

**ETERIFIKASI GLISEROL DAN ETHANOL DENGAN KATALIS
DOWEX G-26 (H) UNTUK MENGHASILKAN MONO-, DI-, DAN TRI-
ETIL GLISEROL ETER**

(Skripsi)

Oleh

RISKA AMELIA SEPTIANI



**FAKULTAS PERTANIAN
UNIVERSITAS LAMPUNG
BANDAR LAMPUNG
2017**

ABSTRACT

THE ETHERIFICATION OF GLYCEROL AND ETHANOL WITH DOWEX G-26 (H) CATALYST TO PRODUCES MONO-, DI-, AND TRI-ETHYL GLICEROL ETHER

By

Riska Amelia Septiani

Glycerol, as a by product of biodiesel process, can be synthesized into glycerol ethyl ether. Glycerol ethyl ether serves as an additive added to the diesel or biodiesel, and can improve the quality of the fuel. The purposes of this research were to determine the appropriate etherification reaction condition to produce the highest glycerol conversion, selectivity, and yield of ethers. Type of ethers resulting from the reaction were glycerol monoethyl ether (MEGE), glycerol diethyl ether (DEGE), and glycerol triethyl ether (TEGE). The research used RSM (Response Surface Method) experimental design with the independent variable including catalyst concentration, mole ratio of ethanol to glycerol, and reaction temperature which affected the response variable in form of glycerol conversion, selectivity, and yield of ether. The result showed that the etherification reaction this study only produces MEGE, whereas DEGE and TEGE were not formed yet. The highest glycerol conversion value reached 92,26%, resulted from etherification

reaction at the catalyst concentration of 0,64% and at reaction temperature of 123,6°C. The highest yield of MEGE resulted from etherification reaction was 64,96% carried out at reaction temperature of 56,36°C. The catalyst concentration and mole ratio of ethanol to glycerol had no effect on the yield of MEGE. For the further research is recommended to increase the reaction time and add the water adsorbent agent (zeolite) on the condition the mole ratio of ethanol to glycerol 6 at temperature reaction 56,36 °C with 7,4% catalyst concentration to produce optimal DEGE and TEGE.

Key words: additive, Dowex G-26 (H), ethanol, etherification, glycerol.

ABSTRAK

ETHERIFIKASI GLISEROL DAN ETHANOL DENGAN KATALIS DOWEX G-26 (H) UNTUK MENGHASILKAN MONO-, DI-, DAN TRI-ETIL GLISEROL ETER

Oleh

Riska Amelia Septiani

Gliserol sebagai produk samping proses produksi biosolar, dapat disintesis menjadi gliserol etil eter. Gliserol etil eter berfungsi sebagai zat additif yang ditambahkan dalam solar atau biosolar, dan dapat meningkatkan mutu bahan bakar tersebut. Tujuan penelitian ini yaitu menentukan kondisi reaksi yang tepat untuk menghasilkan konversi gliserol, selektivitas, dan rendemen tertinggi. Jenis eter yang menjadi hasil reaksi adalah monoetil gliserol eter (MEGE), dietil gliserol eter (DEGE), dan trietil gliserol eter (TEGE). Penelitian ini menggunakan rancangan RSM (*Response Surface Methode*) dengan variabel bebas meliputi konsentrasi katalis, nisbah mol etanol terhadap gliserol, dan suhu reaksi, yang mempengaruhi variabel respon yaitu konversi gliserol, selektifitas, dan rendemen eter. Hasil penelitian menunjukkan bahwa reaksi eterifikasi pada penelitian ini hanya menghasilkan MEGE, sedangkan DEGE dan TEGE belum terbentuk. Hasil tertinggi nilai konversi gliserol mencapai 92,26% pada perlakuan konsentrasi katalis 0,64% dan suhu reaksi 123,6°C. Hasil rendemen MEGE

tertinggi mencapai 64,96% yang dihasilkan pada suhu reaksi 56,36°C. Sedangkan konsentrasi katalis dan nisbah mol etanol terhadap gliserol tidak memberikan pengaruh pada nilai rendemen MEGE. Pada penelitian selanjutnya disarankan untuk menambah waktureaksi eterifikasi dan menambahkan agen penyerap air (zeolit) pada kondisi reaksi yaitu nisbah mol etanol terhadap gliserol 6, suhu reaksi 56,36 °C, dengan konsentrasi katalis 7,4% untuk menghasilkan DEGE dan TEGE yang optimal.

Kata kunci: Dowex G-26 (H), etanol, eterifikasi, gliserol, zat aditif.

**ETERIFIKASI GLISEROL DAN ETANOL DENGAN KATALIS DOWEX
G-26 (H) UNTUK MENGHASILKAN MONO-, DI-, DAN TRI-ETIL
GLISEROL ETER**

Oleh

RISKA AMELIA SEPTIANI

Sebagai salah satu syarat untuk mencapai gelar
SARJANA TEKNOLOGI PERTANIAN

Pada

Jurusan Teknologi Hasil Pertanian
Fakultas Pertanian Universitas Lampung



**FAKULTAS PERTANIAN
UNIVERSITAS LAMPUNG
BANDAR LAMPUNG
2017**

Judul Skripsi

: **ETERIFIKASI GLISEROL DAN ETHANOL
DENGAN KATALIS DOWEX G-26 (H)
UNTUK MENGHASILKAN MONO-, DI-,
DAN TRI-ETIL GLISEROL ETER**

Nama Mahasiswa

: **Riska Amelia Septiani**

Nomor Pokok Mahasiswa

: 1214051063

Program Studi

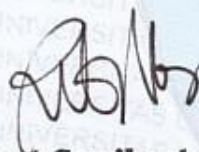
: Teknologi Hasil Pertanian

Fakultas

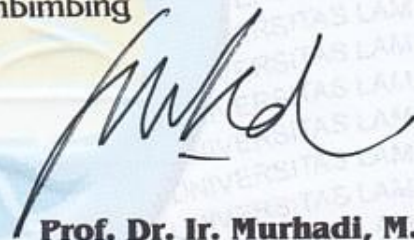
: Pertanian

MENYETUJUI

1. Komisi Pembimbing

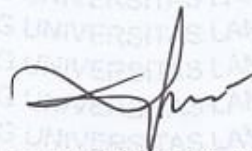


Ir. Ribut Sugiharto, M.Sc.
NIP 19660314 199003 1 009



Prof. Dr. Ir. Murhadi, M.Si.
NIP 19640326 198902 1 001

2. Ketua Jurusan Teknologi Hasil Pertanian

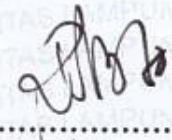


Ir. Susilawati, M.Si.
NIP 19610806 198702 2 001

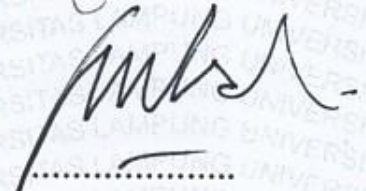
MENGESAHKAN

1. Tim Penguji

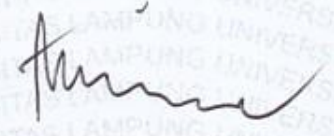
Ketua : Ir. Ribut Sugiharto, M.Sc.



Sekretaris : Prof. Dr. Ir. Murhadi, M.Si.



**Penguji
Bukan Pembimbing : Prof. Dr. Ir. Tirza Hanum, M.Si.**



2. Dekan Fakultas Pertanian



Prof. Dr. Ir. Irwan Sukri Banuwa, M.Si.
NIP 19611020 198603 1 002

PERNYATAAN KEASLIAN HASIL KARYA

Nama Riska Amelia Septiani NPM 1214051063

Dengan ini menyatakan bahwa apa yang tertulis dalam karya ini adalah hasil kerja saya sendiri yang berdasarkan pada pengetahuan dan informasi yang telah saya dapatkan. Karya ini tidak berisi material yang telah dipublikasikan sebelumnya atau dengan kata lain bukan hasil dari plagiat karya orang lain.

Demikianlah pernyataan ini saya buat dan dapat dipertanggungjawabkan. Apabila dikemudian hari terdapat kecurangan dalam karya ini, maka saya siap mempertanggungjawabkannya.

Bandar Lampung, Juni 2017
Yang membuat pernyataan



Riska Amelia Septiani
NPM. 1214051063

RIWAYAT HIDUP

Penulis dilahirkan di Terbanggi Besar, Lampung Tengah pada tanggal 15 September 1994, sebagai anak pertama dari dua bersaudara, dari Bapak Muhsin dan Ibu Khusnul Lailiah. Penulis memulai pendidikan di Sekolah Dasar Negeri (SDN) 6 Merak Batin pada tahun 2000-2006; Sekolah Menengah Pertama Negeri (SMPN) 1 Natar pada tahun 2006-2009; dan Sekolah Menengah Atas Negeri (SMAN) 1 Natar pada tahun 2009-2012.

Pada Tahun 2012, Penulis terdaftar sebagai Mahasiswa Jurusan Teknologi Hasil Pertanian Universitas Lampung. Penulis pernah menjadi Asisten praktikum mata kuliah Fisiologi Pasca Panen, Pengolahan Hasil Hortikultura, dan responsi mata kuliah Agama Islam. Selama menjadi mahasiswa, penulis telah mengikuti beberapa Unit Kegiatan Mahasiswa (UKM) dilingkungan Universitas Lampung. Pada tahun 2013 penulis menjadi anggota Panitia Khusus (Pansus) Pemilihan Raya (Pemira) Universitas Lampung. Pada tahun 2014-2015 penulis menjadi Bendahara umum Unit Kegiatan Mahasiswa Fakultas (UKM F) Forum Studi Islam (FOSI) Fakultas Pertanian. Pada tahun 2015-2016 penulis menjadi Sekertaris Komisi Keuangan Dewan Perwakilan Mahasiswa (DPM) Universitas Lampung. Pada tahun 2015 penulis memperoleh dana hibah Program Mahasiswa Wirausaha (PMW).

