

**ETERIFIKASI GLISEROL DAN ETANOL DENGAN KATALIS
AMBERJET 1600H UNTUK MENGHASILKAN ZAT ADITIF BIOSOLAR**

(Skripsi)

Oleh

YULFADILAH HAVIDH



**FAKULTAS PERTANIAN
UNIVERSITAS LAMPUNG
BANDAR LAMPUNG
2017**

ABSTRACT

ETHERIFICATION OF GLYCEROL AND ETHANOL WITH AMBERJET 1600H CATALYST TO PRODUCE BIODIESEL BIOOXYGENATE

By

Yulfadilah Havidh

Glycerol is a by-product of esterification reaction of a triglycerides and short chain alcohols. Glycerol can not be added to biodiesel as bio oxygenate directly, unless, it must be modified in order to have a good mixing with biodiesel. Glycerol modification is carried out by reacting glycerol and alcohol aided by a catalyst to produce ethyl glycerol ether function as bio oxygenate. The purpose of this research was to determine the appropriate conditions of etherification reaction to produce the highest glycerol conversion, selectivity, and yield. Ethers produced monoethyl glycerol ether (MEGE), diethyl glycerol ether (DEGE), and triethyl glycerol ether (TEGE). The research methods were arranged in Response Surface Method (RSM) with independent variables (catalyst concentration, mole ratio of glycerol to ethanol, and reaction temperature) affecting response variables (glycerol conversion, selectivity, and ether yield). The results show that the treatments produced MEGE only, they had not produced DEGE and TEGE. The best glycerol conversion was 95.88% at a catalyst concentration of 4% at a mole ratio of glycerol to ethanol of 6.17, while the temperature had no effect. The best selectivity was 72,55% at catalyst concentration of 4% and a mole ratio of

Yulfadilah Havidh

glycerol to ethanol of 9,36, while temperature had no effect. The best yield was 27.59% at the mole ratio of glycerol to ethanol of 9.36, while the catalyst concentration and the reaction temperature had no effect. Subsequent studies were suggested to add the treatment of reaction time, at the catalyst concentration ranged from 0.636% -2.20% and the mole ratio of glycerol to ethanol greater than 9.36 , and at the reaction temperature of more than 106.65 ° C to obtain DEGE and TEGE.

Keywords: Amberjet 1600H, bio oxygnate, ethanol, etherification, glycerol

ABSTRAK

ETERIFIKASI GLISEROL DAN ETANOL DENGAN KATALIS AMBERJET 1600H UNTUK MENGHASILKAN ZAT ADITIF BIOSOLAR

Oleh

Yulfadilah Havidh

Gliserol merupakan hasil samping dari transesterifikasi trigliserida dengan alkohol rantai pendek. Gliserol dapat dijadikan zat aditif biosolar yang dapat meningkatkan sifat-sifat fungsional biosolar, seperti meningkatkan angka setana. Namun, gliserol tidak dapat ditambahkan langsung dan harus dimodifikasi agar memiliki pencampuran yang baik dengan biosolar. Modifikasi gliserol dilakukan dengan proses eterifikasi gliserol dan alkohol dengan bantuan katalis untuk menghasilkan etil gliserol eter sebagai zat aditif. Tujuan penelitian adalah menentukan kondisi reaksi eterifikasi yang tepat untuk menghasilkan konversi gliserol, selektivitas, dan rendemen tertinggi. Jenis eter hasil reaksi adalah monoetil gliserol eter (MEGE), dietil gliserol eter (DEGE), dan trietil gliserol eter (TEGE). Metode penelitian disusun dalam racangan percobaan *Response Surface Method* dengan variabel bebas (konsentrasi katalis, nisbah mol etanol, dan suhu reaksi) yang mempengaruhi variabel respon (konversi gliserol, selektivitas, dan rendemen eter). Hasil penelitian menunjukkan bahwa dengan pelakuan yang ditetapkan hanya menghasilkan MEGE, belum menghasilkan DEGE dan TEGE. Konversi gliserol terbaik sebesar 95,88% pada konsentrasi katalis 4% dengan

nisbah mol etanol 6,17, sedangkan suhu tidak berpengaruh. Selektivitas terbaik sebesar 72,55% pada konsentrasi katalis 4% dengan nisbah mol etanol 9,36, sedangkan suhu tidak berpengaruh. Rendemen terbaik sebesar 27,59% dengan nisbah mol etanol 9,36, sedangkan konsentrasi katalis dan suhu reaksi tidak berpengaruh. Penelitian selanjutnya disarankan penambahan perlakuan lama reaksi, konsentasi katalis berkisar antara 0,636% - 2,20%, nisbah mol etanol lebih besar dari 9,36 dan suhu reaksi lebih dari 106,65°C untuk mendapatkan selektivitas eter yang beragam, yaitu DEGE dan TEGE.

Kata kunci : Amberjet 1600H, etanol, eterifikasi, gliserol, zat aditif

**ETERIFIKASI GLISEROL DAN ETANOL DENGAN KATALIS
AMBERJET 1600H UNTUK MENGHASILKAN ZAT ADITIF BIOSOLAR**

Oleh

YULFADILAH HAVIDH

Skripsi

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**

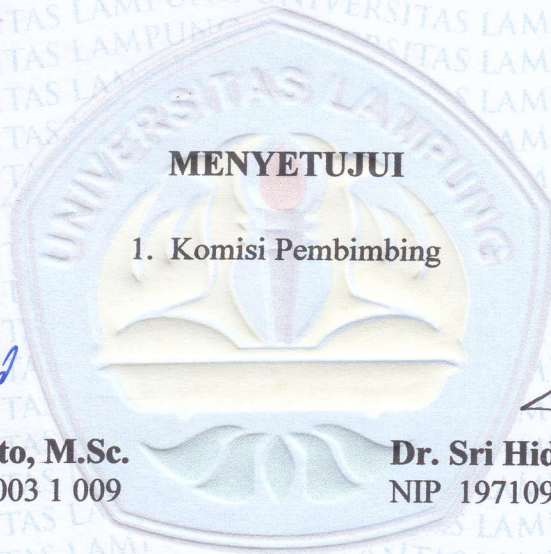
Judul Skripsi : **ETERIFIKASI GLISEROL DAN ETANOL
DENGAN KATALIS AMBERJET 1600H UNTUK
MENGHASILKAN ZAT ADITIF BIOSOLAR**

Nama Mahasiswa : **Yulfadilah Havidh**

No. Pokok Mahasiswa : 1014051017

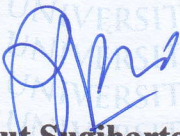
Program Studi : Teknologi Hasil Pertanian

Fakultas : Pertanian



MENYETUJUI

1. **Komisi Pembimbing**


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


Dr. Sri Hidayati, S.T.P., M.P.
NIP 19710930 199512 2 001

2. **Ketua Jurusan Teknologi Hasil Pertanian**


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

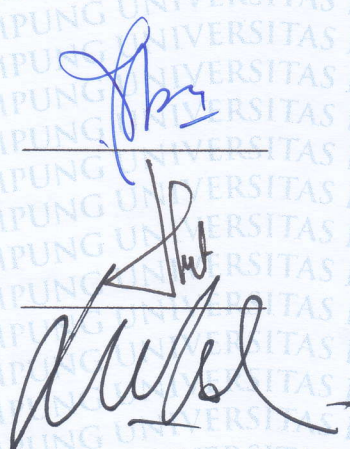
MENGESAHKAN

1. Tim Penguji

Ketua : Ir. Ribut Sugiharto, M.Sc.

Sekretaris : Dr. Sri Hidayati, S.T.P., M.P.

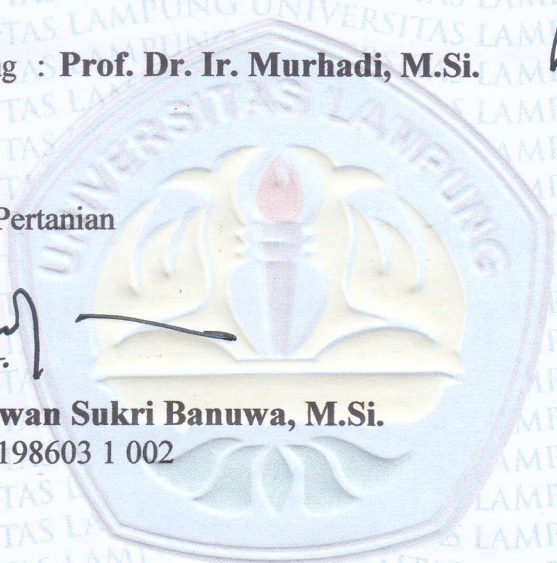
**Penguji
Bukan Pembimbing : Prof. Dr. Ir. Murhadi, M.Si.**



2. Dekan Fakultas Pertanian



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



Tanggal Lulus Ujian Skripsi : 27 September 2017

PERNYATAAN KEASLIAN HASIL KARYA

Saya adalah **Yulfadilah Havidh** NPM.**1014051017**

Dengan ini menyatakan bahwa apa yang tertulis dalam karya ilmiah ini adalah hasil kerja saya sendiri yang berdasarkan pada pengetahuan dan informasi yang telah saya dapatkan. Karya ilmiah ini tidak berisi material yang telah dipublikasikan sebelumnya atau dengan kata lain bukanlah 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, 27 September 2017
Yang membuat pernyataan



Yulfadilah Havidh
NPM. 1014051017

RIWAYAT HIDUP

Penulis dilahirkan di Kepahiang, Bengkulu pada tanggal 18 Juli 1992, sebagai putri kedua dari pasangan Bapak Mahfud dan Ibu Wisna Sari. Penulis memulai pendidikan di TK Al Falah Bustanul Athfal (ABA) Bandarjaya pada tahun 1997–1998; SD Negri 5 Bandarjaya pada tahun 1998–2004; SMP Negri 3 Terbanggi Besar pada tahun 2004–2007; SMA Negri 1 Terbanggi Besar pada tahun 2007–2010. Pada tahun 2010 penulis terdaftar sebagai mahasiswa Jurusan Teknologi Hasil Pertanian Fakultas Pertanian Universitas Lampung melalui jalur Penelusuran Kemampuan Akademik dan Bakat (PKAB) dan mendapatkan Beasiswa Bidik Misi 2010.

