# SINTESIS ETILENDIAMIDA DARI METIL ESTER MINYAK BIJI KOPI ARABIKA (Coffea arabica. L) DENGAN ETILENDIAMIN MENGGUNAKAN KATALIS NaOCH<sub>3</sub> MELALUI REAKSI AMIDASI

# SYNTHESIS OF ETHYLENEDIAMIDE FROM METHYL ESTER OIL ARABICA COFFEE SEEDS (Coffee arabica. L) WITH ETHYLENEDIAMINE USING NaOCH<sub>3</sub> CATALYST BY AMIDATION REACTION

#### Siti Maimunah, Daniel\*, dan Chairul Saleh

Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Mulawarman Jalan Barong Tongkok No. 4 Kampus Gunung Kelua, Samarinda, 75123

\*E-mail: daniel\_trg08@yahoo.com

Received: 31 May 2019, Accepted: 20 July 2020

#### **ABSTRACT**

Synthesis of ethylenediamide surfactant from coffee bean oil methyl ester (Coffea arabica. L) through an amidation reaction. The synthesis process that has been carried out includes extraction, esterification and amidation of coffee bean oil content by soxhletation of 15.47% with acid number 3.15 mg KOH/g and ALB 1.58%. Coffee bean oil is converted to methyl ester through esterification and acid number is 1.50 mg KOH/g ALB level drops to 0.75% saponification number of 57.11 mg KOH/g. The most dominant composition of the coffee bean oil methyl ester based on GC-MS analysis was 48.0% methyl oleate. The FT-IR spectrum of methyl ester gives a specific absorption peak C = O ester at wave number 1745 cm<sup>-1</sup>. Methyl esters are converted to ethylenediamide through an amidation process. The resulting ethylenediamide has an acid number of 9.1 mg KOH/g and a saponification number of 3.39 mg KOH/g. The FT-IR spectrum provides specific absorption peaks for groups C = O at wave number 1639 cm1 and C-N at wave number 3302 cm<sup>-1</sup>. Ethylenediamide HLB values are practically 12.5495 which includes oil in water (O/W) emulsifier surfactants.

**Keywords:** Coffee Bean Oil, Esterification, Amidation, Ethylenediamide.

#### **PENDAHULUAN**

Kopi adalah hasil perkebunan yang memiliki nilai ekonomis yang cukup tinggi di antara tanaman perkebunan lainnya dan berperan penting sebagai sumber devisa negara. Ada dua jenis macam kopi arabika yang dibawa oleh orang Eropa dari Yaman yaitu kopi yang dikirim ke Jawa jenis Kultivar dan menyebar luas ke Asia selatan dan Amerika Tengah yaitu dikenal sebagai *Typica* jenis kopi yang kedua yaitu Kultivar yang dibawa ke Brazil melalui *La Reunion* sebagai *Bourbon* kedua Kultivar ini jadi sumber kopi arabika ada hingga pada saat ini [1].

Biji kopi memiliki manfaat sebagai obat yaitu sebagai obat kecantikan dan penahan ngantuk bukan hanya hal itu ada keuntungan lain yang diperoleh pada biji kopi yaitu dengan cara mengambil minyak biji kopi dan memanfaatkannya untuk menjadi produk. Minyak koi arabika mengandung 15-17

gram. Minyak biji kopi dihasilkan dari 100 gram biji kopi [2].

Surfaktan atau *surface active agent* adalah suatu bahan aktif permukaan dapat memperkecil tegangan permukaan zat cair memiliki sifat ganda dari molekulnya. Surfaktan merupakan molekul yang mempunyai dua gugus sekaligus yaitu gugus polar dan gugus non polar. Gugus polar bersifat hidrofilik atau suka dengan air dan gugus non polar bersifat lipofilik atau suka dengan lemak, sehingga dapat menyatukan campuran antara air dan minyak. [3]. Fraksi lipid kopi terutama terdiri dari trigliserida (sekitar 75%), asam lemak bebas (1%), sterol (2,2% teresterifikasi dan 3,2% diesterifikasi dengan asam lemak), dan tokoferol (0,05%), yang biasanya ditemukan pada minyak nabati yang dapat dimakan.