SANWACANA

Puji syukur kepada Allah Yang Maha Esa, Karena atas rahmat dan hidayah-Nya skripsi ini dapat diselesaikan.

Skripsi dengan judul “Eterifikasi Gliserol dan Etanol Menggunakan Katalis Dowex G-26 (H) untuk Menghasilkan Mono-, Di-, dan, Tri-Etil Gliserol Eter” adalah salah satu syarat untuk memperoleh gelar sarjana teknologi pertanian di Universitas Lampung.

Dalam kesempatan ini penulis mengucapkan terimakasih kepada :

1. Bapak Ir. Ribut Sugiharto, M.Sc., selaku Dosen Pembimbing Akademik dan Dosen Pembimbing 1 skripsi atas segala bantuan, pengarahan, nasihat, dan saran selama masa masa kuliah penulis dan selama penyusunan skripsi.
2. Bapak Prof. Dr. Ir. Murhadi, M.Si., selaku Dosen Pembimbing 2 skripsi atas segala bantuan, pengarahan, nasihat, dan saran selama penyusunan skripsi.
3. Ibu Prof. Dr. Ir. Tirza Hanum, M.Si., selaku Dosen Pembahas atas segala bantuan, pengarahan, nasihat, dan saran selama penyusunan skripsi.
4. Bapak Prof. Dr. Ir. Irwan Sukri Banuwa, M.Si., selaku Dekan Fakultas Pertanian Universitas Lampung.
5. Ibu Ir. Susilawati, M.Si., selaku Ketua Jurusan Teknologi Hasil Pertanian Universitas Lampung.

6. Kedua orang tuaku Bapak Muhsin dan Ibu Khusnul Lailiah, dan adiku Lisa Iva Rukhaina, serta kerabat dekat yang selalu mendukung, menyayangi, dan mendoakan yang terbaik.
7. Rekan-rekan Jurusan Teknologi Hasil Pertanian, Aktifis Dakwah Kampus, Organisasi kemahasiswaan, Kuliah Kerja Nyata, dan tim penelitian atas semangat, bantuan, dukungan, do'a, serta nasihat selama masa perkuliahan dan selama masa penyusunan skripsi.

Akhir kata, Penulis menyadari bahwa skripsi ini masih jauh dari kesempurnaan, akan tetapi sedikit harapan semoga skripsi yang sederhana ini dapat berguna dan bermanfaat bagi kita semua. Aamiin

Bandar Lampung, 16 Juni 2017

Penulis,

Riska Amelia Septiani

DAFTAR ISI

	Halaman
DAFTAR ISI	i
DAFTAR TABEL	iii
DAFTAR GAMBAR	iv
I. PENDAHULUAN	
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Tujuan	4
1.3 Kerangka Pemikiran	4
1.4 Hipotesis	6
II. TINJAUAN PUSTAKA	
2.1 Eterifikasi	7
2.2 Gliserol	10
2.3 Etanol	13
2.4 Katalisator	15
2.5 Zat Aditif Oksigenat Biosolar	17
III. BAHAN DAN METODE	
3.1 Tempat dan Waktu Penelitian	20
3.2 Bahan dan Alat	20
3.3 Metode Penelitian	21
3.4 Pelaksanaan Penelitian	23
3.4.1 Pengeringan Gliserol	23
3.4.2 Pengeringan Katalis	23
3.4.3 Proses Eterifikasi	24
3.5 Pembuatan Sampel Perbandingan	26
3.6 Pengamatan	26

IV. HASIL DAN PEMBAHASAN	
4.1 Konversi Gliserol	29
4.2 Selektivitas Eter	34
4.3 Rendemen MEGE	35
V. KESIMPULAN DAN SARAN	
5.1 Kesimpulan	40
5.2 Saran	41
DAFTAR PUSTAKA	42
LAMPIRAN	46

DAFTAR TABEL

Tabel	Halaman
1. Macam-macam penggunaan gliserol dalam industri	13
2. Spesifikasi Katalis Dowex G26 (H)	17
3. Faktor, kode,dan taraf kode pada reaksi eterifikasi gliserol dan etanol	22
4. Desain percobaan dengan 3 variabel bebas	22
5. Waktu Retensi Sampel Standar	28
6. Hasil perhitungan konversi gliserol	29
7. Hasil Desain <i>Respon Surface</i>	30
8. Hasil Analisis Ragam <i>Full Quadratic Response Surface</i> Konversi gliserol	31
9. Hasil perhitungan rendemen MEGE	35
10. Hasil Analisis Ragam <i>Full Quadratic Response Surface</i> Nilai Rendemen	36

DAFTAR GAMBAR

Gambar	Halaman
1. Reaksi pembentukan trietil gliserol eter	7
2. Mekanisme reaksi eterifikasi gliserol etil eter pada atom karbon nomor 1 atau 3 molekul gliserol (alkohol primer)	8
3. Mekanisme reaksi eterifikasi etil eter gliserol pada atom karbon nomor 2 molekul gliserol (alkohol sekunder)	10
4. Struktur molekul gliserol	11
5. Reaksi pembentukan gliserol	12
6. Diagram alir reaksi eterifikasi dengan menggunakan reaktor baja	25
7. Grafik kontur dan surface sebagai pengaruh dari konsentrasi katalis dengan suhu terhadap konversi gliserol	32
8. Respon optimasi konversi gliserol	34
9. Grafik kontur dan surface sebagai pengaruh dari konsentrasi katalis dengan suhu terhadap rendemen MEGE	37
10. Respon optimasi rendemen MEGE	38

I. PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang dan Masalah

Saat ini penggunaan bahan bakar ramah lingkungan mulai menjadi alternatif pengganti penggunaan bahan bakar fosil. Biosolar merupakan bahan bakar alternatif yang paling dekat untuk menggantikan bahan bakar fosil sebagai sumber energi transportasi utama dunia karena merupakan sumber energi terbarukan. Biosolar dihasilkan melalui proses transesterifikasi senyawa ester dari minyak nabati atau hewani dengan alkohol rantai pendek seperti metanol/etanol dengan bantuan katalisator. Proses tersebut akan menghasilkan dua produk yaitu tiga mol metil/etil ester (biosolar) dan satu mol gliserol sebagai *byproduct*/produk samping (Karinen dan Krause, 2006). Pada proses produksi biosolar, total gliserol yang dihasilkan sebesar 10-15% dari jumlah biosolar yang diproduksi (Rivai, 2013).

Permen ESDM No.12 (2015) menyatakan pada tahun 2015 campuran biodiesel dalam minyak solar dinaikkan dari 10% menjadi 15% campuran biodiesel dalam minyak solar mulai, sedangkan campuran biodiesel mulai tahun 2016 adalah sebesar 20%. Berdasarkan data Kementerian ESDM, konsumsi biosolar nasional sepanjang Januari-Oktober 2016 hingga mencapai 3,2 juta kiloliter. Meningkatnya kapasitas produksi industri biosolar juga beriringan dengan meningkatnya

produksi gliserol kasar. Saat ini produksi gliserol sudah melebihi kapasitas penggunaannya dan dengan peningkatan kapasitas produksi biosolar akan menyebabkan melimpahnya ketersediaan gliserol.

Menurut data Dunia Industri (2015), Pada 2014, total kapasitas industri biodiesel di Indonesia mencapai 4,99 juta ton atau setara 5,67 juta kiloliter dan pada tahun 2015, terjadi penambahan kapasitas biodiesel sebesar 2,32 juta ton per tahun sehingga total kapasitas nasional naik menjadi 7,32 juta ton. Jika produksi gliserol seberal 10-15% dari total produksi biosolar, maka akan dihasilkan gliserol kasar sekitar 732.000-1.098.000 ton/tahun. Apabila hal tersebut tidak diiringi dengan kemajuan teknologi dalam memanfaatkan gliserol, maka ketersediaan gliserol yang melimpah tanpa adanya pemanfaatan maksimal dapat menyebabkan gliserol menjadi limbah industri pengolahan biosolar. Bahkan saat ini di Amerika Serikat sekitar 350.000 ton gliserol dibakar setiap tahunnya (Henard, 2007).

Pemanfaatan gliserol saat ini hanya sebatas pada industri kosmetik, farmasi, dan beberapa industri pangan, yang jumlah penggunaannya hanya sebesar 3% dari total produksi gliserol per tahun. Namun gliserol yang dibutuhkan dalam industri pangan, kosmetik, dan farmasi adalah gliserol murni. Sedangkan metode pemurnian gliserol dari hasil produksi biosolar merupakan proses yang memerlukan energi intensif dan berbiaya tinggi, sehingga kelebihan gliserol akan menjadi beban keuangan pada produsennya.

Salah satu cara memanfaatkan gliserol adalah dengan mengkonversi gliserol menjadi mono trietil gliserol eter (MEGE), dietil gliserol eter (DEGE), dan trietil gliserol eter (TEGE) yang dapat menjadi zat aditif (*biooxygenate*) dan digunakan

dalam penggunaan biosolar sebagai zat tambahan. Hasil penelitian Klepacova *et al* (2005), diketahui bahwa gliserol tributil eter bila dicampurkan kedalam bahan bakar bensin, biosolar, dan campuran biosolar/solar dapat meningkatkan mutu bahan bakar tersebut. Pencampuran 1,3 di-t-butil gliserol eter dengan 1,2 di-t-butil gliserol eter dan 1,2,3 tri-t-butil gliserol eter dalam biosolar dapat menurunkan emisi partikulat, menurunkan viskositas, dan menurunkan titik beku, dan *cloud poin* serta dapat meningkatkan volume produksi biosolar sebesar 15% (Kesling *et al.*, 1994.). Selain itu penambahan zat aditif dalam biosolar dapat menurunkan emisi partikel padat, hidrokarbon dan karbon monoksida (Kesling *et al.*, 1994; Jaecker-Voirol *et al.*, 2008, Melero *et al*, 2010).