Selama diperguruan tinggi, penulis pernah menjadi asisten mata kuliah Matematika tahun 2011 dan Teknologi Hasil Perikanan dan Perairan tahun 2012. Penulis melaksanakan Kuliah Kerja Nyata di Desa Bengkulu Jaya Kecamatan Gunung Labuhan, Kabupaten Way Kanan pada bulan Januari 2013 dan Praktik Umum pada bulan Juni 2013 di PT. Keong Nusantara Abadi (Wong Coco) dengan judul "Mempelajari Pengawasan Mutu Nata de Coco Kemasan Kaleng di PT. Keong Nusantara Abadi Natar Lampung Selatan".

Penulis juga aktif dalam kegiatan kemahasiswaan diantaranya menjadi pengurus Himpunan Mahasiswa Jurusan Teknologi Hasil Pertanian kepengurusan sebagai Anggota Bidang III Pengabdian Masyarakat pada periode 2012–2013.

SANWACANA

Puji syukur penulis panjatkan kepada Allah SWT karena atas rahmat dan berkah-Nya penulis dapat menyelesaikan skripsi yang berjudul “Eterifikasi Gliserol dan Etanol dengan Katalis Amberjet 1600H untuk Menghasilkan Zat Aditif Biosolar”.

Dalam kesempatan ini penulis mengucapkan terimakasih kepada:

1. Bapak Prof. Dr. Ir. Irwan Sukri Banuwa, M.Si., selaku Dekan Fakultas Pertanian Universitas Lampung.
2. Ibu Ir. Susilawati, M.Si., selaku Ketua Jurusan Teknologi Hasil Pertanian Fakultas Pertanian Universitas Lampung sekaligus pembimbing akademik penulis atas segala bantuan yang diberikan selama penulis menimba ilmu di Universitas Lampung.
3. Bapak Ir. Ribut Sugiharto, M.Sc., selaku Pembimbing Pertama yang telah banyak memberikan pengarahan, bimbingan dan masukan dalam proses penyelesaian skripsi penulis.
4. Ibu Dr. Sri Hidayati, S.T.P., M.P., selaku Pembimbing Kedua yang telah banyak memberikan pengarahan, bimbingan dan masukan dalam proses penyelesaian skripsi penulis.
5. Bapak Prof. Dr. Ir. Murhadi, M.Si., selaku Penguji yang telah memberikan saran, dan evaluasi terhadap karya skripsi penulis.

6. Keluarga terkasih : Mama', Ayah, Uni, Adik-adikku, Nenek, Tek Ema dan seluruh keluarga besar atas do'a, dukungan riil, moril, motivasi, serta kasih sayang yang tiada henti demi keberhasilanku.

Semoga Allah SWT membalas segala kebaikan mereka, dan penulis berharap skripsi ini dapat bermanfaat bagi kita semua.

Bandar Lampung, 27 September 2017

Penulis

Yulfadilah Havidh

DAFTAR ISI

	Halaman
DAFTAR TABEL	v
DAFTAR GAMBAR	vi
 I. PENDAHULUAN	
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Tujuan Penelitian.....	3
1.3 Kerangka Pemikiran.....	3
1.4 Hipotesis.....	8
 II. TINJAUAN PUSTAKA	
2.1 Gliserol.....	9
2.2 Etanol.....	11
2.3 Eterifikasi.....	15
2.4 Katalisator.....	18
2.5 Biodiesel.....	22
 III. BAHAN DAN METODE	
3.1 Tempat dan Waktu Penelitian.....	25
3.2 Bahan dan Alat.....	25
3.3 Metode Penelitian.....	26
3.4 Pelaksanaan Penelitian.....	27
3.4.1 Persiapan bahan baku gliserol.....	28
3.4.2 Persiapan Katalis.....	29
3.4.3 Proses Eterifikasi.....	29

3.5 Pengamatan.....	32
3.5.1 Persiapan Sampel Analisis.....	32
3.5.2 Analisis Sampel pada GC.....	34

IV. HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Penelitian Pendahuluan.....	35
4.2 Konversi Gliserol.....	37
4.3 Selektivitas.....	42
4.4 Rendemen.....	47

V. KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan.....	56
5.2 Saran.....	57

DAFTAR PUSTAKA

LAMPIRAN

DAFTAR TABEL

Tabel	Halaman
1. Perbandingan bahan bakar etanol dengan bensin dan solar.....	13
2. Spesifikasi produk etanol konsentrasi 95%.....	14
3. Beberapa sumber minyak nabati sebagai bahan baku Biodiesel.....	24
4. Faktor, kode dan taraf kode pada reaksi eterifikasi gliserol dan etanol....	27
5. Desain percobaan 2^3 faktorial dengan 3 variabel bebas.....	28
6. <i>Retention time</i> standar.....	35
7. <i>Retention time</i> sampel.....	36
8. Hasil analisis konversi gliserol menggunakan GC.....	38
9. Hasil analisis selektivitas menggunakan GC.....	43
10. Hasil analisis rendemen eter.....	48

DAFTAR GAMBAR

Gambar	Halaman
1. Reaksi pembentukan biodiesel dan gliserol.....	10
2. Mekanisme reaksi eterifikasi etil eter gliserol pada atom karbon nomor 1 atau 3 molekul gliserol (alkohol primer).....	16
3. Mekanisme reaksi eterifikasi etil eter gliserol pada atom karbon nomor 2 molekul gliserol (alkohol sekunder).....	17
4. Diagram alir reaksi dengan dan tanpa katalis.....	19
5. Diagram alir proses eterifikasi dengan menggunakan mini reaktor.....	31
6. Diagram alir pengenceran larutan standar gliserol dan MEGE.....	33
7. Grafik <i>surface</i> permukaan respon konversi gliserol.....	39
8. (a) Kontur permukaan respon konversi gliserol sebagai fungsi dari konsentrasi katalis dengan nisbah mol etanol pada reaksi eterifikasi dengan suhu reaksi 90°C.....	40
(b) Kontur permukaan respon konversi gliserol sebagai fungsi dari nisbah mol etanol dengan suhu reaksi pada reaksi eterifikasi menggunakan katalis Amberjet 1600H dengan konsentrasi 4%.....	40
9. Prediksi pengaruh konsentrasi katalis dan nisbah mol etanol terhadap konversi gliserol pada suhu reaksi 90°C.....	40
10. Prediksi pengaruh nisbah mol etanol dan suhu reaksi terhadap konversi gliserol dengan penambahan katalis 4%.....	41

11. Prediksi pengaruh konsentrasi katalis, nisbah mol etanol dan suhu reaksi terhadap konversi gliserol.....	41
12. Grafik <i>surface</i> permukaan respon selektifitas.....	44
13. (a) Kontur permukaan respon selektivitas sebagai fungsi dari konsentrasi katalis dengan nisbah mol etanol pada reaksi eterifikasi dengan suhu reaksi 90°C.....	44
(b) Kontur permukaan respon selektivitas sebagai fungsi dari nisbah mol etanol dengan suhu reaksi pada reaksi eterifikasi menggunakan katalis Amberjet 1600H dengan konsentrasi 4%.....	45
14. Prediksi pengaruh konsentrasi katalis dan nisbah mol etanol terhadap selektivitas pada suhu reaksi 90°C.....	45
15. Prediksi pengaruh nisbah mol etanol dan suhu reaksi terhadap selektivitas dengan penambahan katalis 4%.....	45
16. Prediksi pengaruh konsentrasi katalis, nisbah mol etanol dan suhu reaksi terhadap selektivitas.....	46
17. Grafik <i>surface</i> permukaan respon rendemen eter.....	49
18. (a) Kontur permukaan respon rendemen sebagai fungsi dari konsentrasi katalis dengan nisbah mol etanol pada reaksi eterifikasi dengan suhu reaksi 90°C.....	49
(b) Kontur permukaan respon rendemen eter sebagai fungsi dari nisbah molekul etanol dengan suhu reaksi pada reaksi eterifikasi menggunakan katalis Amberjet 1600H dengan konsentrasi 4%.....	50
19. Prediksi pengaruh konsentrasi katalis dan nisbah mol etanol terhadap rendemen eter pada suhu reaksi 90°C.....	50

20. Prediksi pengaruh nisbah mol etanol dan suhu reaksi terhadap rendemen eter dengan penambahan katalis 4%.....	50
21. Prediksi pengaruh konsentrasi katalis, nisbah mol etanol dan suhu reaksi terhadap rendemen eter.....	51
22. Gliserol, etanol, Amberjet 1600H, dan tetrahidro furan (THF).....	95
23. Larutan Standar.....	95
24. Perangkat reaktor mini.....	96
25. Perangkat <i>Gas Chromatography</i> (GC).....	96
26. Hasil eterifikasi sebelum filtrasi dan setelah filtrasi.....	96
27. Sampel pembandingan (<i>refrence</i>).....	97
28. <i>Glass microfiber filter</i> , <i>pinset</i> , <i>syringe filter</i> dan <i>syringe injector</i>	97
29. Penimbangan berat katalis.....	97
30. Pendinginan tabung raktor mini setelah proses eterifikasi.....	98
31. Filtrasi sampel hasil reaksi eterifikasi.....	98
32. Pengenceran sampel hasil filtrasi dengan penambahan THF.....	99
33. Penginjeksian sampel hasil pengenceran.....	99

I. PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang dan Masalah

Biosolar merupakan bahan bakar alternatif sebagai bahan bakar pengganti solar dari minyak bumi. Biosolar memiliki keunggulan sebagai bahan bakar bersih dan merupakan sumber energi terbarukan. Biosolar adalah campuran ester asam lemak yang dihasilkan dari proses esterifikasi minyak nabati atau hewani dengan alkohol rantai pendek, seperti metanol dan etanol, dengan bantuan katalisator. Dalam produksi biosolar ini memiliki produk samping berupa gliserol. Dalam reaksi itu, setiap tiga mol ester asam lemak (biosolar) yang diproduksi menghasilkan satu mol gliserol (Karinen dan Krause, 2006). Sebagai produk samping biosolar, gliserol ini dihasilkan sebesar 10-15% dari kapasitas produksinya dengan tingkat kemurnian gliserol pada umumnya berkadar 40-50% karena masih mengandung komponen bahan pengotor lainnya (Rivai, 2013), yaitu sisa alkohol dan katalis.