Kandungan lipid dalam biji kopi arabika yaitu sekitar 14 g/100 g lebih banyak dari biji kopi Robusta. Biji kopi mengandung asam linoleat sebesar

(43-54)% dan asam oleat sebesar 14,7%. Minyak biji kopi yang rusak memiliki kadar asam lemak bebas lebih besar dari 5%. Minyak yang dihasilkan dari biji kopi dapat digunakan untuk berbagai kebutuhan yaitu pembuatan bahan baku kosmetik [2] Surfaktan etilendiamida dengan bahan baku minyak nabati sebelumnya pernah dilakukan oleh Arief Wardoyo 2017, yang meneliti tentang "Sintesis Etilendiamida dari Metil Ester Minyak Biji Kelor Melalui Reaksi Amidasi Dengan Etilendiamin Yang Berfungsi Sebagai Surfaktan". Dimana dari hasil penelitian diperoleh HLB sebesar 8,89 yang dapat dimanfaatkan sebagai pengemulsi minyak dalam air. Berdasarkan latar belakang di atas maka dilakukan penelitian tentang sintesis surfaktan etilendiamida dengan menggunakan bahan baku biji kopi. Surfaktan terbentuk etilendiamida kemudian yang dikarakterisasi.

# METODOLOGI PENELITIAN Alat

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini yaitu serangkaian alat soklet, serangkaian alat refluks, corong pisah, corong kaca, gelas ukur, gelas kimia, pipet volume, pipet tetes, *rotary evaporator*, klem, statif, buret, *magnetic stirer*, *thermometer*, neraca analitik, *hot plate*, instrumen GC-MS dan Spektrofotometer FT-IR.

#### Bahan

Bahan-bahan yang dibutuhkan dalam penelitian ini yaitu biji bunga matahari, n-heksana, KOH 0,1 N,  $H_2C_2O_4$  0,1 N, etanol 96%,KOH-alkoholis 0,5 N, metanol, indikator PP, dietanolamina, HCl 0,5 N,  $H_2SO_{4(P)}$ ,  $Na_2SO_4$  anhidrat dan  $NaOCH_3$ .

# Prosedur Penelitian Ekstraksi biji kopi

Biji buah kopi arabika (*Coffea arabica*) yang telah dihaluskan dibungkus dalam kertas saring kemudian dimasukkan ke dalam soklet. Pelarut nheksan dimasukkan sampai merendam sampel dan diekstraksi pada suhu (60-65°C) sampai pelarutnya bening. Setelah didapatkan campuran minyak dari biji kopi dan n-heksana, kemudian dipekatkan menggunakan *rotary evaporator* lalu ditimbang untuk menghitung rendemen minyak yang terdapat di dalam biji kopi. Minyak biji kopi yang diperoleh diuji bilangan asam dan dihitung kadar ALB. Minyak biji kopi yang diperoleh kemudian dianalisis kandungan asam lemaknya dengan GC-MS.

# Esterifikasi minyak biji kopi

Sebanyak 198 gram minyak biji kopi dimasukkan ke dalam labu alas bulat leher tiga yang dihubungkan dengan alat refluks beserta magnetic Setelah itu ditambahkan menggunakan perbandingan mol minyak dengan mol metanol (1:6) sambil diaduk dengan magnetic stirer. Kemudian ditambahkan H<sub>2</sub>SO<sub>4(P)</sub> 4% b/b minyak biji kopi secara perlahan-lahan selama 4 jam pada suhu 65°C Setelah proses esterifikasi selesai, kemudian hasil refluks dimasukkan ke dalam corong pisah 500 mL dan didiamkan hingga terbentuk 2 fase. Setelah terbentuk 2 fase kemudian dibuang fase bawah yang berupa gliserol dan diambil fase atas yang berupa metil ester. Metil ester yang terbentuk kemudian dicuci dengan aquades sampai pH netral untuk menghilangkan sisa-sisa katalis, pengotor dan gliserol yang tertinggal. Setelah itu disaring dengan Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidrat yang berfungsi untuk menyerap kandungan air dalam metil ester. Metil ester yang terbentuk kemudian diuji bilangan asam, bilangan penyabunan, kemudian dianalisisi dengan menggunakan FT-IR.