Telah banyak publikasi dari berbagai penelitian mengenai sintesis eter, namun kebanyakan penelitian tersebut baru terfokus terhadap reaksi eterifikasi pada alkohol tersier, seperti reaksi gliserol dengan butil alkohol tersier. Belum banyak penelitian yang mencoba melakukan penggunaan etanol pada proses eterifikasi gliserol dengan menggunakan katalisator resin penukar ion (fase padat), terutama dengan Dowex G-26. Penggunaan katalis dengan merek dagang Dowex G-26 belum pernah dilakukan pada penelitian-penelitian sebelumnya. Namun karakteristik Dowex G-26 hampir serupa dengan katalis resin penukar ion lainnya seperti Amberlyst-15. Perbedaan utama Dowex G-26 dengan Amberlyst-15 adalah pada stabilitas panas, Dowex G-26 stabilitas panasnya mencapai 130° C sedangkan Amberlyst-15 hanya mencapai 120° C. Dowex G-26 adalah resin penukar ion dalam bentuk Gel yang tidak mudah hancur selama reaksi sehingga mudah dalam memisahkan katalis dan hasil reaksi, serta dapat digunakan berulang-ulang (Dow. 2012).

Penelitian ini merupakan usaha untuk menentukan konsentrasi katalis Dowex G-26 dan kondisi reaksi yang tepat dalam menghasilkan trietil gliserol eter (TEGE), dietil gliserol eter (DEGE), dan monoetil gliserol eter (MEGE) terbanyak. Sehingga diharapkan gliserol yang merupakan hasil samping dalam proses pembuatan biosolar dapat dimanfaatkan sebagai zat aditif (*bioxygenate*) dalam solar/biosolar.

1.2 Tujuan

Tujuan penelitian adalah untuk menentukan kondisi reaksi yang tepat yang menghasilkan konversi gliserol, selektivitas, dan rendemen eter tertinggi. Kondisi reaksi yang dimaksud disini yaitu konsentrasi katalis Dowex G-26 (H), rasio mol gliserol dan etanol, serta suhu yang digunakan dalam reaksi eterifikasi gliserol dan etanol. Jenis eter yang menjadi tujuan reaksi adalah mono-, di-, dan trietil gliserol eter, yang diduga mampu menjadi zat aditif biosolar (*bioxygenate*)

1.3 Kerangka Pemikiran

Penelitian dengan mereaksikan gliserol dan alkohol (butil alkohol tersier) dengan bantuan katalis asam khususnya resin penukar ion telah banyak dilakukan .

Reaksi yang juga disebut dengan reaksi eterifikasi ini dimaksudkan untuk menghasilkan gliserol eter yang diduga mampu dimanfaatkan sebagai zat aditif biosolar. Selama reaksi berlangsung, tentunya kondisi reaksi yang sesuai akan sangat berpengaruh terhadap proses reaksi maupun rendemen hasil reaksi.

Beberapa faktor yang berperan penting dalam reaksi ini yaitu jenis dan konsentrasi katalis, rasio mol gliserol dan etanol, serta suhu. Kombinasi dari

faktor-faktor tersebut yang nantinya diharapkan akan menghasilkan nilai konversi gliserol, selektivitas, dan rendemen eter tertinggi. Pada penelitian ini akan digunakan alkohol primer yaitu etanol, dimana penggunaannya dalam penelitian ini dikarenakan etanol merupakan alkohol non *petroleum* dan belum banyak penelitian lain yang menggunakannya, serta bersifat *renewable*. Jenis katalis resin penukar ion yang akan digunakan yaitu katalis dengan merek dagang Dowex G-26 dengan kestabilan dalam panas cukup baik dan merupakan jenis katalis asam kuat.

Kondisi yang optimal pada proses reaksi eterifikasi gliserol dengan etanol dan menggunakan katalis Dowex G-26 masih belum diketahui. Suhu merupakan salah satu faktor penting dalam proses eterifikasi. Dalam reaksi kimia suhu berperan dalam meningkatkan laju reaksi, namun Klepacova *et al.* (2005) menemukan bahwa pada reaksi gliserol dengan isobutilen, semakin tinggi suhu reaksi mendorong terjadinya reaksi sekunder, seperti disproporsionasi eter gliserol dan pembentukan diisobutilen dari pembentukan dimer isobutilen. Pada penelitian sebelumnya kondisi reaksi yang dapat mengkonversi gliserol maksimal dicapai pada suhu 90°C setelah reaksi selama 3 jam menggunakan 6% Amberlyst 15 (Klepacova *et al.*, 2003). Behr dan Obendorf (2002) menemukan bahwa reaksi antara gliserol dan isobuten pada suhu 90°C, dengan konsentrasi katalis *p*-toluenesulfonic acid 2% (dari jumlah gliserol) menghasilkan tingkat konversi gliserol yang tinggi setelah 5 jam proses reaksi. Selain itu, Klepacova *et al.* (2006) menunjukkan bahwa reaksi antara gliserol dan butil alkohol tersier menghasilkan tingkat maksimum konversi gliserol dan selektivitas maksimum untuk produksi di- dan tri-eter dihasilkan dari penambahan 5% Amberlyst 35 pada

suhu 90°C. Selanjutnya, Klepacova *et al.* (2005) mereaksikan gliserol dengan isobutilen dan menemukan bahwa hasil di- dan tri-eter menurun pada suhu yang lebih tinggi (90 ° C). Konversi maksimum dari gliserol dicapai pada suhu reaksi di atas 70 ° C setelah 7 jam.

Karinen *et al.* (2006) menemukan bahwa selektivitas mencapai nilai maksimum (93%) pada rasio mol gliserol/isobutilen 1:2 pada suhu 80°C, dan 89% dicapai pada kondisi rasio mol gliserol/isobutilen 1:3 pada suhu 80°C. Pada kondisi dimana fraksi gliserol lebih besar dari isobutena, akan meningkatkan viskositas campuran sehingga menghambat perpindahan massa antara fase dan katalis dan menyebabkan laju reaksi melambat. Namun kelebihan jumlah isobutena juga akan meningkatkan reaksi oligomerisasi.

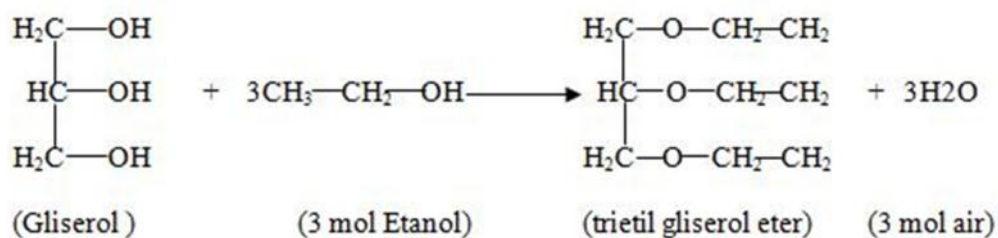
1.4 Hipotesis

Hipotesis yang diajukan pada penelitian adalah terdapat konsentrasi Dowex G-26, rasio mol gliserol dan etanol, suhu reaksi terbaik yang dapat menghasilkan konversi gliserol, selektivitas, dan rendemen eter tertinggi.

II. TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Eterifikasi

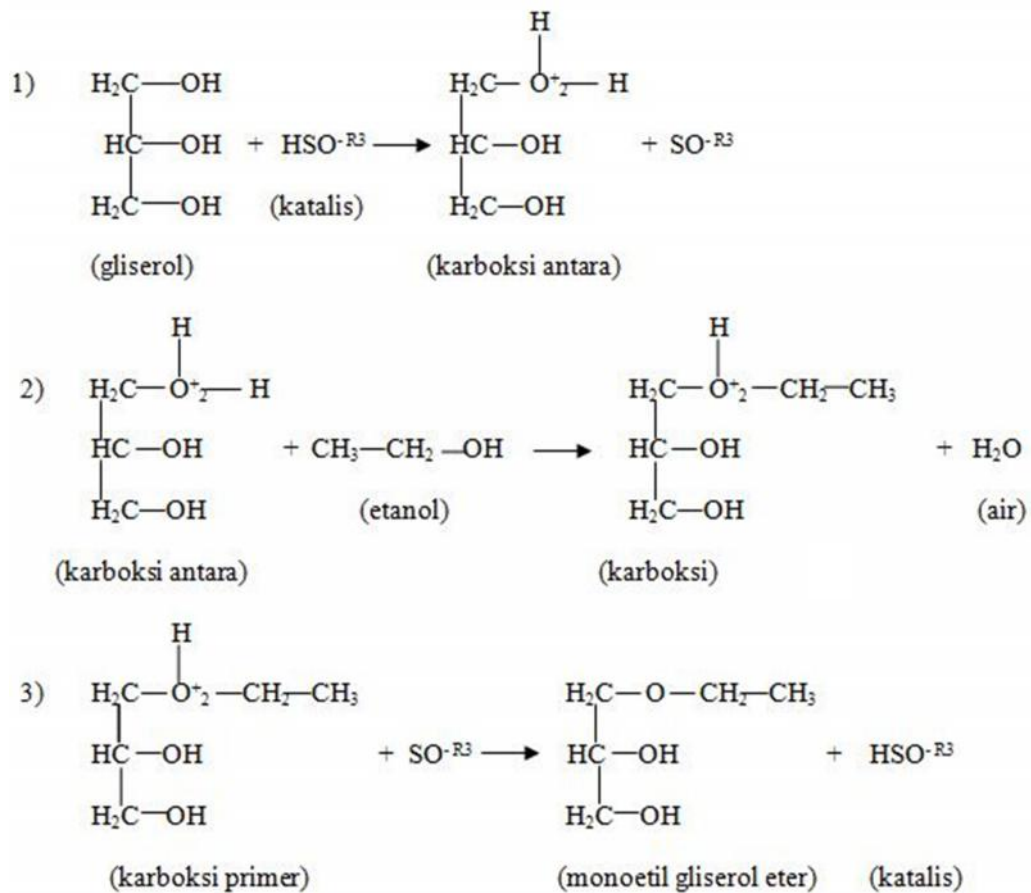
Eter adalah senyawa yang memiliki dua gugus organik yang melekat pada atom O tunggal (R-O-R'). Eter tidak memiliki atom H yang terikat pada oksigen sehingga tidak dapat membentuk ikatan Hidrogen sesamanya. Namun, eter dapat membentuk ikatan hidrogen dengan senyawa-senyawa -OH seperti air, alkohol, dan fenol. Pada reaksi pembentukan trietil gliserol eter, tiap satu mol gliserol akan bereaksi dengan tiga mol etanol dan dengan bantuan katalis (H^+) akan mensintesis satu mol trietil gliserol eter dan tiga mol air. Reaksi sintesis trietil gliserol eter dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Reaksi pembentukan trietil gliserol eter