Di Indonesia, kapasitas produksi industri biodiesel/biosolar mencapai 2,64 juta kL/tahun (Kementrian ESDM, 2010), maka akan dihasilkan gliserol kasar sekitar 264.000-396.000 kL/tahun. Peningkatan kapasitas produksi industri biosolar akan menyebabkan meningkatnya produksi gliserol kasar, sehingga jika hal tersebut tidak diiringi dengan kemajuan teknologi pemanfaatan dan perluasan pasar, maka ketersediaan gliserol yang berlebih tentu akan membuat harga gliserol di pasar

dunia menjadi jatuh, bahkan hal ini dapat menyebabkan gliserol akan menjadi limbah industri pengolahan biosolar. Meskipun gliserol digunakan dalam industri makanan, kosmetik, dan obat-obatan, permintaan dari industri tersebut tidak besar, bahkan di Amerika Serikat sekitar 350.000 ton gliserol dibakar setiap tahunnya (Henard, 2007). Untuk itu diperlukan metode konversi gliserol yang tidak hanya mampu menyerap kelebihan gliserol dalam jumlah banyak, tetapi juga produk konversinya dapat diserap secara masal.

Metode pemurnian gliserol dari hasil produksi biosolar memerlukan energi intensif dan berbiaya tinggi, sehingga kelebihan gliserol akan menjadi beban keuangan bagi produsennya. Salah satu metode baru pemanfaatan gliserol yaitu mengkonversi gliserol menjadi zat aditif (*biooxygenate*), yang digunakan dalam penggunaan biosolar sebagai zat tambahan. Gliserol mempunyai karakteristik sebagai zat anti beku, tetapi gliserol tidak dapat ditambahkan langsung ke dalam biosolar karena perbedaan polaritas sehingga dapat terdekomposisi dan terpolimerisasi selama pembakaran yang akan menyebabkan masalah pada mesin. Oleh karena itu, gliserol harus dimodifikasi agar dapat ditambahkan ke dalam bahan bakar (Karinen dan Krause, 2006). Salah satu metode baru pemanfaatan gliserol adalah mengkonversi gliserol dengan etanol menjadi monoetil gliserol eter (MEGE), dietil gliserol eter (DEGE), dan trietil gliserol eter (TEGE) yang berfungsi sebagai zat aditif (*biooxygenate biodiesel*).

Sintesis eter dari gliserol dan etanol membutuhkan kondisi reaksi yang sesuai. Telah banyak publikasi penelitian dan paten yang berhubungan dengan sintesis eter, tetapi penelitian-penelitian tersebut terfokus pada reaksi eterifikasi pada

alkohol tersier, seperti reaksi *tert*-butil alkohol dan gliserol dengan menggunakan katalisator fase padat (Klepacova *et al.*, 2003; 2005; 2006). Selain itu, terdapat juga penelitian yang membahas penambahan etanol (alkohol primer) pada proses eterifikasi gliserol dengan menggunakan asam sulfat yang dimodifikasi sebagai katalisator (Melero *et al.*, 2012). Penelitian yang membahas penambahan etanol pada proses eterifikasi gliserol dengan menggunakan katalisator fase padat seperti Amberjet 1600H belum dilakukan.

Penelitian ini merupakan usaha untuk menentukan kondisi reaksi eterifikasi yang optimum yang dapat menghasilkan zat aditif terbanyak. Sehingga dapat memanfaatkan gliserol yang merupakan hasil samping biosolar secara optimal.

1.2 Tujuan Penelitian

Tujuan penelitian ini adalah menentukan kondisi reaksi eterifikasi (konsentrasi Amberjet 1600H, nisbah mol etanol terhadap gliserol, dan suhu reaksi) yang tepat untuk menghasilkan konversi gliserol, selektivitas, dan rendemen eter tertinggi.

1.3 Kerangka Pemikiran

Biosolar adalah bahan bakar yang dibuat dari minyak nabati melalui proses transesterifikasi. Transesterifikasi adalah suatu reaksi kesetimbangan antara trigliserida dengan alkohol untuk membentuk metil ester atau biosolar dan menghasilkan *by product* yang berupa gliserol (Hambali *et al.*, 2006). Dalam reaksi itu, setiap tiga mol ester asam lemak (biosolar) yang diproduksi menghasilkan satu mol gliserol (Karinen dan Krause, 2006). Gliserol dapat dimanfaatkan sebagai zat aditif biosolar karena memiliki karakteristik sebagai zat

anti beku dan juga dapat meningkatkan angka setana. Namun gliserol tidak dapat ditambahkan langsung ke dalam biosolar karena perbedaan polaritas sehingga dapat terdekomposisi dan terpolimerisasi selama pembakaran yang akan menyebabkan masalah pada mesin. Gliserol harus dimodifikasi agar dapat ditambahkan ke dalam bahan bakar (Karinen dan Krause, 2006). Salah satu caranya yaitu dengan mengkonversi gliserol menjadi zat aditif biosolar.

Pencampuran zat aditif (*biooxygenate*) dalam biosolar dapat menurunkan emisi partikular, menurunkan viskositas, menurunkan titik beku, dan menurunkan titik awan (*cloud point*) (Noureddini, 2000; Kesling *et al.*, 1994). Penambahan zat aditif (*biooxygenate*) ke dalam bahan bakar dapat menurunkan komponen hidrokarbon yang tidak terbakar dan meningkatkan efisiensi mesin diesel (Noureddini, 2000). Selain itu, penambahan zat aditif (*biooxygenate*) ke dalam biosolar akan meningkatkan volume produksi biosolar sebesar 15%.

Berdasarkan laporan Klepacova *et al.* (2005) yang menyebutkan bahwa, gliserol tributil eter memiliki sifat daya bakar yang dapat meningkatkan mutu bahan bakar bensin, biosolar dan campuran biosolar/solar, bila eter tersebut dicampurkan ke dalam bahan bakar, maka eterifikasi gliserol dan etanol dengan bantuan katalis Amberjet 1600H diharapkan dapat membentuk dietil gliserol eter (DEGE) dan trietil gliserol eter (TEGE) serta memiliki sifat yang sama dengan gliserol tributil eter. Keuntungan lain dari menggunakan gliserol dan etanol adalah bahwa bahan-bahan tersebut merupakan sumber energi terbarukan, seperti biosolar.

Reaksi eterifikasi antara gliserol dan etanol dipengaruhi oleh beberapa faktor, antara lain nisbah reaktan, suhu reaksi, lama reaksi, dan keberadaan katalis (jenis

dan konsentrasi). Menurut laporan Klepacova *et al.* (2003), kondisi terbaik reaksi eterifikasi antara gliserol dan *tert*-butil alkohol untuk menghasilkan (MTBG, DTBG dan TTBG), antara lain jenis katalis (pada penelitian ini menggunakan Amberlyst 15), konsentrasi katalis 5%, suhu reaksi 90°C, lama reaksi 3 jam, dan nisbah mol *tert*-butil alkohol terhadap gliserol yaitu 4. Dalam penelitian ini akan diteliti beberapa faktor reaksi sebagai perlakuan yaitu konsentrasi katalis, nisbah mol etanol terhadap gliserol, dan suhu reaksi.

Ebbing dan Wrington (1990) menyatakan bahwa, waktu yang dibutuhkan suatu reaksi untuk menghasilkan suatu produk bergantung pada karakteristik pereaksi dan produk serta kondisi reaksi yang berlangsung. Berdasarkan penelitian Klepacova *et al.* (2003), lama reaksi eterifikasi terbaik yang dilakukan adalah selama 3 jam, sedangkan pada penelitian Behr dan Obendorf (2003), lama reaksi eterifikasi terbaik adalah selama 5 jam. Dalam penelitian ini lama reaksi yang digunakan yaitu selama 4 jam.

Mereaksikan gliserol dan etanol akan membutuhkan katalis. Katalis dapat meningkatkan laju reaksi dengan cara mempengaruhi energy pengaktifan suatu reaksi kimia. Keberadaan katalis akan menurunkan energy pengaktifan, sehingga reaksi dapat berjalan dengan cepat (Utomo dan Laksono, 2007). Katalis dengan karakteristik asam kuat akan menghasilkan produk yang lebih baik dalam konversi gliserol. Hal ini disebabkan karena asam kuat dapat memberikan proton pada gugus hidroksil gliserol menjadi karbokation *intermediate* yang selanjutnya membentuk etil gliserol eter (Marc, 2002). Dalam laporan Behr dan Obendorf (2003) disebutkan bahwa, toluena asam sulfonat dan asam fosfotungstat

menunjukkan konversi gliserol dan hasil produk yang lebih baik dibandingkan katalis lain karena sifatnya yang asam. Namun, kedua katalis tersebut bersifat homogen yang artinya larut dalam gliserol. Hal tersebut menyebabkan pemisahan/pemurnian dan daur ulang katalis akan menjadi sulit. Oleh karena itu, dibutuhkan katalis heterogen dalam penelitian ini. Katalis heterogen (seperti resin pertukaran ion asam kuat) memiliki sifat yang ramah lingkungan. Zeolit berpori besar maupun ion makroretikular katalis Amberlyst umumnya digunakan sebagai katalis untuk produksi *oxygenates* eter alifatik yang digunakan dalam bensin. Klepacova *et al.* (2006) menggunakan katalis asam kuat komersial untuk reaksi gliserol dengan *tert*-butil alkohol. Pada penelitian ini digunakan katalis heterogen Amberjet 1600H yang juga merupakan salah satu katalis dengan karakteristik asam kuat.