#### Pembuatan etilendiamida

Pada proses pembuatan etilendiamida disintesis dari metil ester minyak biji kopi dengan penambahan etilendiamin, metil ester dimasukkan ke dalam labu leher tiga yang dihubungkan dengan alat refluks yang dilengkapi dengan magnetic stirer dan es pendingin untuk labu. Setelah itu sambil diaduk dengan magnetic stirer, ditambahkan etilendiamin dengan perbandingan mol metil ester dengan mol etilendiamin (1:2) dengan menambahkan katalis NaOCH<sub>3</sub> 0,5% secara perlahan-lahan dipanaskan selama 4 jam dengan suhu pemanasan 90°C. Setelah itu diuapkan untuk menghilangkan pelarut yang tersisa. Surfaktan etilendiamida yang terbentuk diuji sifat fisik dan kimianya serta dianalisa dengan menggunakan FT-IR.

## Uji bilangan asam dan kadar ALB

Sebanyak 10 gram minyak biji kopi dimasukkan ke dalam Erlenmeyer 250 mL kemudian dilarutkan 50 mL pelarut etanol 96%. Setelah itu ditambahkan 3 tetes larutan indikator PP sambil diaduk dan dititrasi menggunakan larutan standar KOH 0,1 N sampai warna larutan menjadi merah lembayung. Setelah itu dicatat volume titrasi lalu dihitung bilangan asam dan kadar ALB dari minyak biji kopi melalui perhitungan

$$Bilangan Asam = \frac{V.KOH \times N.KOH \times 56,1}{Berat Sampel}$$

$$Kadar ALB = \frac{V. KOH \times N. KOH \times 282}{Berat Sampel \times 10} \%$$

Keterangan:

56,1 = Berat Molekul KOH 282 = Berat Molekul Asam oleat

### Uji bilangan penyabunan

Pembuatan blanko

Sebanyak 25 mL KOH alkoholis 0,5 N dimasukkan ke dalam labu penyabunan kemudian direfluks dengan hati-hati di atas penangas air selama 30 menit. Setelah larutan mendidih, didiamkan larutan hingga dingin. Kondensor refluks dilepas lalu ditambahkan 3 tetes indikator PP kemudian dititrasi dengan larutan HCl 0,5 N sampai warna larutan menjadi merah lembayung.

#### Pengujian sampel

Sebanyak 5 gram metil ester dimasukkan ke dalam labu penyabunan dan dididihkan dengan hatihati. Setelah itu dimasukkan 25 mL KOH alkoholis 0,5 N dan beberapa batu didih lalu dibiarkan larutan menjadi dingin. Kondensor refluks dilepas kemudian ditambahkan 3 tetes indikator PP kemudian dititrasi dengan larutan HCl 0,5 N sampai berubah warna menjadi merah lembayung.

$$E = \frac{56.1 \text{ (V}_1 - \text{V}_2) \times \text{N HCl}}{\text{m}}$$

Keterangan: 56,1 = Mr KOH

#### Penentuan hydrophile-lipophile balance (HLB)

Penentuan harga HLB dari bilangan asam dan bilangan penyabunan dapat ditentukan degan rumus sebagai berikut:

$$HLB = 20 \left( 1 - \frac{S}{A} \right)$$

 $\begin{array}{rcl} Dimana: & S & = & Bilangan \ penyabunan \\ & A & = & Bilangan \ asam \end{array}$ 

# HASIL DAN PEMBAHASAN Ekstraksi Minyak Biji Kopi

Biji kopi diekstraksi sokletasi menggunakan pelarut n-heksana untuk memisahkan minyak yang terkandung di dalamnya. Hasil ekstraksi sokletasi berupa campuran minyak dan pelarut n-heksana, sehingga dipekatkan dengan *rotary evaporator* terlebih dahulu untuk memisahkan pelarutnya. Hasilnya berupa minyak biji kopi yang berwarna kuning bening dengan persen rendemen sebesar 15,47%. Kadar minyak untuk masing-masing bahan biasanya berbeda. Untuk biji kopi, kadar minyak tidak begitu tinggi yaitu hanya sekitar 14 g/100 g [4]. Minyak biji bunga kopi kemudian diuji bilangan

asam dan dihitung kadar ALBnya. Hasil uji bilangan asam diperoleh sebesar 3,15 mg KOH/gr sampel dan kadar ALBnya sebesar 1,58%.