Secara mekanisme kimiawi dalam memproduksi eter dari molekul gliserol (alkohol primer) reaksi ini terjadi melalui tiga tahapan yang melibatkan karboksil antara. Pada tahap pertama, gugus hidroksil gliserol menerima proton dari katalis asam dalam reaksi asam-basa Bronsted. Selanjutnya, ikatan oksigen karbon rusak

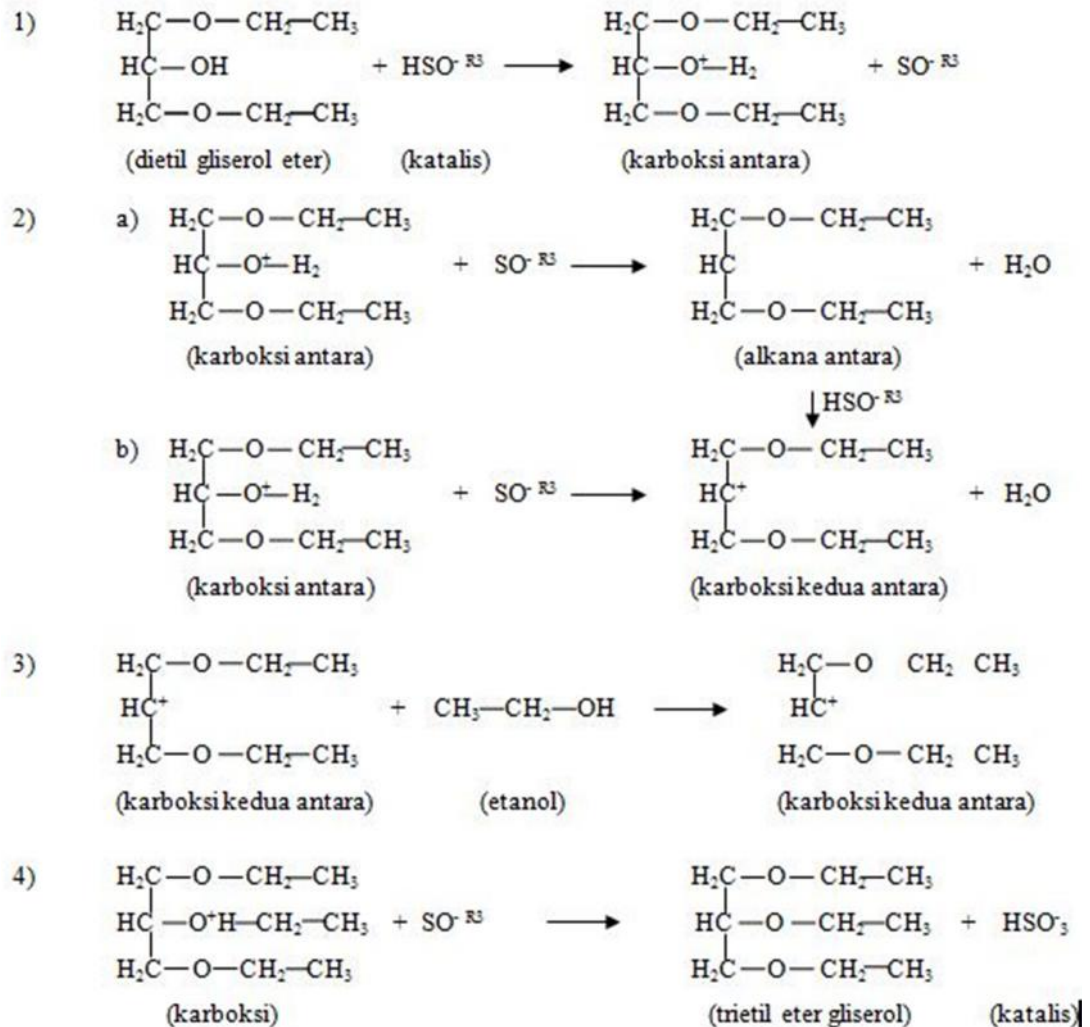
dalam disosiasi asam-basa Lewis dimana asam (katalis) menerima pasangan elektron dari basa untuk menghasilkan air dan karboksi primer. Akhirnya, basa konjugat dari katalis asam menghilangkan proton dari karboksi di reaksi asam-basa Bronsted lainnya (Marc, 2002). Berikut ini merupakan gambaran mekanisme pembentukan gliserol etil eter.



Gambar 2. Mekanisme reaksi eterifikasi gliserol etil eter pada atom karbon nomor 1 atau 3 molekul gliserol (alkohol primer) (Marc, 2002 ; McMurry, 1996)

Mekanisme pembentukan eter dan alkena pada atom karbon nomor 2 molekul gliserol (alkohol sekunder) melibatkan karboksi antara. Reaksi ini akan menghasilkan gliserol trietil eter melalui 4 tahapan reaksi. Pada tahap pertama, gugus hidroksil gliserol menerima proton dari katalis asam yang akan

menghasilkan karboksi antara. Pada tahap kedua dehidrasi alkohol sekunder untuk membentuk alkena hanya akan terjadi apabila didukung dengan kondisi yang sesuai. Kondisi yang sesuai dapat dilakukan dengan penggunaan suhu reaksi yang relatif tinggi dan dilanjutkan dengan penghilangan air. Pembentukan langsung karboksi tersier dilakukan dalam kondisi ringan. Setiap alkena terbentuk di bawah kondisi yang ringan akan terprotonasi menjadi karboksi antara yang akan bereaksi dengan etanol (Marc, 2002). Ketiga gugus hidroksil pada gliserol tersebut yang menyebabkan terbentuknya mono-, di-, dan trieter, poligliserol, atau eter campuran gliserol dengan alkohol lainnya (Miner dan Dalton, 1953). Gambar 3 menunjukkan reaksi eterifikasi dalam menghasilkan gliserol etil eter pada atom karbon nomor 2.

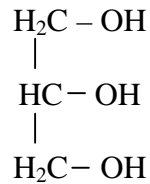


Gambar 3. Mekanisme reaksi eterifikasi etil eter gliserol pada atom karbon nomor 2 molekul gliserol (alkohol sekunder) (Marc, 2002 ; McMurry, 1996)

2.2 Gliserol

Gliserol merupakan zat cair yang tidak berwarna dan mempunyai rasa yang sedikit manis, larut dalam air dan tidak larut dalam eter (Poedjiadi, 2006) yang diperoleh dari hasil penyabunan lemak atau minyak. Gliserol yang merupakan trihidroksi alkohol tersusun atas tiga atom karbon dimana tiap karbonnya mempunyai gugus $-\text{OH}$. Tiap satu molekul gliserol dapat mengikat satu, dua, tiga

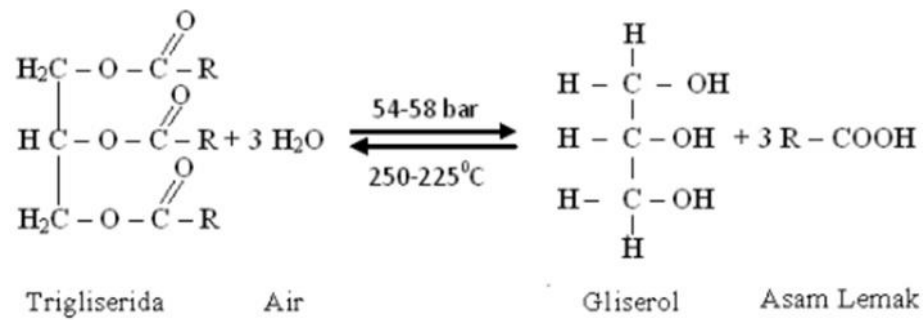
molekul asam lemak dalam bentuk ester, yang disebut monogliserida, digliserida, dan trigliserida. Adapun rumus molekul gliserol ditunjukkan pada Gambar 4.



Gambar 4. Struktur molekul gliserol

Gliserol dapat diperoleh dengan cara penguapan, lalu dimurnikan dengan cara destilasi pada tekanan rendah. Secara fisik gliserol memiliki sifat tidak berwarna, tidak berbau, cairan kental dengan rasa yang agak manis, memiliki densitas $1,261\text{Kg/m}^3$ dengan titik lebur $18,2^\circ\text{C}$, dan titik didih 290°C (Hart, 1983).