Selain jenis dan karakteristik katalis yang berpengaruh terhadap suatu reaksi kimia, konsentrasi katalis yang digunakan dan suhu reaksi juga berpengaruh. Menurut Klepacova *et al.* (2003), jika konsentrasi katalis rendah maka konversi gliserol yang dihasilkan akan rendah sedangkan jika terlalu tinggi akan tidak efektif karena konversi gliserol sudah mencapai maksimal. Sama halnya dengan suhu reaksi, sehingga diperlukan kondisi optimum dari konsentrasi katalis dan suhu reaksi. Behr dan Obendorf (2003) menemukan bahwa, 2% katalis menghasilkan tingkat konversi gliserol yang tinggi pada 90°C. Konversi gliserol maksimal menjadi eter dicapai dengan menggunakan 5% (b/b) Amberlyst 15 pada 90°C (Klepacova *et al.*, 2003). Selain itu, Klepacova *et al.* (2005; 2006) menunjukkan bahwa tingkat maksimum konversi gliserol dan selektivitas maksimum untuk produksi di- dan tri-eter dihasilkan dari penambahan 6,7%

Amberlyst 35 pada suhu 60°C dan 5% Amberlyst 35 pada suhu 90°C. Namun, konversi gliserol mengalami penurunan pada suhu 120°C, juga terjadi pada konsentrasi katalis dari 7,5% hingga 10% Amberlyst 15 pada suhu 90°C setelah reaksi 2 jam (Klepacova *et al.*, 2003). Selain itu, kinerja katalitik juga dipengaruhi oleh tingkat kemurnian gliserol yang digunakan, semakin sedikit kandungan air pada gliserol akan meningkatkan kinerja katalitik (Melero *et al.*, 2010). Roze *et al.* (2013) menyatakan bahwa, untuk meningkatkan konversi gliserol yaitu dengan pengeringan awal katalis dan gliserol sebelum dipakai, karena kandungan air dapat menghambat reaksi.

Rasio mol etanol dan gliserol merupakan salah satu faktor yang sangat penting, karena eterifikasi merupakan reaksi setimbang, maka dibutuhkan etanol yang berlebih agar kesetimbangan mengarah pada pembentukan etil gliserol eter. Penggunaan etanol yang tinggi berfungsi untuk meminimalisir terbentuknya *by product* dari gliserol (Melero *et al.*, 2010). Klepacova *et al.* (2006) menyatakan bahwa, reaksi eterifikasi antara gliserol dan *tert*-butil alkohol merupakan reaksi kesetimbangan dengan hasil samping berupa air. Selain itu, konversi gliserol yang menghasilkan eter meningkat dengan meningkatnya nisbah mol *tert*-butil alkohol terhadap gliserol. Hal tersebut ditunjukkan pada penelitian Klepacova *et al.* (2006) yang menyebutkan bahwa, nisbah mol *tert*-butil alkohol terhadap gliserol sebesar 2 menghasilkan 25% eter, sedangkan nisbah mol *tert*-butil alkohol terhadap gliserol sebesar 8 menghasilkan 77% eter.

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilaporkan di atas, maka konsentrasi katalis yang berpengaruh berkisar antara 2%-7,5%, sehingga konsentrasi katalis

yang diteliti yaitu 2%, 4%, dan 6%. Suhu yang berpengaruh berkisar antara 60°C - 120 °C, sehingga suhu reaksi yang diteliti pada percobaan yaitu 70 °C, 90 °C, dan 110 °C. Nisbah mol etanol yang digunakan dalam penelitian ini adalah 4,6, dan 8 dengan menggunakan katalis Amberjet 1600H.

1.4 Hipotesis

Hipotesis yang diajukan pada penelitian ini yaitu terdapat kondisi reaksi eterifikasi (konsentrasi Amberjet 1600H, nisbah mol etanol terhadap gliserol, dan suhu reaksi) yang optimum untuk menghasilkan konversi gliserol, selektivitas, dan rendemen eter tertinggi.

II. TINJAUAN PUSTAKA

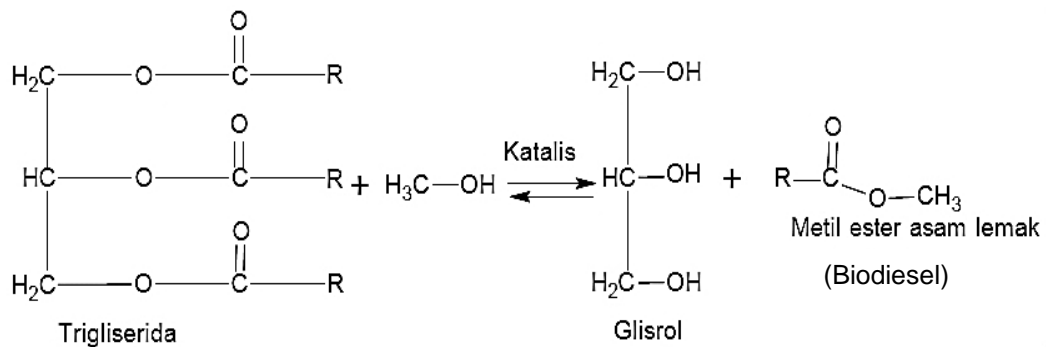
2.1 Gliserol

Gliserol ialah suatu trihidroksi alkohol yang terdiri atas 3 atom karbon. Jadi tiap atom karbon mempunyai gugus $-OH$. Satu molekul gliserol dapat mengikat satu, dua, tiga molekul asam lemak dalam bentuk ester, yang disebut monogliserida, digliserida dan trigliserida. Gliserol memiliki berat molekul sebesar 92,09 g/mol. Gliserol memiliki sifat fisik berupa cairan tidak berwarna, tidak berbau, dapat juga berupa cairan kental dengan rasa yang manis, memiliki densitas 1,26g/ml dengan titik lebur $18,2^{\circ}C$ dan titik didih $290^{\circ}C$.

Gliserol dapat diperoleh dengan cara penguapan, kemudian dimurnikan dengan distilasi pada tekanan rendah. Pada umumnya lemak apabila dibiarkan lama di udara akan menimbulkan rasa dan bau yang tidak enak. Hal ini disebabkan oleh proses hidrolisis yang menghasilkan asam lemak bebas. Di samping itu dapat pula terjadi proses oksidasi terhadap asam lemak tidak jenuh yang hasilnya akan menambah bau dan rasa yang tidak enak. Oksidasi asam lemak tidak jenuh akan menghasilkan peroksida dan selanjutnya akan terbentuk aldehida. Inilah yang menyebabkan terjadinya bau dan rasa yang tidak enak atau tengik. Gliserol digunakan dalam industri farmasi dan kosmetika sebagai bahan dalam preparat yang dihasilkan (Austin, 1985). Di samping itu gliserol berguna bagi kita untuk sintesis lemak di dalam tubuh. Gliserol yang diperoleh dari hasil penyabunan

lemak atau minyak adalah suatu zat cair yang tidak berwarna dan mempunyai rasa yang agak manis, larut dalam air dan tidak larut dalam eter (Poedjiadi, 2006).

Gliserol alami pada dasarnya diperoleh sebagai produk samping di dalam produksi asam lemak ester atau sabun dari minyak atau lemak. Menurut Dieclemann dan Heinz (1990), gliserol diperoleh dari pemecahan trigliserida dari sumber-sumber alam seperti lemak hewan atau minyak nabati dengan memakai metode saponifikasi, transesterifikasi atau dengan hidrolisis. Pembuatan bahan bakar biodiesel melalui proses transesterifikasi minyak nabati dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Reaksi pembentukan biodiesel dan gliserol

Transesterifikasi adalah suatu reaksi antara trigliserida dengan alkohol membentuk biodiesel dan gliserol. Pada proses transesterifikasi, gliserol yang dihasilkan mengandung impuritas yang cukup tinggi, yaitu sabun (sebagai lemak), garam, metanol dan katalis sehingga perlu dilakukan pemurnian agar dapat dimanfaatkan.

2.2 Etanol

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 membangkitkan polaritas pada molekul dan menimbulkan ikatan hidrogen antar molekul. Sifat-sifat kimia dan fisik etanol sangat tergantung pada gugus hidroksil.

Studi spektroskopi inframerah menunjukkan bahwa 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. Dalam keadaan uap, molekul-molekul etanol bersifat *monomeric* (Longsdon, 1994). Pada tekanan $>0,114$ bar (11,5 kPa) etanol dan air dapat membentuk larutan *azeotrop* (larutan yang mendidih seperti cairan murni : komposisi uap dan cairan sama) (Seader dan Kurtyka, 1984). Pada keadaan atmosferik (1 atm) campuran ini terdiri dari etanol 95,57% (massa) atau 97,3% (volume) atau 89,43% (mol), dan air 4,43% (massa) atau 2,7% (volume) atau 10,57% (mol). Pada kondisi ini larutan mendidih pada temperatur $78,15^\circ C$ (Kosaric *et al.*, 1993; Seader dan Kurtyka, 1984).

Etanol memiliki titik beku yang rendah, sehingga larutan akuatik etanol memiliki titik beku lebih rendah dari air. Etanol juga dapat digunakan untuk membunuh mikroorganisme dan bakteri. Etanol banyak digunakan sebagai pelarut, germisida, minuman, bahan anti beku, bahan bakar dan senyawa antara untuk sintesis senyawa-senyawa organik lainnya. Etanol sebagai pelarut banyak

digunakan dalam industri farmasi, kosmetika dan resin maupun laboratorium. Di Indonesia, industri minuman merupakan penggunaan terbesar etanol, disusul berturut-turut oleh industri asam asetat, industri farmasi, kosmetika, rumah sakit dan industri lainnya. Sebagai bahan baku, etanol digunakan untuk pembuatan senyawa asetaldehid, butadiena, dietil eter, etil asetat, asam stearat dan sebagainya.