## Esterifikasi Minyak Biji kopi

Esterifikasi merupakan proses pengubahan asam lemak menjadi senyawa ester dengan metode refluks, pada proses esterifikasi minyak biji kopi yang diperoleh dari proses sokletasi direaksikan dengan menggunakan metanol untuk membentuk metil ester. Asam lemak pada minyak biji kopi yang dihasilkan lebih dari 1% sehingga dilakukan proses esterifikasi dengan bantuan katalis asam. Katalis yang digunakan yaitu H<sub>2</sub>SO<sub>4(P)</sub>. Jika menggunakan katalis basa maka akan menyebabkan terbentuknya sabun sebab mempunyai kadar asam lemak bebas lebih dari 1% [5]. Proses esterifikasi dilakukan dengan cara merefluks minyak biji kopi dan metanol menggunakan perbandingan 1:6. Reaksi ini dibantu dengan katalis (H<sub>2</sub>SO<sub>4(P)</sub>) dan dilakukan pada suhu 65°C selama 4 jam. Hasil esterifikasi kemudian dimasukan ke dalam corong pisah lalu didiamkan selama 24 jam sampai membentuk 2 lapisan. Pada lapisan atas adalah metil ester dan pada lapisan bawah adalah gliserol yang merupakan hasil samping dari proses esterifikasi.Gliserol yang berada pada lapisan bawah kemudian dibuang dan dipisahkan dari metil ester. Metil ester kemudian dimurnikan dengan cara dicuci dengan menggunakan aquades secara berulang sampai pH netral. Metil ester kemudian disaring dengan penambahan Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidrat yang berfungsi yaitu untuk menyaring kandungan air yang masih tersisa dalam metil ester sehingga didapatkan metil ester yang murni. Metil ester yang diperoleh berupa cairan yang berwarna kuning kecoklatan dengan persen rendemen yaitu sebesar 87,0%. Metil ester kemudian diuji bilangan asam, dihitung kadar ALB, diuji bilangan penyabunan, dianalisa GC-MS dan FT-IR. Hasil uji bilangan asam sebesar 1,50 mg KOH/gr dan kadar ALB sebesar 0,75%. Sedangkan hasil uji bilangan penyabunan sebesar 57,11 mg KOH/gr minyak.

# Analisa Gas Chromatography-Mass Spectroscopy (GC-MS)

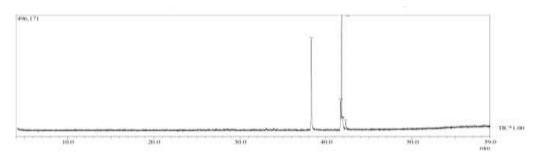
Gas Chromatography-Mass Spectroscopy (GC-MS) berfungsi untuk mengetahui komposisi senyawa dalam metil ester yang terbentuk berdasarkan informasi nilai berat molekulnya. Analisa dengan Gas Chromatography-Mass Spectroscopy (GC-MS) pada metil ester minyak biji bunga matahari diperoleh hasil bahwa kandungan metil ester yang paling dominan adalah metil oleat yang muncul pada peak ke-3.

Pada Tabel 1 menunjukkan kandungan metil ester yang paling dominan yaitu pada minyak biji kopi metil oleat yang muncul pada peak ke-3. Spektrum massa metil oleat dapat dilihat pada Gambar 2.

Pada peak ke-3 diperoleh persen area yang paling tinggi yaitu sebesar 48,09% yang menunjukan hasil spektrum massa dengan berat molekul 296 dan rumus molekul  $C_{19}H_{36}O_{2}$ . Berdasarkan data yang diperoleh pada peak ke-3 merupakan metil oleat.

Metil oleat merupakan komponen metil ester yang paling dominan pada metil ester minyak biji kopi.