Gliserol sebagai produk samping secara alami akan diperoleh dari produksi asam lemak, ester lemak atau sabun dari minyak atau lemak. Di Malaysia, gliserol dihasilkan melalui pemecahan minyak sawit atau minyak inti sawit dengan menggunakan metode penyabunan minyak/lemak dengan menggunakan NaOH untuk membentuk sabun dan larutan alkali sabun. Selain itu proses *splitting* atau hidrolisis dari minyak inti sawit dibawah tekanan dan temperature yang tinggi akan menghasilkan asam lemak dan *sweet water*. *Sweet water* ini mengandung 10 – 20 % gliserol. Selanjutnya, proses transesterifikasi dari minyak dengan katalis dan metanol untuk menghasilkan metil ester akan menghasilkan konsentrasi gliserol lebih tinggi apabila proses tidak melibatkan air (Fauzi, 2002). Gliserol juga dapat dihasilkan dari reaksi hidrolisis trigliserida yang dilakukan dengan tekanan dan temperatur tinggi. Reaksi pembentukan gliserol ditunjukkan pada Gambar 5.



Gambar 5. Reaksi Pembentukan Gliserol

Gliserol berperan hampir di setiap industri. Penggunaan terbesar dari gliserol adalah pada industri resin alkid, dimana total penggunaan sebesar ± 35.000 ton/tahun. Pada industri kertas gliserin berfungsi sebagai bahan pelunak dengan total penggunaan terbesar yaitu 25.000 ton/tahun. Gliserol digunakan baik sebagai bahan baku proses, bahan antara, dan sebagai bahan tambahan yang berfungsi untuk meningkatkan kualitas suatu produk berikut rincian penggunaan gliserol di berbagai macam industri dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Macam-macam penggunaan gliserol dalam industri

Bidang Industri	Fungsi	Produk
Makanan dan minuman	Pelembab, pemanis dan pengawet intermediet	Minuman ringan, permen, kue, pelapis daging dan keju. makanan hewan peliharaan, margarin, salad, dan makanan beku
Farmasi	Pelembut dan media	Kapsul, obat infeksi, anestesi, obat batuk, pelega tenggorokan, obat kulit, antiseptik, dan antibiotik.
Kosmetika dan Toiletris	Pelembab dan pelembut	Pasta gigi, krim, lotion kulit, <i>lotion</i> cukur, <i>deodorant</i> , <i>make up</i> , lipstik, dan maskara.
Kertas dan Percetakan	Pelembut dan mencegah Penyusutan	Kertas minyak, kemasan makanan, dan kertas cetakan tinta
Tekstil	Pemasti ukuran dan pelunak	Kain, serat, dan benang
Lain-lain	Pelumas, pelicin, pelapis, dan menambah fleksibilitas,	Kemasan resin, plastik, karet, busa, dinamit, komponen radio, dan lampu neon.

Sumber : Nugraha, (2009)

2.3 Etanol

Alkohol merupakan senyawa hidrokarbon yang memiliki gugus hidroksil (-OH).

Jenis alkohol yang banyak digunakan adalah $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ yang disebut etanol

atau etil alkohol dengan titik didih $78,4^\circ\text{C}$. Dalam dunia perdagangan yang

disebut alkohol adalah etanol atau etil alkohol. Etanol memiliki sifat tidak

berwarna, volatil dan dapat bercampur dengan air. Ada 2 jenis etanol menurut

Rama (2008), etanol sintetik sering disebut metanol atau metil alkohol atau

alkohol kayu, terbuat dari etilen, salah satu derivat minyak bumi atau batu bara.

Bahan ini diperoleh dari sintesis kimia yang disebut hidrasi, sedangkan bioetanol direkayasa dari biomassa (tanaman) melalui proses biologi (enzimatik dan fermentasi).

Etanol atau etil alkohol (C_2H_5OH) merupakan cairan yang tidak berwarna, larut dalam air, eter, aseton, benzen dan semua pelarut organik, serta memiliki bau khas alkohol. Etanol dapat dipandang sebagai turunan etana (C_2H_6), dengan salah satu atom H digantikan dengan gugus hidroksil. Gugus hidroksil akan menimbulkan ikatan hidrogen antar molekul dan meningkatkan polaritas pada molekul. Sifat-sifat kimia dan fisik etanol sangat tergantung pada gugus hidroksil. Pada keadaan cair, ikatan-ikatan hidrogen terbentuk karena tarik menarik antara hidrogen-hidroksil satu molekul dengan oksigen-hidroksil dari molekul yang lain. Ikatan hidrogen mengakibatkan etanol cair sebagian besar terdimerisasi (Longsdon, 1994).

Etanol banyak digunakan sebagai pelarut, germisida, bahan anti beku, bahan bakar, dan senyawa antara untuk sintesis senyawa-senyawa lainnya. Sebagai pelarut, etanol banyak digunakan dalam industri farmasi, kosmetika, dan resin maupun laboratorium, sedangkan bahan baku, etanol digunakan untuk pembuatan senyawa asetaldehid, butadiena, dietil eter, etil asetat, dan asam stearat.

Penggunaan etanol sebagai bahan bakar juga mempunyai prospek yang cerah.

Etanol dapat digolongkan sebagai bahan yang dapat diperbarukan, karena dapat dibuat dari bahan baku yang berasal dari tumbuh-tumbuhan. Etanol murni (100%) dapat digunakan sebagai cairan pancampur pada bensin. Etanol

mempunyai angka oktan yang cukup tinggi, sehingga dapat digunakan untuk menaikkan angka oktan (Bailey, 1996).

2.4 Katalisator

Katalisator adalah suatu zat yang mempercepat laju reaksi kimia pada suhu tertentu, tanpa mengalami perubahan atau terpakai oleh reaksi itu sendiri. Suatu katalis berperan dalam reaksi tapi bukan sebagai pereaksi ataupun produk. Katalis memungkinkan reaksi berlangsung lebih cepat atau memungkinkan reaksi pada suhu lebih rendah akibat perubahan yang dipicunya terhadap pereaksi. Hadirnya katalis dalam reaksi mampu menyediakan suatu jalur pilihan dengan energi aktivasi yang lebih rendah dan mengurangi energi yang dibutuhkan untuk berlangsungnya reaksi (Alberty dan Silbey, 1997). Katalis yang berada pada fase yang sama (*liquid*) dengan reaktan disebut sebagai katalis homogen. Sedangkan katalis yang berada pada fase yang berbeda dengan reaktannya (dapat berupa padatan, cairan yang tidak dapat bercampur ataupun gas) disebut sebagai katalis heterogen (Helwani, 2009).

Katalis homogen merupakan katalis yang mempunyai fasa sama dengan reaktan dan produk. Katalis homogen yang banyak digunakan pada reaksi eterifikasi asam sulfonat p-toluen yang merupakan katalis asam. Penggunaan katalis homogen ini mempunyai kelemahan yaitu : bersifat korosif, berbahaya karena dapat merusak kulit, mata, paru-paru bila tertelan, sulit dipisahkan dari produk sehingga terbuang pada saat pencucian, mencemari lingkungan, tidak dapat digunakan kembali (Widyastuti, 2007). Keuntungan dari katalis homogen adalah tidak dibutuhkannya suhu dan tekanan yang tinggi dalam reaksi. Katalis

Heterogen merupakan katalis yang mempunyai sifat fasa yang tidak sama dengan reaktan dan produksi. Jenis katalis heterogen yang umumnya digunakan dalam reaksi eterifikasi seperti resin penukar ion (Amberlyst 15, Amberlyst 36 Dry, Amberlyst 36 wet, Dowex G-25), silika, dan zeolit. Keuntungan menggunakan katalis ini adalah mempunyai aktivitas yang tinggi, kondisi reaksi yang ringan, masa hidup katalis yang panjang, biaya katalis yang rendah, tidak korosif, ramah lingkungan dan menghasilkan sedikit masalah pembuangan, serta mudah dipisahkan dari larutan produksi sehingga dapat digunakan kembali (Bangun, 2008).

Sebagian besar resin penukar ion yang diproduksi di dunia saat ini didasarkan pada kimia polimer stiren, yang dihubungkan dengan divinilbenzen. Sistem polimer ini juga telah diuji dan diketahui sebagai sistem yang paling stabil, secara fisik dan kimia. Sifat resin akhir dapat secara signifikan bervariasi dengan mengubah jumlah dari divinilbenzen, yang mengubah porositas gel dari resin penukar ion. Resin penukar ion dengan merk dagang Dowex sangat cocok untuk diaplikasikan pada proses pengolahan secara kimia. Resin dengan asam yang kuat mengandung kation H^+ sebagai penukar ion yang memberikan resin kemampuan untuk berperilaku sebagai asam yang mudah larut, tapi sangat reaktif.

Dowex G-26 (H) merupakan katalis dengan sifat asam kuat sebagai resin penukar ion yang memiliki ukuran partikel yang seragam, dengan spesialisasi penggunaan untuk demineralisasi dan aplikasi katalis. Dowex G-26 (H) merupakan tipe katalis kation asam kuat dengan matriks penyusun yaitu stiren dan divinil benzen dalam bentuk gel dengan gugus fungsional yaitu asam sulfonat. Dowex G-26 (H)

merupakan katalis yang cukup basah dengan kandungan air yang cukup tinggi, maka diperlukan pengeringan terlebih dahulu sebelum penggunaannya.