Penggunaan etanol sebagai bahan bakar, 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. Perbandingan karakter bahan bakar etanol dengan bensin dan solar disajikan dalam Tabel 1. (Bailey, 1996).

Tabel 1. Perbandingan bahan bakar etanol dengan bensin dan solar

No.	Parameter	Satuan	Bahan bakar		
			Etanol	Bensin	Solar
1	Titik didih	°C	77,8-78,33	26,67-225	190,56-332,22
2	Densitas	Kg/L	0,791	0,719-0,779	0,815-0,875
3	Tekanan uap Reid (RVP)	bar	0,16-0,17	0,55-1,03	(1,03-1,52)10 ⁻³
4	Tekanan uap Reid campuran	bar	1,24-1,52	0,55-1,03	0
5	Kalor penguapan	kJ/Kg	841,99-930,4	325,6-395,4	232,59-604,75
6	Titik penyalaaan sendiri	°C	365-425	–	203,89-260
7	Batas penyalaaan	%	3,3-19,0	1,0-8,0	0,6-5,5
8	Perbandingan Udara : bahan bakar (AF)	(massa)	8,97-9,0	14,5-14,7	14,6-15,0
9	Temperatur nyala adiabatik	°C	1930	1977,2	2053,89
10	Kalor pembakaran netto (LHV)	MJ/L	18,96-19,03	27,29-29,30	32,23-32,55
11	Angka oktan (R+M)/2*)	–	96-113	85-96	Tidak Berlaku
12	Energi spesifik (SE=LHV/AF)	kJ/Kg	6977,9	6791,6	Tidak Berlaku

Sumber : Bailey (1996)

Keterangan: *)R= angka oktan *reasearch*, dan M= angka oktan motor. angka oktan adalah skala sembarang yang didasarkan pada kinerja campuran dari iso-oktana (2,2,4- trimetil pentana), yang tahan ketuk dan n-heptana yang rata terhadap ketuk. Iso-oktana mempunyai angka oktan 100 sedangkan n-heptana mempunyai angka oktan 0. **) : SE= energi spesifik, merupakan harga perbandingan kalor pembakaran netto (LHV) dengan perbandingan bahan bakar : udara (AF), menunjukkan jumlah kalor yang dilepaskan per satuan udara yang ditambahkan.

Jenis etanol yang digunakan untuk bahan bakar adalah etanol anhidrous (absolut) dan etanol berair (konsentrasi 85-95%). Baik gasohol (campuran 10-20% volume etanol absolut dengan bensin) maupun etanol berair telah digunakan oleh pemerintah Brasillia (Kosaric *et al.*, 1993). Gasohol dengan kadar etanol 10%

volume lazim disebut bahan bakar E-10. Spesifikasi produk etanol 95% yang paling lazim di produksi dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Spesifikasi produk etanol konsentrasi 95%

No.	Parameter	Satuan	Nilai batas ^{*)}
1	Konsentrasi rata-rata pada 16°C (<i>proof</i>)		Min. 192,4 (min 96,2% vol)
2	Spesifikasi gravitasi 16°C		0,7870-0,7950
3	Konsentrasi alkohol derajat tinggi	ppm. v/v	<10
4	Konsentrasi metanol	ppm, v/v	<40
5	Residu tidak menguap	mg/100m L	max 2,5
6	Derajat keasaman sebagai asam asetat	ppm	6-12
7	Uji penampakan		bersih, bebas dari padatan dan kontaminan
8	Warna	Pt-Co	max 10
9	Waktu permanganat	menit	min 4,0
10	Asetaldehid	ppm, v/v	<10

Sumber : William (2000)

Keterangan: ^{*)} Spesifikasi produk pada *Pekin Plant Fuel-Grade Ethanol*

Campuran bensin dengan etanol dapat mengurangi emisi gas buang seperti karbon monoksida dan senyawa organik mudah menguap. Karbon monoksida merupakan gas tidak berwarna, tidak berbau dan beracun yang dapat mereduksi aliran oksigen pada darah. Etanol dapat menggantikan senyawa timbal (TEL) sebagai senyawa pengungkit angka oktan bensin. Setiap pencampuran sejumlah 10% etanol, akan menaikkan angka oktan sampai 3 digit. Etanol juga merupakan bahan bakar yang dapat diperbarukan. Bahan baku pembuatan etanol, yaitu karbohidrat digolongkan sebagai bahan bakat yang dapat diperbarukan.

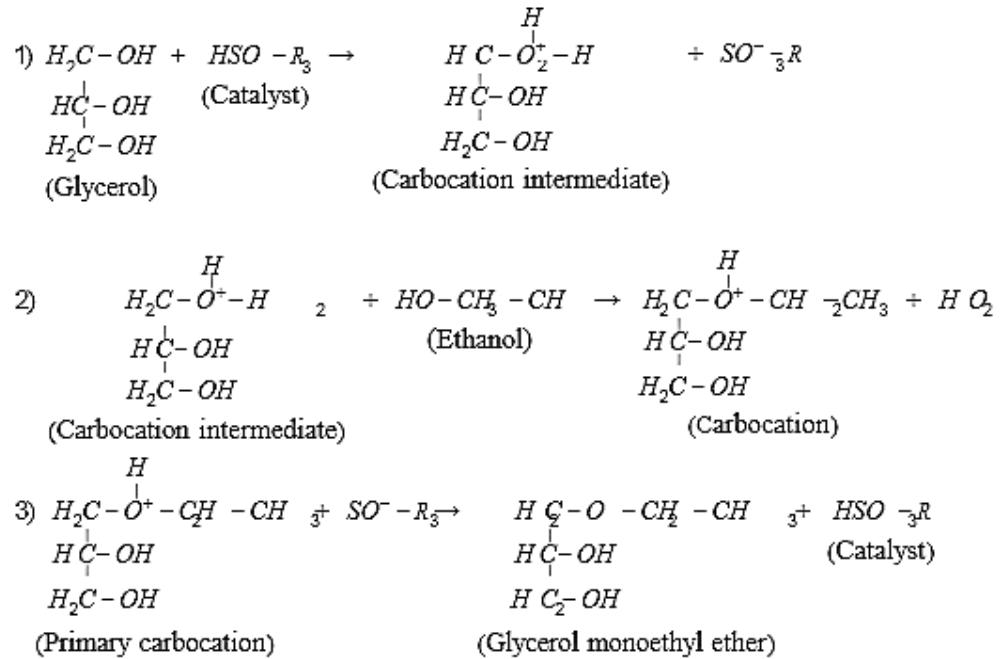
Namun bahan bakar etanol memiliki beberapa kekurangan antara lain:

menghasilkan emisi nitrogen oksida (NO_x) dan senyawa aldehid lebih besar. E-10

menghasilkan emisi NO_x sebanyak 3% lebih besar daripada bensin biasa. Senyawa aldehid dapat berbentuk asetaldehid dan formaldehid, yang dihasilkan dari reaksi dekomposisi etanol. E-10 menghasilkan senyawa asetaldehid dua kali lebih besar daripada bensin dan kadar formaldehid $\pm 30\%$ lebih tinggi (Bailey, 1996). Emisi ini juga dihasilkan oleh bahan bakar bensin yang dicampur dengan senyawa oksigenat (seperti metil *tert*-butil eter (MTBE) dan etil *tert*-butil eter (ETBE)).

2.3 Eterifikasi

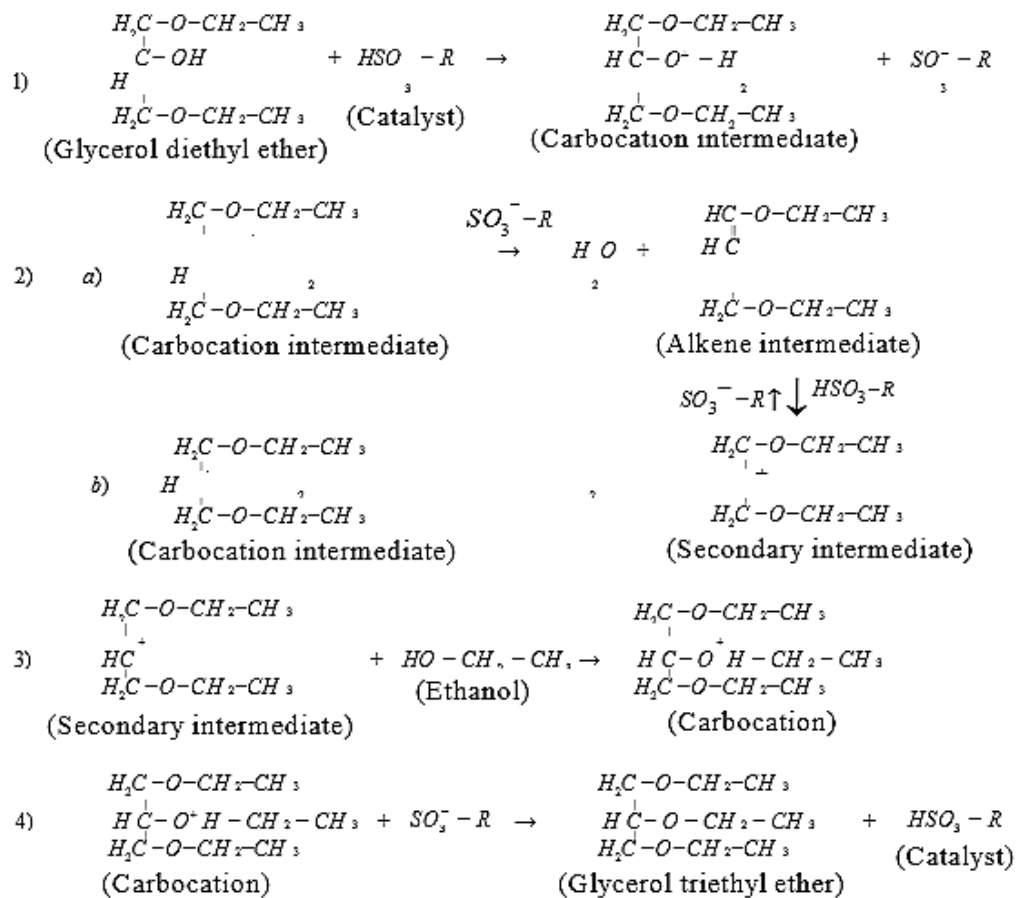
Eter memiliki dua senyawa organik sama yang terikat dengan atom oksigen (R-O-R'). Eter memiliki geometri molekul mirip dengan air, disebutkan bahwa atom oksigen adalah *sp³-hybrid* dengan tipe struktur tetrahedral. Eter dapat dibuat secara industri dengan dehidrasi alkohol oleh katalis asam. Dalam produksi eter dari alkohol primer, reaksi terjadi dengan perpindahan $\text{S}_{\text{N}}2$ air dari molekul etanol terprotonasi oleh atom oksigen dalam gugus hidroksil dari alkohol sekunder (McMurry, 1996). Reaksi ini terjadi melalui mekanisme tiga langkah yang melibatkan karbokation *intermediate*. Pada langkah pertama, gugus hidroksil menerima proton dari asam katalis dalam jenis reaksi asam-basa Bronsted. Berikutnya, ikatan oksigen karbon rusak dalam disosiasi asam-basa Lewis untuk menghasilkan air dan karbokation primer. Karbokation primer cepat bereaksi dengan alkohol sekunder. Akhirnya, basa konjugat dari asam katalis menghilangkan proton dari karbokation di reaksi asam-basa Bronsted lainnya (Marc, 2002).