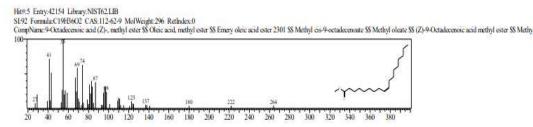
Pada peak ke-1 juga diperoleh persen area yang tinggi yaitu sebesar 34,96% yang menunjukan hasil spektrum massa dengan berat molekul 270 dan rumus molekul  $C_{17}H_{34}O_{2}$ . Berdasarkan data yang diperoleh pada peak ke-1 merupakan metil plamitat. Spektrum massa metil oleat dapat dilihat pada Gambar 3.



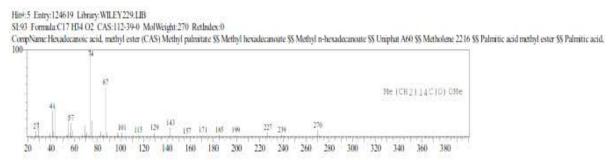
Gambar 1. Diagram (GC-MS) minyak biji kopi.

**Tabel 1.** Kandungan dan kadar asam lemak dari minyak biji kopi (*coffea arabica* L).

Peak	Nama ester	Waktu retensi	Area (%)	Struktur molekul
1	Metil Palmitat	38,208	34,96%	$C_{17}H_{34}O_2$
2	Metil Linoleat	41,608	11,30%	$C_{19}H_{34}O_2$
3	Metil Oleat	41,742	48,09%	$C_{19}H_{36}O_2$
4	Metil Oktadekanoat	41,950	3,57%	$C_{19}H_{34}O_2$
5	Asam Stearat	42,310	2,08%	$C_{19}H_{38}O_2$



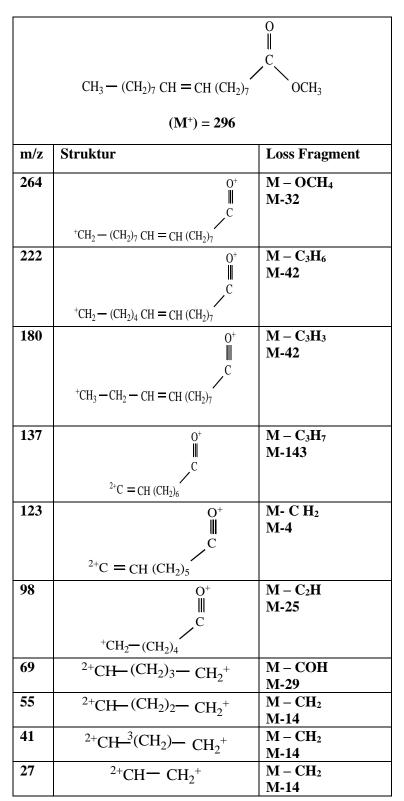
Gambar 2. Spektrum massa metil oleat.



Gambar 3. Spektrum massa metil palmitat.

Suatu molekul atau ion pecahan menjadi fragmen-fragmen bergantung dengan rumus molekul  $CH_3(CH_2)_{14}COOH_3$  merupakan komponen yang paling dominan pada metil ester minyak biji kopi dengan bobot molekul 296. Spektrum massa di atas memiliki  $M^+$  296 yang menunjukan bahwa molekul

tersebut adalah metil oleat. Lambang  $M^+$  disebut ion moekul, yaitu suatu radikal ion yang terjadi dari pengambilan satu elektron dari sebuah molekul atau suatu spesi dengan satu elektron tak berpasangan dan muatan +1.



Spektrum massa dominan yang kedua dapat dilihat pada lampiran yaiu pada peak ke-1 dengan persentase komposisi sebesar 34,96% merupakan metil Plamitat. Metil plamitat dengan berat molekul 270 memiliki rumus molekul CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>14</sub>COOCH<sub>3</sub>. Spektrum  $M^+$ tersebut memiliki menunjukan bahwa molekul tersebut adalah metil plamitat. Sedangkan spektrum massa dominan yang ke-3 adalah peak 2 dengan persentase komposisi sebesar 11,30% merupakan metil linoleat. Metil linoleat dengan berat molekul 294. Rumus molekul CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH=CHCH<sub>2</sub>CH=CHCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>COOCH<sub>3</sub> spektrum tersebut memiliki m<sup>+</sup> 294 yang menunjukan bahwa molekul tersebut adalah metil linoleat.

