koefisien distribusi  $\approx 1$ . Skelland-Xien (1990) melibatkan sisten dengan difusivitas pada orde  $10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s dan koefisien distribusi 6-45. Sebagai akibatnya, perpindahan massa dalam penelitian ini memiliki koefisien perpindahan yang lebih kecil.

### KESIMPULAN

Koefisien distribusi ALB dalam sistem MDP-ALB-etanol-air dengan menggunakan ALB campuran yang diturunkan dari MDP telah diukur. Dari data hasil pengukuran dengan ALB MDP dan data literatur yang sebagian besar berupa data ALB murni, sebuah korelasi koefisien distribusi ALB telah dikembangkan. Koefisien distribusi ALB terhubungkan secara linier dengan konsentrasi etanol dalam pelarut. Untuk keperluan praktis, koefisien distribusi ALB MDP pada rentang konsentrasi etanol 85-95% dapat dianggap tetap sebesar 0,9, dengan galat sebesar 20-30%. ALB campuran dapat digarap sebagai komponen semu.

Koefisien perpindahan massa ALB MDP sisi rafinat dalam tangki pengaduk telah diukur. Kenaikan



rasio pelarut terhadap umpan, konsentrasi etanol dalam pelarut, laju putaran pengaduk, atau konsentrasi ALB dalam MDP meningkatkan koefisien perpindahan ALB. Data koefisien perpindahan ALB dapat dikorelasikan dengan baik menggunakan persamaan tak berdimensi Skelland-Xien.

#### DAFTAR SIMBOL

AA	= angka asam (mg KOH/g)
a	= luas permukaan spesifik ( $m^{-1}$ )
BM	= berat molekul (g/mol)
d	= diameter (m)
D	= difusivitas massa ( $kg \cdot m^{-2}$ )
F	= berat umpan (kg)
K	= koefisien perpindahan massa ( $kg \cdot s^{-1} \cdot m^{-2}$ )
m	= koefisien distribusi ALB (-)
N	= laju pengadukan ( $s^{-1}$ )
q	= parameter luas (-)
r	= parameter volume (-)
S	= berat pelarut (kg)
t	= waktu (s)
V	= volume ( $m^3$ )
x	= fraksi massa (-)
$\rho$	= rapat massa ( $kg \cdot m^{-3}$ )
$\mu$	= viskositas ( $kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$ )
$\sigma$	= tegangan permukaan ( $kg \cdot s^{-2}$ )
$\phi$	= fraksi volume (-)

#### Superskrip

c	= hasil percobaan
h	= hasil perhitungan
*	= kesetimbangan
°	= kondisi awal

#### Subskrip

ALB	= asam lemak bebas
E	= fasa ekstrak (kontinyu)
ETH	= etanol
F	= umpan
I	= impeler
R	= fasa rafinat (terdispersi)
S	= pelarut
T	= tangki
m	= pencampuran sempurna
M	= campuran
32	= tetes rata-rata Sauter

#### DAFTAR PUSTAKA

Abidin, M.I.I.Z., Raman, A.A.B., and Nor, M.I.M., (2014), Experimental Investigations in Liquid-Liquid Dispersion System: Effects of Dispersed Phase Viscosity and Impeller Speed, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 53, pp. 6554–6561.

Apelblat, A., Zaharoskin, T., Wisniak, J., and Korngold, E., (1996), Extraction of Oleic Acid from Soybean Oil and Jojoba Oil Phase Diagrams, *Journal of Oil Chemist Society*, 73(2), pp. 239–244.

Artz, W.E., Kinyanjui, T., and Cheryan, M. (2006): Deacidification of Soybean Oil Using Supercritical Fluid and Membrane Technology, *Journal of American Oil Chemist Society*, 82(11), pp. 803–808.

Azmi, R.A., Goh, P.S., Ismail, A.F., Lau, W.J., Ng, B.C., Othman, N.H., Noor, A.M., and Yusoff, M.S.A., (2015), Deacidification of Crude Palm Oil using PVA-Crosslinked PVDF Membrane, *Journal of Food Engineering*, 166, pp. 165–173.

Batista, E., Monnerat, S., Kato, K., Stragevitch, L., and Meirelles, A.J.A., (1999), Liquid-Liquid Equilibrium for Systems of Canola Oil, Oleic Acid, and Short-Chain Alcohols, *Journal of Chemical Engineering Data*, 44(6), pp. 1360–1364.

Bhosle, B.M. and Subramanian, R., (2005), New Approaches in Deacidification of Edible Oils: a Review, *Journal of Food Engineering*, 69, pp. 481–494.