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

Asam kuat seperti H_2SO_4 dan H_3PO_4 , dapat mengkatalisis reaksi β -eliminasi di mana air hilang dari alkohol sekunder atau tersier untuk menghasilkan alkena.

Alkohol sekunder dan tersier dapat bereaksi dengan alkohol primer untuk menghasilkan eter simetris pada perlakuan dengan asam kuat encer dalam pelarut alkohol (Marc, 2002). Alkohol sekunder atau tersier mudah kehilangan air setelah protonasi untuk membentuk baik (a) / alkena tersier sekunder, diikuti dengan pembentukan karbokation sekunder / tersier relatif stabil atau (b) karbokation sekunder / tersier relatif stabil sebagai perantara. Ketika derivat karbokation dari alkohol sekunder atau tersier yang terbentuk bereaksi cepat dengan etanol, maka yang akan dihasilkan lebih besar adalah sebagai pelarut (Marc, 2002).



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

Pembentukan eter dan alkena dari alkohol sekunder dan tersier melibatkan karbokation *intermediate*, dan kondisi menentukan produk yang diinginkan. Dehidrasi alkohol sekunder atau tersier untuk membentuk alkena hanya akan didukung dalam kondisi suhu yang relatif tinggi dan dilanjutkan penghilangan air. Pembentukan langsung karbokation tersier akan didukung dalam kondisi ringan. Saat etanol dihasilkan lebih besar, maka etanol harus langsung bereaksi dengan karbokation menengah. Setiap alkena terbentuk di bawah kondisi yang ringan akan terprotonasi menjadi karbokation *intermediate*, yang akan bereaksi dengan etanol (Marc, 2002).

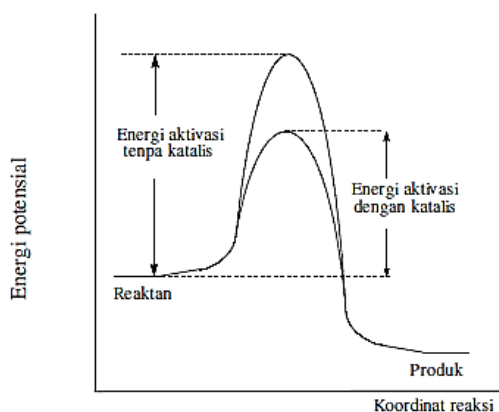
Karena tiga kelompok hidroksil, gliserol dapat membentuk mono-, di- dan tri-eter, poliglicerol atau eter campuran gliserol dengan alkohol lainnya (Miner dan Dalton, 1953). Namun, polimerisasi gliserol menjadi poligliserol harus dibatasi, oleh karena itu, reaksi membutuhkan katalis dasar (Barrault *et al.*, 2004 ; Clacens *et al.*, 2002).

2.4 Katalisator

Penambahan etanol untuk gliserol akan membutuhkan katalis. Menurut Satterfield (1980) konsep dasar katalis adalah zat yang dalam jumlah kecil dapat menyebabkan perubahan yang besar. Definisi katalis yang lebih tepat belum ada karena katalis selalu berkembang dari waktu ke waktu. Akan tetapi definisi katalis yang dapat diusulkan bahwa katalis adalah suatu zat yang dapat meningkatkan laju reaksi tanpa zat tersebut terkonsumsi dalam proses reaksi. Konsep dasar ini berasal dari pendekatan secara kimiawi terhadap katalis, yaitu bahwa reaksi terkatalisis adalah proses siklis dimana katalis membentuk kompleks dengan reaktan, kemudian katalis terdesorpsi dari produk akhirnya kembali ke bentuk semula. Menurut Augustine (1996), katalis adalah substansi yang dapat meningkatkan laju reaksi pada suatu reaksi kimia yang mendekati kesetimbangan dimana katalis tersebut tidak terlibat secara permanen. Karena katalis dan reaktan saling berinteraksi sebelum terjadinya suatu zat antara (*intermediate*) yang reaktif. Dari zat antara tersebut akan terbentuk suatu produk. Interaksi katalis dengan reaktan dapat terjadi secara homogen (mempunyai fasa yang sama) maupun heterogen (mempunyai fasa yang berbeda).

Katalis meningkatkan laju reaksi dengan cara mempengaruhi energi pengaktifan suatu reaksi kimia. Keberadaan katalis akan menurunkan energi pengaktifan, sehingga reaksi dapat berjalan dengan cepat (Utomo dan Laksono, 2007).

Diagram reaksi tanpa dan dengan katalis disajikan pada Gambar 4.



Gambar 4. Diagram reaksi dengan dan tanpa katalis (Utomo dan Laksono, 2007)

Reaksi katalisis heterogen adalah reaksi yang menggunakan katalis yang mempunyai fasa yang berbeda dengan fasa reaktannya. Reaksi katalisis heterogen biasanya menggunakan katalis padatan dimana interaksi terjadi di permukaan padatan/gas atau cairan/padatan. Pusat aktivitas katalis terjadi di permukaan pori padatan katalis. Agar interaksi reaktan dengan pusat aktif katalis dapat berlangsung, reaktan harus berpindah dari fasa cair ke permukaan katalis. Menurut Augustine (1996), reaksi katalisis heterogen memiliki tahapan-tahapan yang lebih kompleks dibandingkan dengan reaksi katalisis homogen. Hal ini terjadi karena pada reaksi katalisis heterogen, katalis tidak terdistribusi merata ke dalam media reaksi.

Lima tahap penting pada reaksi katalisis heterogen agar reaksi berjalan sempurna yaitu:

- a. Transpor reaktan ke permukaan katalis
- b. Interaksi (adsorpsi) reaktan pada katalis.
- c. Reaksi pada permukaan katalis yang melibatkan satu atau lebih reaktan teradsorpsi.
- d. Desorpsi produk dari permukaan katalis
- e. Transpor produk menjauh dari katalis.

Menurut Triyono (1998), inti dari reaksi katalisis terjadi pada tahap ketiga, akan tetapi tahap kedua dan keempat termasuk dalam perubahan kimia, sehingga data kecepatan reaksi yang diamati melingkupi data dari ketiga tahap tersebut.

Pengukuran energi aktivasi merupakan aplikasi dari kombinasi ketiga tahap tersebut. Tahap kedua, ketiga dan keempat merupakan penentu laju reaksi dengan ciri-ciri:

- a. Laju reaksi sebanding dengan massa katalis atau konsentrasi komponen aktif
- b. Laju reaksi tidak dipengaruhi oleh pengadukan
- c. Energi pengaktifan biasanya lebih besar dari 25 kJ.mol^{-1}

Katalis heterogen (seperti resin pertukaran ion asam kuat) memiliki sifat yang ramah lingkungan. Zeolit berpori besar atau ion makroretikular resin Amberlyst umumnya digunakan sebagai katalis untuk produksi oxygenates eter alifatik digunakan dalam bensin (MTBE, ETBE, dan TAME). Klepacova *et al.* (2006) menggunakan resin pertukaran ion asam kuat komersial untuk reaksi gliserol dengan *tert*-butil alkohol. Sejumlah peneliti telah menyelidiki sintesis eter tersier

butil eter (ETBE) dengan metode langsung menggunakan berbagai katalis termasuk Amberlyst-15, Zeolit, asam heteropoli (HPA), KHSO_4 , NaHSO_4 , dan H_2SO_4 . Peneliti lain juga telah melaporkan pada reaksi gliserol dengan alkohol tersier menggunakan berbagai katalis, yang termasuk Amberlyst-15 dan 35, ZeolitAH dan A-BAE, HPA, dan nafion HNR- 50.

Konversi gliserol maksimal dalam eter dicapai setelah reaksi 3 jam dengan menggunakan 5% Amberlyst 15 pada 90°C (Klepacova *et al.*, 2003). Behr dan Obendorf (2003) menemukan bahwa, 2% katalis menghasilkan tingkat konversi gliserol yang tinggi setelah 5 jam pada 90°C . Selain itu, Klepacova *et al.* (2006; 2005) menunjukkan bahwa, tingkat maksimum konversi gliserol dan selektivitas maksimum untuk produksi di- dan tri-eter dihasilkan dari penambahan 6,7% Amberlyst 35 pada suhu 60°C dan 5% Amberlyst 35 pada suhu 90°C .