#### Analisa FT-IR Metil Ester

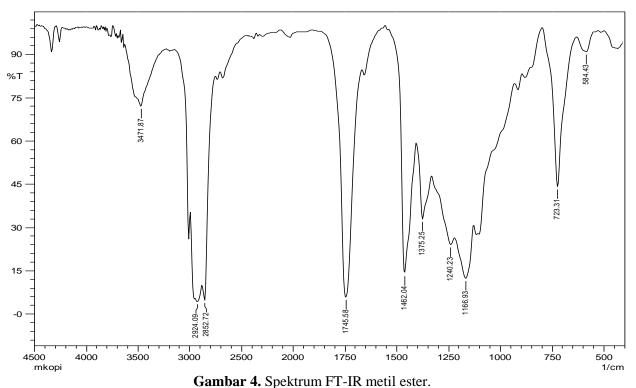
Hasil analisa *Forier Transfer Infra-Red* (FT-IR) metil ester dapat dilihat pada gambar 4. Hasil dari spektrum FT-IR metil ester menunjukan terdapat serapan pada bilangan gelombang 2924 cm<sup>-1</sup> dan 2852 cm<sup>-1</sup> yaitu merupakan vibrasi *streching* C – H alifatik yang diperkuat dengan adanya serapan pada bilangan gelombang 1462 cm<sup>-1</sup> dan 1375 cm<sup>-1</sup> yang merupakan vibrasi bending dari gugus metilen. Kemudian pada bilangan gelombang 1745 cm<sup>-1</sup> terdapat serapan yang merupakan vibrasi *streching* dari gugus C = O ester yang didukung dengan vibrasi *bending* C – O pada bilangan gelombang 1166 cm<sup>-1</sup>. pada bilangan gelombang 1658 cm<sup>-1</sup> muncul serapan yang merupakan vibrasi *streching* pada gugus C = C

dan pada bilangan gelombang 723 cm<sup>-1</sup> muncul serapan yang menunjukan gugus – (CH<sub>2</sub>)n– yang merupakan rantai dari metil ester. Adanya gugus OH yang terdeteksi pada spektrum fT-IR menunjukan adanya asam lemak yang belum teresterifikasi secara sempurna.

## Amidasi Metil Ester Minyak Biji Kopi

Amidasi adalah reaksi pembentukan amida dari suatu asam lemak atau metil ester dengan senyawa amina. Pada proses amidasi yang dilakukan untuk membentuk senyawa etilendiamida menggunakan perbandingan mol etilendiamin 1:2 menggunakan bantuan katalis NaOCH<sub>3</sub> 0,5%. Amidasi selama 4 dilakukan jam menggunakan suhu 90-100°C. Pada reaksi amidai dilakukan selama 4 jam agar menghasilkan produk secara maksimal. Hasil etilendiamida vang diperoleh pada proses amidasi berbentuk cairan kental dan memiliki warna kuning kecoklatan dengan persen rendemen 134,788%. Mekanisme pembentukan etilendiamida dapat dilihat pada Gambar 5.

Etilendiamida yang diperoleh dari proses amidasi kemudian dilakukan uji bilangan asam, uji bilangan penyabunan dan dianalisa dengan menggunakan Spektroskopi *Fourier Transform-Infra Red* (FT-IR). Hasil uji bilangan asam sebesar 9,1 mg KOH/gr sampel dan bilangan penyabunan sebesar 3,39 mg KOH/gr sampel.



**Gambar 5.** Mekanisme pembentukan etilendiamida.

# Penentuan Hydrophile-Lypophile Balance (HLB)

Penentuan *Hydrophile-Lypophile Balance* (HLB) berfungsi untuk mengetahui kegunaan dari surfaktan yang dihasilkan.Nilai HLB diperoleh secara praktik dan teori.Besarnya nilai HLB pada dietanolamida secara praktik dapat dihitung berdasarkan hasil dari uji bilangan asam dan uji bilangan penyabunan dengan menggunakan rumus:

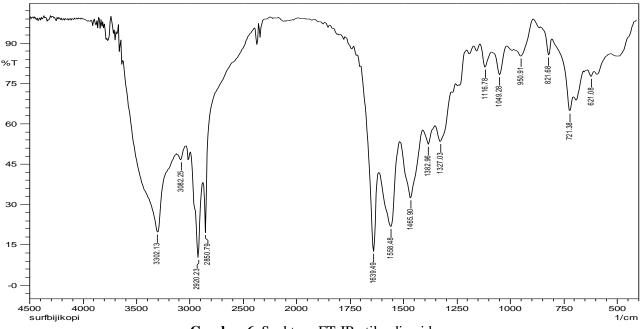
HLB=20(1-
$$\frac{S}{A}$$
)

dimana S merupakan hasil uji bilangan penyabunan dan A merupakan hasil uji bilangan asam [6].