Brunetti, L., Dagheta, A., Fedell, E., Kikic, I., and Zanderighi, L., (1989), Deacidification of Olive Oils by Supercritical Carbon Dioxide, *Journal of American Oil Chemist Society*, 66(2), pp. 209–217.

Chen, C.R., Wang, C.H., Wang, L.Y., Hong, Z.H., Chen, S.H., Ho, W.J., and Chang, C.M.J., (2008), Supercritical Carbon Dioxide Extraction and Deacidification of Rice Bran Oil, *The Journal of Supercritical Fluids*, 90(4), pp. 322–331.

Chiyoda, C., Peixoto, E.C.D., Meirelles, A.J.A., and Rodrigues, C.E.C., (2010), Liquid-liquid Equilibria for Systems Composed of Refined Soybean Oil, Free Fatty Acids, Ethanol, and Water at Different Temperature, *Fluid Phase Equilibria*, 299(1), pp. 141–147.

Cho, S.Y., Kwon, T.W., and Yoon, S.H., (1990), Selective Removal of Free Fatty Acids in Oils using a Microorganism, *Journal of American Oil Chemist Society*, 67(9), pp. 558–560.

Chumsantea, S., Aryasuk, K., Lilitshan, S., Jeyashoke, N., and Krisnangkura, K., (2012), Reducing Oil Losses in Alkali Refining, *Journal of American Oil Chemist Society*, 89(10), pp. 1913–1919.

Cuevas, M.S., Rodrigues, C.E.C., and Meirelles, A.J.A., (2009), Effect of Solvent Hydration and Temperature in the Deacidification Process of Sunflower Oil using Ethanol, *Journal of Food Engineering*, 95(2), pp. 291–297.

Cussler, E.L., (2007), *Diffusion Mass Transfer in Fluid Systems*, Cambridge: Cambridge University Press.

De, B.K. and Bhattacharyya, D.K., (1999), Deacidification of High-Acid Rice Bran Oil by Reesterification with Monoglyceride, *Journal of American Oil Chemist Society*, 76(10), pp. 1243–1246.