Polimer Amberlyst berdasarkan resin pertukaran ion adalah stirena kopolimer divinil benzen dengan berbagai sifat permukaan, porositas, dan kelompok fungsional. Kelompok fungsional umumnya dari jenis asam sulfat. Resin ini disediakan dalam bentuk gel atau reticular makro manik-manik bulat (Rohn dan Hass, 2007). Ada dua jenis Amberlyst yang digunakan secara luas untuk produksi eter, baik di laboratorium dan komersial, yaitu Amberlyst 15 dan Amberlyst 35.

Zeolit adalah padatan mikro aluminosilikat. Zeolit sintetis banyak digunakan sebagai katalis dalam industri petrokimia. Bentuk Zeolit terhidrogenasi (disiapkan oleh ion-exchange) adalah asam kuat solid dan dapat memfasilitasi sejumlah reaksi asam-katalis, seperti isomerisasi, alkilasi, dan eterifikasi (Mumpton, 1999; Clifton, 1987). Dalam reaksi etanol dengan *tert*-butil alkohol

untuk menghasilkan etil *tert*-butil eter (ETBE), aktivitas katalitik β -Zeolit adalah kurang dari Amberlyst-15. Di sisi lain, selektivitas β -Zeolit lebih besar dari Amberlyst-15, sehingga hasil ETBE sama (Assabumrungrat *et al.*, 2002).

Amberjet 1600H merupakan resin pertukaran ion dengan ukuran partikel seragam, berbentuk gel, resin pertukaran kation asam kuat dengan kombinasi kapasitas sangat tinggi dan stabilitas yang menawarkan kinerja tingkat lanjut dalam aplikasi pertukaran ion. Amberjet 1600H memiliki stabilitas fisik yang luar biasa dan stabilitas oksidatif dari resin kation yang tersedia secara komersial, baik gel atau berpori. Kapasitas tersedia yang sangat tinggi yaitu 36-43% (bentuk H^+) meningkatkan kapasitas operasi Amberjet 1600H sebesar $\geq 2,40$ eq/L (bentuk H^+) dibandingkan dengan resin kation konvensional, ketika diterapkan regenerant asam kuat (H_2SO_4 atau HCl). Amberjet 1600H memiliki batas suhu operasi $135^\circ C$ ($275^\circ F$) (Rohn dan Hass, 2008).

2.5 Biosolar (*Biodiesel*)

Biosolar atau metil ester merupakan salah satu jenis bahan bakar yang bersifat terbarukan karena bersumberkan dari sumber daya hayati, seperti minyak nabati. Minyak nabati memiliki potensi sebagai sumber bahan bakar yang terbarukan, sekaligus sebagai alternatif bahan bakar minyak yang berbasis petroleum atau minyak bumi (Korus *et al.*, 2000). Pemilihan bahan baku minyak nabati dan lemak hewani sangat tergantung pada kondisi geografis dan potensi bahan baku yang dimiliki oleh suatu daerah (Knothe, 2005). Selain menggunakan minyak yang diperoleh dari proses ekstraksi, biodiesel juga dapat diproduksi

menggunakan minyak yang sudah digunakan seperti minyak goreng bekas seperti yang telah dilakukan oleh Hasibuan *et al.* (2009).

Biosolar dapat diproduksi melalui proses esterifikasi dan transesterifikasi tergantung pada bahan baku yang digunakan. Reaksi esterifikasi dilakukan untuk menghasilkan ester dari asam lemak dengan menggunakan pereaksi alkohol dalam suasana asam, sedangkan reaksi transesterifikasi dilakukan untuk mengkonversi trigliserida menjadi alkil ester dengan pereaksi alkohol dalam suasana basa. Pada penggunaan minyak nabati sebagai bahan baku pembuatan biosolar, jumlah kandungan asam lemak bebas minyak nabati yang digunakan akan menentukan tahapan proses pembuatan biodiesel. Knothe *et al.* (2005) menyatakan bahwa, minyak nabati dengan jumlah asam lemak bebas dibawah 5% masih memungkinkan untuk ditransesterifikasi dengan menggunakan katalis basa. Akan tetapi untuk minyak nabati dengan kandungan asam lemak bebas lebih dari 5%, maka sabun yang terbentuk sebagai hasil reaksi antara asam lemak dan basa akan menghambat reaksi transesterifikasi, sehingga biosolar tidak terbentuk dengan baik. Walaupun demikian, Nakpong dan Wootthikanokkhan (2010) menyatakan bahwa, sebagian peneliti membatasi proses produksi biosolar yang memungkinkan hanya dengan reaksi transesterifikasi adalah minyak nabati yang kandungan asam lemak bebasnya dibawah 1%. Proses produksi biosolar yang hanya melibatkan proses transesterifikasi saja biasa disebut sebagai proses produksi biosolar satu tahap.

Biosolar digunakan sebagai bahan bakar alternatif pengganti bahan bakar minyak bumi karena ramah lingkungan yaitu *biodegradable* dan *non toxic*. Pembakaran

biosolar mampu mengurangi emisi sebesar 20%. Beberapa sumber alternataif minyak nabati sebagai bahan baku biosolar dapat dilihat pada Tabel 3. (Hambali *et al.*, 2007).

Tabel 3. Beberapa sumber minyak nabati sebagai bahan baku biosolar

Nama Lokal	Nama Latin	Sumber Minyak	Isi % Berat Kering
Jarak Pagar	<i>Jatropha Curcas</i>	Inti biji	40-60
Jarak Kaliki	<i>Ricinus Communis</i>	Biji	45-50
Kacang Suuk	<i>Arachis Hypogea</i>	Biji	35-55
Kapok / Randu	<i>Ceiba Pantandra</i>	Biji	24-40
Karet	<i>Hevea Brasiliensis</i>	Biji	40-50
Kecipir	<i>Psophocarpus Tetrag</i>	Biji	15-20
Kelapa	<i>Cocos Nucifera</i>	Inti biji	60-70
Kelor	<i>Moringa Oleifera</i>	Biji	30-49
Kemiri	<i>Aleurites Moluccana</i>	Inti biji	57-69
Kusambi	<i>Sleichera Trijuga</i>	Sabut	55-70
Nimba	<i>Azadiruchta Indica</i>	Inti biji	40-50
Saga Utan	<i>Adenantha Pavonina</i>	Inti biji	14-28
Sawit	<i>Elais Suincencis</i>	Sabut dan biji	45-70 + 46-54
Nyamplung	<i>Callophyllum Lanceatum</i>	Inti biji	40-73
Randu Alas	<i>Bombax Malabaricum</i>	Biji	18-26
Sirsak	<i>Annona Muricata</i>	Inti biji	20-30
Srikaya	<i>Annona Squosa</i>	Biji	15-20

Sumber : Hambali *et al.* (2007)

Biosolar memiliki beberapa kelebihan dibanding bahan bakar diesel petroleum/bensin (Haryanto, 2002). Kelebihan tersebut antara lain (1) merupakan bahan bakar yang tidak beracun dan dapat dibiodegradasi, (2) mempunyai bilangan setana yang tinggi, (3) mengurangi emisi karbon monoksida, hidrokarbon dan NOx dan (4) terdapat dalam fase cair. Selain itu biodiesel memiliki keuntungan lain, yaitu emisi biosolar bebas sulfur, meningkatkan pendapatan petani, mengurangi beban impor akan bahan bakar serta karakteristik biosolar tidak berbeda jauh dengan solar.

III. BAHAN DAN METODE

3.1 Tempat dan Waktu Penelitian

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

3.2 Bahan dan Alat

Bahan yang digunakan pada penelitian ini antara lain yaitu gliserol dengan kemurnian 85%, etanol absolut, tetrahidro furan(THF), katalis Amberjet 1600H, aquades, 3-etoksi-1,2-propanediol (MEGE), 1,3-dietoksi-2-propanol (DEGE), 3-etoksi propionaldehid dietil asetal (TEGE), gas hidrogen, gas nitrogen, dan gas helium.

Alat yang digunakan antara lain reaktor mini berupa tabung silinder yang terbuat dari *stainless steel* dilengkapi dengan penunjuk suhu dan tekanan (beserta alat penunjang pengatur voltase pada *heater* dan kunci pas), oven, neraca analitik, desikator, gelas piala, *erlenmeyer*, *syringe filter*, pipet ukur, gelas ukur, *magnetic stirrer*, *stirrer* pada *hotplate*, botol kaca transparan, vial gelap dan transparan, pinset, *glass microfiber filter*, corong, mikro pipet, pipet tip, *syringe injector*, dan *Gas Chromatography* (GC).

3.3 Metode Penelitian

Penelitian ini disusun dalam rancangan percobaan RSM (*Response Surface Methodology*) untuk menentukan kondisi optimum pada reaksi eterifikasi gliserol dan etanol menghasilkan zat aditif biosolar. RSM (*Response Surface Methodology*) merupakan salah satu metode optimasi kondisi proses (Rao *et al.*, 2002). RSM adalah kumpulan matematika teknik dan statistik yang berguna untuk mengembangkan, meningkatkan, dan mengoptimalkan proses, yang mana respon dipengaruhi oleh beberapa faktor (variable independen) dan mendapatkan model hubungan antara variable bebas dan respon serta mendapatkan kondisi proses yang menghasilkan respon terbaik. RSM dapat digunakan untuk mempelajari hubungan antara respon dengan beberapa faktor yang berpengaruh (Hidayati *et al.*, 2016).

RSM (*Response Surface Methodology*) perama kali diajukan sejak tahun 1951 yang merupakan sekumpulan teknik matematika dan statistika yang berguna untuk menganalisis permasalahan dimana beberapa variabel idependen mempengaruhi variabel respon dan tujuan akhirnya adalah untuk mengoptimalkan respon (Iriawan dan Astuti, 2006). RSM memiliki beberapa kelebihan, yaitu meminimalkan pengamatan dengan menggunakan rancangan percobaan dan optimasi menggunakan pendugaan persamaan respon yang dihasilkan (Isnaini *et al.*, 2012).