Pengeringan dapat dilakukan dengan oven pada suhu 105°C (Karinen dan Krause, 2006). Berikut adalah spesifikasi dari Dowex G-26 (H) pada Tabel 2

Tabel 2. Spesifikasi Katalis Dowex G26 (H)

Total kapasitas penukar ion	eq/L	2.0
Kandungan air	%	45-52
Ukuran partikel	µm	650 ± 50
Koefisien keseragaman, max.		1.0
Konversi ion, min.	%	99.7
Densitas partikel	g/mL	1.22
Suhu maksimum operasi	°C	130
Range pH		0-14

Sumber: *Dow (2012)*

2.5 Zat Aditif Oksigenat Biosolar

Zat Aditif merupakan bahan yang di tambahkan pada bahan bakar kendaraan bermotor, baik mesin bensin maupun mesin diesel. Zat Aditif digunakan untuk memberikan peningkatan sifat dasar tertentu yang telah dimiliki oleh bahan bakar seperti aditif anti detonasi untuk bahan bakar mesin bensin dan mesin pesawat terbang. Juga dapat digunakan untuk mengatasi permasalahan emisi akibat pembakaran bahan bakar dengan meningkatkan angka setana pada mesin solar (Noureddini, 2000). Peningkatan mutu bahan bakar solar dipengaruhi oleh dua hal, yakni parameter bahan bakar yang baik dan ketersediaan oksigen yang cukup.

Salah satu diantara zat aditif yang sering digunakan dalam solar/biosolar adalah senyawa oksigenat. Bahan aditif untuk meningkatkan efisiensi pembakaran bahan

bakar dan mengurangi pencemaran dengan cara meningkatkan kandungan oksigen dalam bahan bakar. Song (2001) mengemukakan bahwa zat aditif oksigenat pada bahan bakar solar berperan untuk meningkatkan bilangan setana (*cetane number*), sehingga pembakaran menjadi lebih sempurna. Oksigenat adalah senyawa organik cair yang dapat dicampur ke dalam bensin untuk menambah angka oktan dan kandungan oksigennya. Selama pembakaran, oksigen tambahan di dalam bensin dapat mengurangi emisi karbon monoksida, CO, dan material-material pembentuk ozon atmosferik (Song, 2001). Selain itu senyawa oksigenat juga memiliki sifat-sifat pencampuran yang baik dengan premium.

Di Amerika dan beberapa negara-negara Eropa Barat, penggunaan TEL (*Tetra Ethyl Lead*) sebagai aditif anti ketuk di dalam bensin makin banyak digantikan oleh senyawa organik beroksigen (oksigenat) seperti alkohol (methanol, etanol, isopropil alkohol) dan eter (Metil Tertier Butil Eter (MTBE), Etil Tertier Butil Eter (ETBE) dan Tersier Amil Metil Eter (TAME)). Hal tersebut dikarenakan penggunaan zat aditif tersebut diduga sebagai penyebab utama keberadaan timbal (Pb) di atmosfer. Penggunaan alkohol sebagai zat aditif pengganti TEL (*Tetra Ethyl Lead*) masih terbatas karena beberapa masalah antara lain tekanan uap dan daya hidroskopisnya yang tinggi. Oleh karena itu senyawa eter lebih banyak digunakan daripada alkohol. MTEB merupakan salah satu senyawa eter yang banyak digunakan sebagai zat aditif peningkat angka oktan bensin dan digunakan sebagai pengganti TEL. MTBE banyak digunakan di Amerika sejak tahun 1979 dan memiliki sifat mudah menguap, mudah terbakar, dan tidak berwarna. Oksigen yang terkandung dalam MTBE menambahkan kadar oksigen dalam bahan bakar sehingga dapat meningkatkan pembakaran menjadi lebih sempurna

(Michael *et al.*, 2000). Namun berdasarkan hasil pengamatan dan penelitian dalam satu dasawarsa ini, MTBE juga menimbulkan masalah pencemaran air tanah, sehingga penggunaannya sebagai zat aditif premium banyak ditinjau lagi.

Telah banyak penelitian mengenai produksi zat aditif oksigenat yang tentunya dengan tujuan menghasilkan oksigenat yang menghasilkan residu pencemaran terhadap lingkungan rendah. Trietil gliserol eter merupakan senyawa oksigenat yang terbentuk dari reaksi eterifikasi antara gliserol dan etanol dengan bantuan katalis. Pada reaksi pembentukan trietil gliserol eter tiap satu mol gliserol akan bereaksi dengan tiga mol etanol dan dengan bantuan katalis (H^+) akan mensintesis trietil gliserol eter dan tiga mol air. Perubahan gliserol menjadi senyawa oksigenat yang diketahui dapat digunakan sebagai aditif bahan bakar mampu meningkatkan performa mesin menjadi lebih baik (Melero *et al.*, 2010). Misalnya, ketika turunan gliserol oksigenat tersebut dicampur dalam biodiesel, bahan bakar yang dihasilkan memiliki viskositas rendah dan lebih dingin terhadap mesin (Noureddini, 2000). Selain itu, diketahui bahwa emisi partikel padat, hidrokarbon dan karbon monoksida menurun (Kesling *et al.*, 1994; Jaecker-Voirol *et al.*, 2008). Gliserol yang merupakan hasil samping/ *by product* dari reaksi pembentukan biodiesel akan lebih termanfaatkan ketika di proses menjadi oksigenat.. Di negara-negara Eropa, penggunaan gliserol etil eter mulai populer sebagai komponen dalam bahan bakar biodiesel.

III. METODE PENELITIAN

3.1 Tempat dan Waktu Penelitian

Penelitian ini dilaksanakan di Laboratorium Analisis Hasil Pertanian dan Laboratorium Pengolahan Limbah Hasil Pertanian Jurusan Teknologi Hasil Pertanian Fakultas Pertanian Universitas Lampung pada bulan April – Oktober 2016.

3.2 Bahan dan Alat

Bahan-bahan yang akan digunakan pada penelitian ini adalah gliserol, etanol, katalis Dowex G-26 (H), standar monoetil gliserol eter (3 etoksi-1,2-propanediol), standar dietil gliserol eter (1,3-di etoksi-2-propanol), standar trietil gliserol eter (3 etoksi propionaldehid dietil asetal), dan *Tetra Hydro Furan* (C_4H_8O). Alat yang digunakan antara lain low pressure mini reaktor untuk reaksi eterifikasi (beserta alat penunjang pengatur voltase pada pemanas dan kunci pas), oven, neraca analitik, alat gelas, *stirrer*, *syringe*, Kertas saring *Whatman*(*Glass Microfiber Filters*, diameter 25 mm), dan *Gas Chromatography* (GC) Shimadzu C118049 2010.

3.3 Metode Penelitian

Penelitian ini disusun dalam rancangan percobaan *Response Surface Method* (RSM) untuk menentukan kondisi reaksi dalam menghasilkan nilai monoetil gliserol eter (MEGE), dietil gliserol eter (DEGE), trietil gliserol eter (TEGE) yang optimum. Desain percobaannya adalah 2^k faktorial dengan jumlah variabel bebas $k=3$, yaitu konsentrasi katalis Dowex G-26 (H), rasio mol gliserol dan etanol, dan suhu reaksi. Sehingga diperoleh desain percobaan 2^k faktorial = $2^3 = 8$, ditambah dengan $2k$ pengaruh kuadrat berarti 6, dan untuk menambah ketelitian terhadap respon ditambah dengan 6 percobaan *center point* sebagai titik pusat, jadi diperoleh jumlah total penelitian (N) adalah 20 percobaan (Singh dan Pradeep, 2007). Level-level pada masing-masing variabel bebas dikodekan dengan angka yaitu -1 untuk level rendah, dan 1 untuk level tinggi. Desain rancangan komposit terpusat (*Central Composit Design*) pada percobaan yang menggunakan tiga variabel bebas nilai rotabilitasnya () adalah $(2^3)^{1/4} = 1,682$. Oleh karena itu, nilai $\pm 1,682$ termasuk nilai yang digunakan untuk pengkodean (Nuryanti dan Djati, 2008). Adapun taraf kode, dan kombinasi perlakuan dapat dilihat pada Tabel 3, sehingga perlakuan konsentrasi katalisator Dowex G-26 (H) yaitu 0,64%, 2%, 4%, 6%, dan 7,36% dari jumlah gliserol yang direaksikan, rasio mol gliserol dan etanol yaitu 1:2,64, 1:4, 1:6, 1:8, dan 1:9,36, serta suhu reaksi yaitu 56,4°C, 70°C, 90°C, 110°C, dan 123,6°C. Rancangan percobaan pada penelitian ini dapat dilihat pada Tabel 4.

Tabel 3. Faktor, kode, dan taraf kode pada reaksi eterifikasi gliserol dan etanol

No.	Faktor	Kode	Taraf Kode				
			- -1,68	Rendah -1	Tengah 0	Tinggi +1	+ +1,68
1	Konsentrasi Dowex G-26 (H) (%)	K	0,64	2	4	6	7,36
2	Nisbah mol etanol terhadap gliserol	R	2,64	4	6	8	9,36
3	Suhu reaksi (°C)	S	56,4	70	90	110	123,6

Tabel 4. Desain percobaan dengan 3 variabel bebas

Run	Taraf Kode			Taraf Tak Terkode			Kode Sampel
	K	R	S	K	R	S	
1	-1	-1	-1	2	4	70	K2R2S2
2	1	-1	-1	6	4	70	K4R2S2
3	-1	1	-1	2	8	70	K2R4S2
4	1	1	-1	6	8	70	K4R4S2
5	-1	-1	1	2	4	110	K2R2S4
6	1	-1	1	6	4	110	K4R2S4
7	-1	1	1	2	8	110	K2R4S4
8	1	1	1	6	8	110	K4R4S4
9	-1,682	0	0	0,64	6	90	K1R3S3
10	1,682	0	0	7,36	6	90	K5R3S3
11	0	-1,682	0	4	2,64	90	K3R1S3
12	0	1,682	0	4	9,36	90	K3R5S3
13	0	0	-1,682	4	6	56,4	K3R3S1
14	0	0	1,682	4	6	123,6	K3R3S5
15	0	0	0	4	6	90	K3R3S3
16	0	0	0	4	6	90	K3R3S3
17	0	0	0	4	6	90	K3R3S3
18	0	0	0	4	6	90	K3R3S3
19	0	0	0	4	6	90	K3R3S3
20	0	0	0	4	6	90	K3R3S3

Sumber: Iriawan dan Astuti (2006)

Keterangan :

K = konsentrasi katalis (%)

R = nisbah mol etanol terhadap gliserol

S = suhu reaksi ($^{\circ}\text{C}$)

Desain percobaan serta kombinasi perlakuan sudah dibentuk agar sesuai dengan *surface response* pada *software* MINITAB 17, sehingga data yang dihasilkan dapat dianalisis menggunakan *software* tersebut.