- Firman, L.R., Ochoa, N.A., Marchese, J., and Pagliero, C.L., (2013), Deacidification and Solvent Recovery of Soybean Oil by Nanofiltration Membranes, *Journal of Membrane Science*, 431, pp. 187–196.
- Ghotli, R.A., Azis, A.R.A., and Ibrahim, S., (2015), Liquid-liquid Mass Transfer Studies in various Stirred Vessel Design, *Review on Chemical Engineering*, 31(4), pp. 329–343.
- Gonçalves, C.B. and Meirelles, A.J.A., (2004), Liquid-liquid Equilibrium Data for the System Palm Oil + Fatty Acids + Ethanol + Water at 318.2 K, *Fluid Phase Equilibria*, 221(1–2), pp. 139–150.
- Gonçalves, C.B., Rodrigues, C.E.C., Marcon, E.C., and Meirelles, A.J.A., (2016), Deacidification of Palm Oil by Solvent Extraction, *Separation and Purification Technology*, 160, pp. 106–111.
- Haar, D.V.D., Gofferjé, G., Stäbler, A., Wichmann, R., and Herfellner, T., (2016), Kinetics of Lipase-catalyzed Deacidification of Degummed Rapeseed Oil utilizing Monoacylglycerol as Acyl-group Acceptor, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 127, pp. 40–46.
- Hoerr, A.W., (1951), *Separation of Oleic Acid from Stearic and Palmitic Acids*.
- Kale, V., Katikaneni, S.P.R., and Cheryan, M., (1999), Deacidifying Rice Bran Oil by Solvent Extraction and Membrane Technology, *Journal of American Oil Chemist Society*, 76(6), pp. 723–727.
- Kasmiyatun, M. dan Jos, B., (2008), Ekstraksi Asam Sitrat dan Asam Oksalat: Pengaruh Trioctylamine sebagai Extracting Power dalam berbagai Solven Campuran terhadap Koefisien Distribusi, *Reaktor*, 12(2), hal. 107–116.
- Luh, B.S., (1980), *Rice: Production and Utilization*, Westport, Connecticut: AVI Publishing Co.
- Magnussen, T., (1981), UNIFAC Parameter Table for Predicting of Liquid-liquid Equilibria, *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, 20(2), pp. 331–339.
- Nia, M.M. and Dargahi, M., (2007), Liquid-Liquid Equilibrium for Systems of (Corn Oil + Oleic Acid + Methanol or Ethanol) at (303.15 and 313.15) K, *Journal of Chemical Engineering and Data*, 52(3), pp. 910–914.
- Oliveira, C.M., Garavazo, B.R., and Rodrigues, C.E.C., (2012), Liquid-liquid Equilibria for Systems Composed of Rice Bran Oil and Alcohol-Rich Solvents: Application to Extraction and Deacidification of Oil, *Journal of Food Engineering*, 110(3), pp. 418–427.
- Pina, C.G. and Meirelles, A.J.A., (2000), Deacidification of Corn Oil by Solvent Extraction in a Perforated Rotating Disc Column, *Journal of American Oil Chemist Society*, 77(5), pp. 553–559.
- Richardson, J.F., Harker, J.H., and Backhurst, J.R., (2002), *Chemical Engineering: Particle Technology and Separation Processes*, 5th ed., Singapore: Butterworth Heinemann.
- Rodrigues, C.E.C., Antoniaassi, R., and Meirelles, A.J.A., (2003), Equilibrium Data for the System Rice Bran Oil + Fatty Acids + Ethanol + Water at 298.2 K, *Journal of Chemical Engineering Data*, 48(2), pp. 367–373.
- Rodrigues, C.E.C., Filho, P.A.P., and Meirelles, A.J.A., (2004), Phase Equilibrium for the System Rice Bran Oil + Fatty Acids + Ethanol + Water +  $\gamma$ -Oryzanol + Tocols, *Fluid Phase Equilibria*, 216(2), pp. 271–283.
- Rodrigues, C.E.C., Gonçalves, C.B., Marcon, E.C., Batista, E., and Meirelles, A.J.A., (2014), Deacidification of Rice Bran Oil by Liquid-liquid Extraction using a Renewable Solvent, *Separation and Purification Technology*, 132, pp. 84–92.
- Rodrigues, C.E.C., Onoyama, M.M., and Meirelles, A.J.A., (2006), Optimization of the Rice Bran Oil Deacidification Process by Liquid-liquid Extraction, *Journal of Food Engineering*, 73(4), pp. 370–378.
- Schaffer, S., Müller, W.E., and Eckert, G.P., (2005), Tocotrienols: Constitutional Effects in Aging and Disease, *Journal of Nutrition*, 135(2), pp. 151–154.
- Shah, K.J. and Venkatesan, T.K., (1989), Aqueous Isopropyl Alcohol for Extraction of Free Acids from Oils, *Journal of American Oil Chemist Society*, 66(6), pp. 783–787.
- Shahidi, F., (2005), *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, New Jersey: John Wiley & Sons.
- Silviana, (2001), *Pengukuran dan Perhitungan Kesetimbangan Cair-cair Sistem Minyak Nabati-Asam Lemak Bebas-Metanol*, ITB, Bandung.
- Skelland, A.H.P. and Xien, H., (1990), Dispersed-Phase Mass Transfer in Agitated Liquid-liquid Systems, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 29(3), pp. 415–420.
- Smits, G., (1976), Measurement of the Diffusion Coefficient of Free Fatty Acid in Groundnut Oil by the Capillary-Cell Method, *Journal of American Oil Chemist Society*, 53(4), pp. 122–124.
- Sugano, M., Koba, K., and Tsuji, E., (1999), Health Benefits of Rice Bran Oil, *Anticancer Research*, 19(5A), pp. 3651–3658.

Sugano, M. and Tsuji, E., (1997), Rice Bran Oil and Cholesterol Metabolism, *Journal of Nutrition*, 127(3), pp. 521–523.

Swern, D. and Parker, W.E., (1952), Application of Urea Complexes in the Purification of Fatty Acids, Esters, and Alcohols: Oleic Acid from Inedible Animal Fats, *Journal of American Oil Chemist Society*, 29(10), pp. 431–434.

Teramoto, M., Matsuyama, H., Ohnishi, N., Uwagawa, S., and Nakai, K., (1994), Extraction of Ethyl and Methyl Esters of Polyunsaturated Fatty Acids with Aqueous Silver Nitrate Solutions, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 33(2), pp. 342–345.

Therriault, A., Chao, J.T., Wang, Q., Gapor, A., and Adeli, K., (1999), Tocotrienol: a Review of its Therapeutic Potential, *Clinical Biochemical*, 32(5), pp. 309–319.

Vázquez, L., Benavides, A.M.H., Reglero, G., Fornari, T., Ibáñez, E., and Señoráns, F.J., (2009), Deacidification of Olive Oil by Countercurrent Supercritical Carbon Dioxide Extraction: Experimental and Thermodynamic Modeling, *Journal of Food Engineering*, 90(4), pp. 463–470.

Wang, X., Lu, J., Liu, H., Jin, Q., and Wang, X., (2016), Improved Deacidification of High-Acid Rice Bran Oil by Enzymatic Esterification with Phytosterol, *Process Biochemistry*, 51(10), pp. 1496–1502.