Sehingga dari rumus di atas diperoleh nilai HLB pada dietanolamida secara praktik yaitu sebesar 12,5495. Nilai HLB secara praktik yaitu pada rentang skala nilai HLB 9-14. Nilai HLB ini menunjukan arah penggunaan produk etilendiamida sebagai zat pengemulsi oil in water (o/w emulsifer).

# Analisa FT-IR Etilendiamida

Hasil analisa FT-IR etilendiamida dapat dilihat pada Gambar 6.



Gambar 6. SpektrumFT-IR etilendiamida.

Hasil analisis spektrum FT-IR yang menjadi acuan telah terbentuk senyawa amida/etilendiamida dimana terdapat puncak serapan pada bilangan gelombang 1639 cm<sup>-1</sup> yang merupakan puncak serapan untuk vibrasi streching gugus C = O amida. Hasil ini didukung dengan munculya puncak serapan vibrasi bending gugus C - N pada bilangan 1049 cm<sup>-</sup> <sup>1</sup>dan pada bilangan 3302 cm<sup>-1</sup> untuk vibrasi *streching* gugus N - H. terdapat juga puncak serapan dari gugus C – H yang muncul pada bilangan gelombang 2920 cm<sup>-1</sup> dan 2850 cm<sup>-1</sup>.Puncak serapan pada bilangan gelombang 1465 cmc<sup>-1</sup> merupakan daerah vibrasi *bending* pada gugus C – H. Muncul puncak serapan untuk vibrasi bending gugus – (CH<sub>2</sub>)n– pada bilangan gelombang 721 cm<sup>-1</sup> yang merupakan rantai dari hidrokarbon dari senyawa etilendiamida. Dari hasil karaterisasi spektrum FT-IR diatas maka senyawa yang dihasilkan mengandung gugus hidroksil (N - H), C - H alifatik, karboil (C = O), C -N dan – (CH<sub>2</sub>)n– yang menunjukan bahwa senyawa yang dihasilkan merupakan etilendiamida

#### KESIMPULAN

Metil ester minyak biji kopi dapat dimanfaatkan sebagai bahan baku pembuatan etilendiamida melalui proses amidasi dengan cara mereaksikan metil ester minyak biji kopi dengan etilendiamin pada perbandingan mol 1:2 menggunakan bantuan katalis NaOCH3 0,5% pada suhu (90-100)°C selama 4 jam. Nilai HLB dietanolamida secara praktik 12,5495 yang termasuk zat pengemulsi oil in water (O/W).

#### DAFTAR PUSTAKA

- [1]. Raharjo, Pudji. 2012. *Panduan Budidaya dan Pengolahan Kopi Arabika dan Robusta*. Penebar Swadaya: Jakarta
- [2]. Farah A. 2012. *Coffee: Emerging Health Effect and Disease Prevention*. Chicago: The Institute of Food Technologists.
- [3]. Fessenden R. J. dan Fessenden J. S. 1982, *Kimia Organik, Edisi ke-3, Jilid II*, Jakarta: Erlangga.
- [4]. Esquivel P. and Jimenez V. M. 2012. Functional properties of coffee and coffee by-products. *Food Res. Int.* 46:488-495.
- [5]. Pasaribu S. Panggabean A. S dan Hamdan D. 2010. Potensi dan pemanfaatan minyak biji karet (*Hevea brasiliensis*) menjadi biodisel sebagai bahan bakar alternatif di Kalimantan Timur. Universitas Mulawarman.
- [6]. Martin, A Swarbrick, J. dan Cammarata A. 1993. Farmasi Fisik: Dasar-dasar Kimia Fisik dalam Ilmu Farmasetik, Jakarta: Universitas Indonesia.