3.4 Pelaksanaan Penelitian

3.4.1 Pengeringan Gliserol

Gliserol yang digunakan pada penelitian ini masih mengandung sekitar 15 % air sehingga perlu dilakukan pengeringan untuk menghilangkan air tersebut.

Pengeringan gliserol dilakukan dengan metode oven, menggunakan gelas piala ukuran 1 L yang sudah dicuci dan dikeringkan selama 15 menit dalam oven kemudian ditimbang. Sebanyak 500 ml gliserol dimasukkan ke dalam gelas piala dan ditimbang, kemudian dimasukkan dalam oven bersuhu 105°C selama 3 jam, atau sampai beratnya konstan (kandungan airnya hilang).

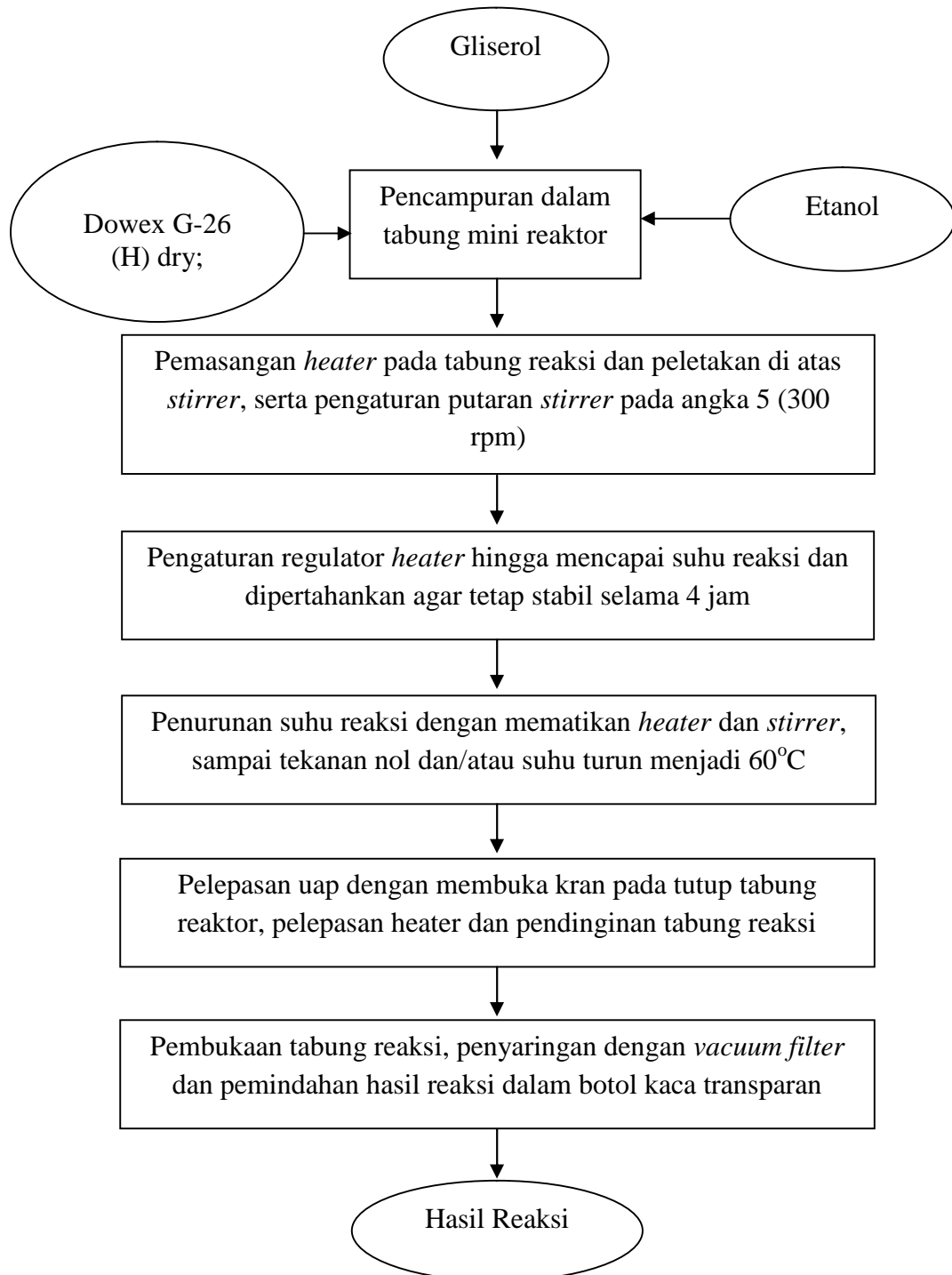
3.4.2 Pengeringan Katalis

Katalis yang digunakan yaitu Dowex G26 (H) yang berbentuk butiran. Katalis tersebut tidak dapat langsung digunakan karena masih mengandung 45-52 % air sehingga diperlukan proses pengeringan untuk menghilangkan kandungan airnya. Katalis yang masih mengandung air dan kotoran perlu dicuci dengan etanol dan

dikeringkan menggunakan oven pada suhu 105°C (Karinen dan Krause, 2006) . Namun, untuk katalis Dowex G-26 (H) yang akan digunakan dalam penelitian ini hanya akan dikeringkan menggunakan oven pada suhu 105°C sampai kandungan air hilang.

3.4.3 Proses Eterifikasi

Proses Eterifikasi dilakukan dengan mereaksikan gliserol dan etanol dengan bantuan katalis. Campuran larutan gliserol dan etanol dimasukkan dalam mini reaktor yang telah dilengkapi dengan heater dan termometer, lalu ditambahkan katalis sesuai perlakuan. Mini reaktor ditutup sampai rapat, lalu dipasang heater pada mini reaktor, setelah itu mini reaktor diletakan diatas *stirrer*. *Stirrer* dan heater dinyalakan, mengatur putaran pada angka 5 dengan kecepatan putar 300 rpm, dan mengatur tegangan listrik pada heater yang dibutuhkan untuk mencapai suhu yang diinginkan sesuai perlakuan. Konsentrasi katalis Dowex G-26(H), perbandingan rasio mol antara gliserol dan etanol, dan suhu yang menjadi perlakuan dapat dilihat pada Tabel 2. Setelah mencapai suhu yang diinginkan, tegangan diturunkan agar suhu tetap stabil. Menunggu reaksi selama 4 jam setelah suhu stabil. Kemudian mematikan heater dan *stirrer*, ditunggu sampai tekanan menjadi nol dan/atau suhu menurun hingga 60°C, kran pada tutup tabung dibuka agar uap keluar. Melepaskan heater, lalu tabung mini reaktor ditunggu hingga dingin. Hasil reaksi dipindahkan dalam botol kaca berwarna gelap.



Gambar 6. Diagram alir peaksi eterifikasi dengan menggunakan reaktor baja

3.5 Pembuatan Sampel Pembanding

Sampel pembanding dibuat dengan mencampurkan gliserol dan etanol dengan jumlah yang sama dengan sampel percobaan tanpa ditambahkan katalis. Pembuatan sampel pembanding juga tidak dipanaskan karena sampel pembanding bertujuan untuk melihat jumlah gliserol awal sebelum bereaksi.

3.6 Pengamatan

Hasil percobaan akan dianalisis dengan menggunakan *Gas Chromatography* Shimadzu C118049 2010 yang dilengkapi dengan *Capillary Column Rtx-Wax* (panjang 30m, ketebalan film 0,25 μm , dan diameter 0,25 mm) dan detektor FID. Proses pengamatan dilakukan sebagai berikut.

1. Sampel hasil percobaan dan sampel pembanding sebelum dianalisis harus disaring terlebih dahulu dengan *syringe* dan kertas saring (*whatman Glass Microfiber Filters*, diameter 25 mm). Kemudian dilakukan pengenceran sampel hingga 400 ppm, yaitu dengan mengambil 2 μl sampel dan ditambahkan dengan pelarut (*Tetra Hydro Furan*) sebanyak 5 ml.
2. Pengenceran standar mono, di, tri, gliserol, dan etanol sebesar 400 ppm yaitu dengan mengambil 2 μl standar dan ditambahkan dengan pelarut (*Tetra Hydro Furan*) sebanyak 5 ml.
3. Proses analisis standar, sampel pembanding, dan sampel hasil percobaan menggunakan alat *Gas Chromatography* secara manual dengan menginjeksi 1 μl sampel. Program dimulai pada suhu 60 $^{\circ}\text{C}$, dan ditahan (periode isothermal) selama 5 menit. Suhu akan meningkat sebesar 10 $^{\circ}\text{C}$ tiap menitnya hingga suhu

mencapai 220° C dan dibiarkan selama 5 menit (periode isothermal). Injektor diatur pada suhu 250° C, detektor FID diatur pada suhu 250° C, dan aliran Helium sebesar 1,4 ml per menit.

Tiga kriteria yang akan digunakan untuk menentukan hasil reaksi eterifikasi gliserol, yaitu:

- 1) konversi gliserol
- 2) selektivitas eter (trietil, dietil, dan monoetil gliserol eter)
- 3) Rendemen eter (trietil, dietil, dan monoetil gliserol eter).

Definisi konversi, selektivitas, dan rendemen adalah:

Konversi (X) = {(jumlah gliserol bereaksi) / (nilai awal gliserol)} x 100%

Selektivitas (S) = {(jumlah di+trieters) / (jumlah gliserol bereaksi)} x100%

Rendemen (R) = Konversi x Selektivitas. (Karinen dan Krause, 2006; Klepacova *et al*, 2005).

V. KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan penelitian dan pembahasan yang telah dilakukan maka dapat diambil kesimpulan bahwa :

1. Suhu reaksi berpengaruh kuadratik terhadap nilai konversi gliserol sedangkan konsentrasi katalis Dowex G-26(H) dan nisbah mol tidak berpengaruh. Interaksi antara suhu dan konsentrasi katalis Dowex G-26(H) juga berpengaruh nyata terhadap nilai konversi gliserol. Kondisi optimasi yang menghasilkan konversi gliserol 92,26% apabila konsentrasi katalis yang digunakan sebesar 0,64% pada suhu 123,6°C.
2. Nilai selektivitas eter tidak dihitung dikarenakan jenis eter yang dihasilkan pada penelitian ini hanya berupa monoetil gliserol eter (MEGE) dengan jumlah yang relatif kecil.
3. Suhu reaksi berpengaruh kuadratik terhadap nilai rendemen MEGE, sedangkan konsentrasi katalis Dowex G-26(H) dan nisbah mol tidak berpengaruh. Kondisi optimasi eterifikasi yang menghasilkan rendemen MEGE 64,96%. Pada suhu reaksi 56,36 °C .

5.2 Saran

Berdasarkan hasil penelitian, disarankan pada penelitian selanjutnya dilakukan optimasi konversi gliserol, selektifitas, dan rendemen eter dengan menambahkan variabel bebas yaitu lama waktu reaksi agar diperoleh dietil gliserol eter (DEGE) dan trietil gliserol eter (TEGE) yang tinggi. Selama reaksi juga diperlukan penambahan agen penyerap air seperti zeolit untuk mencegah air mengganggu reaksi yang dapat menurunkan rendemen eter. Serta penggunaan GC MS untuk menganalisis hasil reaksi agar senyawa yang terdeteksi dapat teridentifikasi dengan jelas.

DAFTAR PUSTAKA

- Alberty, R.A. and R.J.Silbey. 1996. Physical chemistry 2nd edition. John Wiley and Sons Inc. USA.
- Bailey, B.K., 1996, Performance of ethanol as a transportation fuel, dalam Hand Book on Bioethanol : Production and Utilization. C.E., Wayman, Taylor & Francis (editor). Washington, hal.37-60.
- Behr, A and L. Obendorf. 2002. Development of a process for the acid-catalyzed etherification of glycerine and isobutene forming glycerine tertiary butyl ethers. Journal of Eng. Life Science. Vol 2(7) : 185
- Bangun, N. 2008. Dimetil Ester Rantai Cabang Sebagai Energi Biodiesel Hasil Turunan Asam Oleat Minyak Kelapa Sawit. (Laporan Hasil Penelitian). Universitas Sumatera Utara. Medan.
- Barrault, J., J.M. Clacens, and Y. Pouilloux. 2004. Selective oligomerization of glycerol over mesoporous catalysts. topics in catalysis 27(1-4): 137-142
- Clacens, J.M., Y. Pouilloux, and J. Barrault. 2002. Selective Etherification of Glycerol to Polyglycerols over Impregnated Basic MCM-41 Type Mesoporous Catalysts. Applied Catalysis A: General 227 (1-2): 181-190.
- Darnoko, D., A.Nasution., G.Bagus. 2005. Produksi Biodiesel Dari Crude Palm Oil. Warta PPKS. Medan.
- Dow. 2012. Dow Liquid Separations. <http://www.dow.com/liquidseps>. (diunduh pada 3 Februari 2016).
- Dow. 2012. Dowex G-26(H). <http://www.dow.com/>. (diunduh pada 3 Februari 2016).
- Dunia Industri. 2015. Data Outlook Industri Oleokimia Dan Biodiesel 2015-2016. <http://duniaindustri.com/downloads/data-outlook-industri-oleokimia-dan-biodiesel-2015-2016>. (diunduh pada 3 Februari 2017).
- ESDM. 2015. Permen ESDM No.12 Tahun 2015, Tentang Manajemen Energi. Kementerian Enegi dan Sumber Daya Mineral. Jakarta. <http://www.esdm.go.id>. (diunduh pada 13 Januari 2017).

- Fauzi, Yan. 2002. *Kelapa Sawit, Budidaya, Pemanfaatan Hasil dan Limbah Analisa, Usaha dan Pemasaran*. Edisi Revisi. Penebar Swadaya. Jakarta.
- Hart, H. 1983. *Kimia Organik*. Edisi Keenam. Penerbit Erlangga. Jakarta
- Helwani, Z., M.R. Othman., N. Aziz., J. Kim., and W.J.N. Fernando. 2009. Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol: A review. *Applied Catalysis A: General*. Vol. 363: 1–10.
- Henard, M.C. 2007. Impacts on oil seed industry following biofuel boom. USDA Foreign Agricultural Service: GAIN Report No. FR7009, 2/16/2007: 1-5.
- Karinen, R.S. and A.O.I. Krause. 2006. New biocomponents from glycerol. *Applied Catalysis A: General* 306: 128-133.
- Keenan, C.W., C.K. Donald, dan H.W. Jesse. 1989. *Ilmu Kimia untuk Universitas edisi keenam Jilid 1*. Penerbit Erlangga. Jakarta
- Kesling Jr., H.S., L.J. Karas, and F.J. Liotta Jr. 1994. Diesel fuel. US Patent No. 5,308,365.
- Klepacova, K., D. Mravec, and M. Bajus. 2006. Etherification of glycerol and tert- butyl alcohol catalysed by ion exchange resin. *Chemical Paper* 60(3): 224-230.
- Klepacova, K., D. Mravec, and M. Bajus. 2005. Tert-butylation of glycerol catalyzed by ion-exchange resin. *Applied Catalysis A: General* 294: 141-147.
- Klepacova, K., D. Mravec, E. Hajekova, and M. Bajus. 2003. Etherification of glycerol. *petroleum and coal* 45(1-2): 54-57.
- Logsdon, J.E. 1994. Ethanol dalam Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. J.I. Kroschwitz and M.H. Grant. John Wiley & Sons Inc (Editor). edisi 4. Vol. 9: 812-860
- Marc, L.G. 2002. *Organic Chemistry 4th Edition*. Oxford University Press, New York. pp 408-411, 455-460.
- McMurry, J.1996. *Organic Chemistry 4th Edition*. Brooks/Cole Publishing Co. Pacific Grove.California. pp 632-715.
- Melero., Juan A., Vicenteb .,G. Paniaguaa., M. Moralesa., and G. Muñoz. 2012. Synthesis of oxygenated compounds for fuel formulation: Etherification of glycerol with ethanol over sulfonic modified catalysts. *Jurnal of Bioresour Technol*. Vol 103. Page : 142-151.

- Michael., Moran J., R. Clawges., and J. Zogorski. 2000. Identifying the usage patterns of methyl tertbutyl ether (MTBE) and other oxygenates in gasoline using gasoline survey. US Geological Survey. USA.
- Miner, C.S. and N.N. Dalton. 1953. Glycerol. Reinhold Publishing Co. New York. Pp 366-382.
- Noureddini, H. 2000. Process for producing biosolar fuel with reduced viscosity and a cloud point below thirty-two degree fahrenheit. US Patent No. 6,015,440.
- Nugraha, S.G. 2009. Kegunaan Gliserin. (<http://satriaigin.wordpress.com>). Diunduh Tanggal 17 Januari 2016
- Pariente, S., N. Tanchoux, and F. Fajula. 2009. Etherification of glycerol with ethanol over acid catalysts. *Green Chemistry*.11: 1256-1261
- Poedjiadi, A. 2006. *Dasar – Dasar Biokimia*. Edisi Revisi. UI – Press. Jakarta
- Rama, P. 2008. *Bioetanol Ubi Kayu Bahan Bakar Masa Depan*. Penerbit Agro Media. Jakarta.
- Rivai, M. 2013. Upaya Peningkatan Nilai Tambah Gliserol Hasil Samping Industri Biodisel di SBRC LPPM IPB. <http://sbrc.ipb.ac.id> (diunduh Februari 2016)
- Setyaningsih, D., S. Yuliani., dan A. Solechan. 2011. Optimasi proses sintesis gliserol tert-butyl eter (GTBE) sebagai aditif biodiesel. *Jurnal Teknologi Industri Pertanian*. Vol. 21 (1), 9-15. Hal: 12.
- Song, J. 2001. Effect of oxygenated fuel on combustion and emissions in a light-duty turbo diesel engine. *Journal of Energy Fuel* 16(2). pp 294–301.
- Widyastuti, L.,2007. Reaksi metanolisis minyak biji jarak pagar menjadi metil ester sebagai bahan bakar pengganti minyak diesel dengan menggunakan katalis KOH (Skripsi). Universitas Negeri Semarang. Semarang