Percobaan disusun dalam bentuk 2^3 faktorial dengan 3 variabel bebas yang dicobakan yaitu konsentrasi katalis Amberjet 1600H (K), nisbah mol etanol (R), dan suhu reaksi (S) dan variabel respon berupa konversi gliserol, selektivitas, dan

rendemen eter dengan satuan percobaan terdiri 8 unit percobaan faktorial, 6 ulangan center point, dan 6 pengaruh kuadrat. Optimasi reaksi eterifikasi gliserol dan etanol dilakukan dengan berbagai konsentrasi katalisator (2%, 4%, dan 6% dari jumlah gliserol yang direaksikan), nisbah moletanol terhadap gliserol(4, 6, dan 8), dan suhu reaksi (70°C, 90 °C, dan 110 °C). Faktor, kode, dan taraf kode perlakuan dapat dilihat pada Tabel 4 dan rancangan percobaan pada penelitian ini menggunakan desain percobaan 2^3 yang dapat dilihat pada Tabel 5.

Tabel 4. Faktor, kode, dan taraf kode pada reaksi eterifikasi gliserol dan etanol

No.	Faktor	Kode	Taraf Kode				+ α +1,68
			- α -1,68	Rendah -1	Tengah 0	Tinggi +1	
1	Konsentrasi Amberjet 1600H(%)	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

Keterangan:

$$\alpha = \sqrt[4]{2^k}$$

k = jumlah faktor atau variabel bebas

$$\alpha = \sqrt[4]{2^3} = 1,68$$

3.4 Pelaksanaan Penelitian

Penelitian ini dilakukan melalui tiga tahapan, yaitu persiapan bahan baku, persiapan katalis, dan proses eterifikasi. Parameter yang diamati adalah konversi gliserol, selektivitas, dan rendemen eter. Data diolah menggunakan perangkat lunak Minitab versi 17 untuk mendapatkan bentuk permukaan respon dan plot kontur serta analisis keragaman dari respon penelitian.

Tabel 5. Desain percobaan 2^3 faktorial dengan 3 variabel bebas

Run	Taraf Kode			Taraf Tak Terkode		
	K	R	S	Konsentrasi katalis (%)	Nisbah mol etanol terhadap gliserol	Suhu reaksi (°C)
1	-1	-1	-1	2	4	70
2	1	-1	-1	6	4	70
3	-1	1	-1	2	8	70
4	1	1	-1	6	8	70
5	-1	-1	1	2	4	110
6	1	-1	1	6	4	110
7	-1	1	1	2	8	110
8	1	1	1	6	8	110
9	-1,68	0	0	0,64	6	90
10	1,68	0	0	7,36	6	90
11	0	-1,68	0	4	2,64	90
12	0	1,68	0	4	9,36	90
13	0	0	-1,68	4	6	56,4
14	0	0	1,68	4	6	123,6
15	0	0	0	4	6	90
16	0	0	0	4	6	90
17	0	0	0	4	6	90
18	0	0	0	4	6	90
19	0	0	0	4	6	90
20	0	0	0	4	6	90

Keterangan:

-1,68 = titik terendah perlakuan

-1 = titik rendah perlakuan

0 = titik tengah perlakuan

1 = titik tinggi perlakuan

1,68 = titik tertinggi perlakuan

3.4.1 Persiapan Bahan Baku Gliserol

Bahan baku yang digunakan adalah gliserol dengan konsentrasi 85% dikeringkan untuk menghilangkan air yang masih terkandung di dalamnya. Pengeringan gliserol dilakukan dengan menggunakan oven blower pada suhu 105°C selama 5 jam dan dikontrol sampai berat gliserol konstan. Kemudian gliserol yang telah dikeringkan disimpan dalam desikator agar tetap kering.

3.4.2 Persiapan Katalis

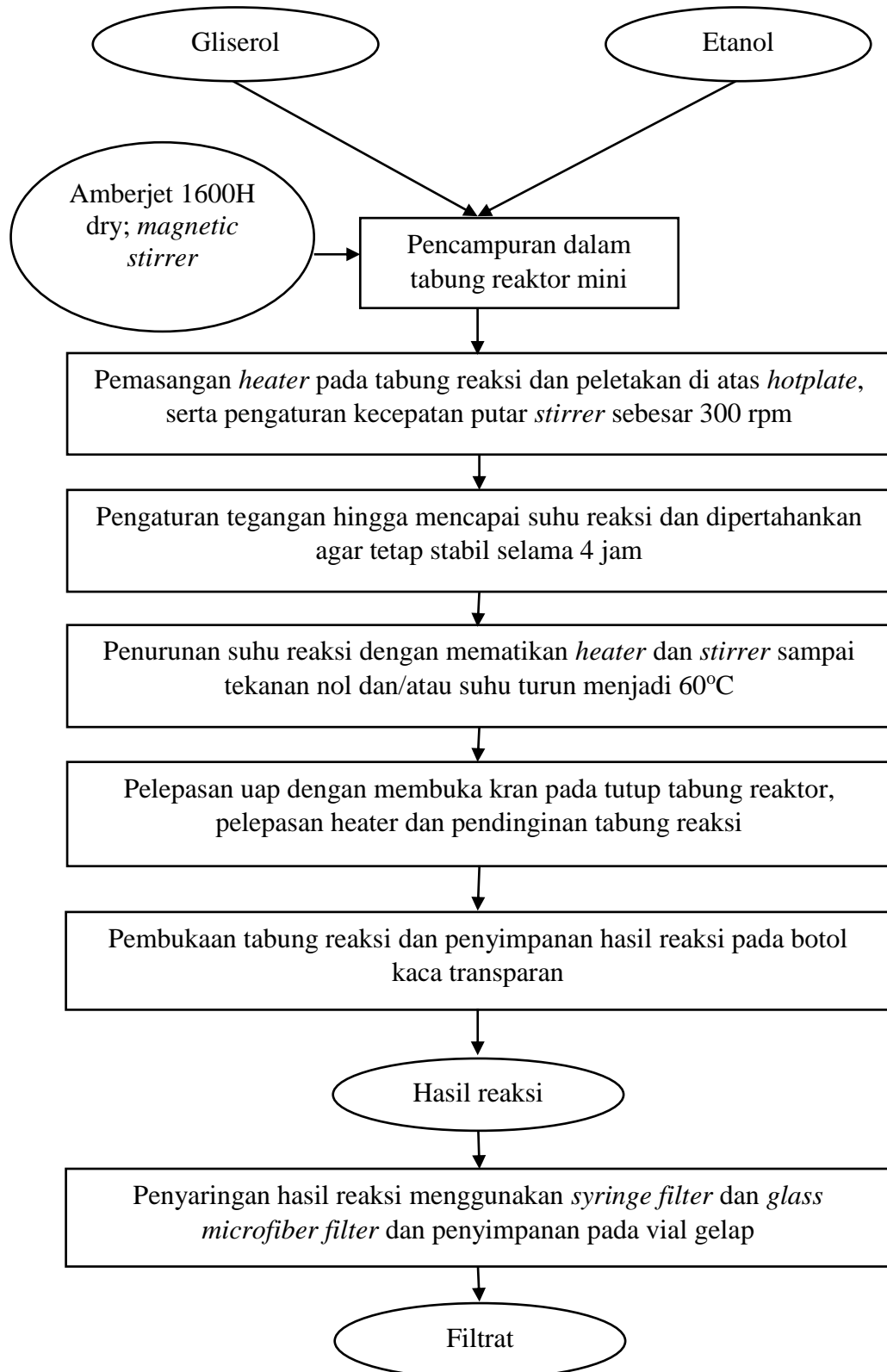
Katalis yang digunakan yaitu Amberjet 1600H dalam bentuk butiran yang masih mengandung sedikit air, sehingga tidak dapat langsung digunakan. Oleh karena itu, Amberjet 1600H perlu dikeringkan terlebih dahulu. Konsentrasi situs aktif, yaitu asam sulfonat, dalam Amberjet 1600H adalah $\geq 2,40$ equiv./L (Rohn dan Hass, 2008). 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 Amberjet 1600H yang akan digunakan hanya dikeringkan menggunakan oven pada suhu 105°C sampai kering selama 3 jam tanpa dicuci terlebih dahulu.

3.4.3 Proses Eterifikasi

Eterifikasi dilakukan dengan mereaksikan gliserol dan etanol dengan bantuan katalis serta penentuan rasio mol gliserol dan etanol sesuai perlakuan. Kemudian campuran larutan gliserol dan etanol dimasukkan dalam tabung reaktor mini lalu ditambahkan katalis sesuai perlakuan serta *magnetic stirrer*. Rincian penggunaan gliserol, etanol, dan katalis setiap perlakuan dapat dilihat pada Lampiran 1.

Kemudian tabung reaksi ditutup dengan rapat, *heater* dipasang pada badan tabung dan diletakkan di atas *hotplate* yang dilengkapi dengan *stirrer*. *Stirrer* dan *heater* dinyalakan, dengan kecepatan putar sebesar 300 rpm dan tegangan diatur untuk mencapai suhu pemanasan yang diinginkan sesuai perlakuan. Konsentrasi Amberjet 1600H, perbandingan rasio mol antara gliserol dan etanol dan suhu yang menjadi perlakuan dapat dilihat pada Tabel 4. Setelah mencapai suhu yang diinginkan, suhu tersebut dipertahankan dengan mengatur tegangan pada regulator

listrik. Reaksi berlangsung selama 4 jam pada suhu yang sesuai dengan perlakuan. Kemudian *heater* dan *stirrer* dimatikan, sampai tekanan menjadi nol dan/atau suhu menurun hingga 60°C, kran pada tutup tabung dibuka agar uap keluar. *Heater* dilepaskan agar tabung dingin atau tabung reaktor direndam dalam air agar cepat dingin. Tabung reaktor dibuka dan hasil reaksi disimpan dalam botol kaca transparan. Kemudian disaring menggunakan *syringe filter* yang dilengkapi *glass microfiber filter* dan disimpan dalam vial gelap ukuran 5 ml. Diagram alir proses eterifikasi dengan menggunakan reaktor mini dapat dilihat pada Gambar 5.



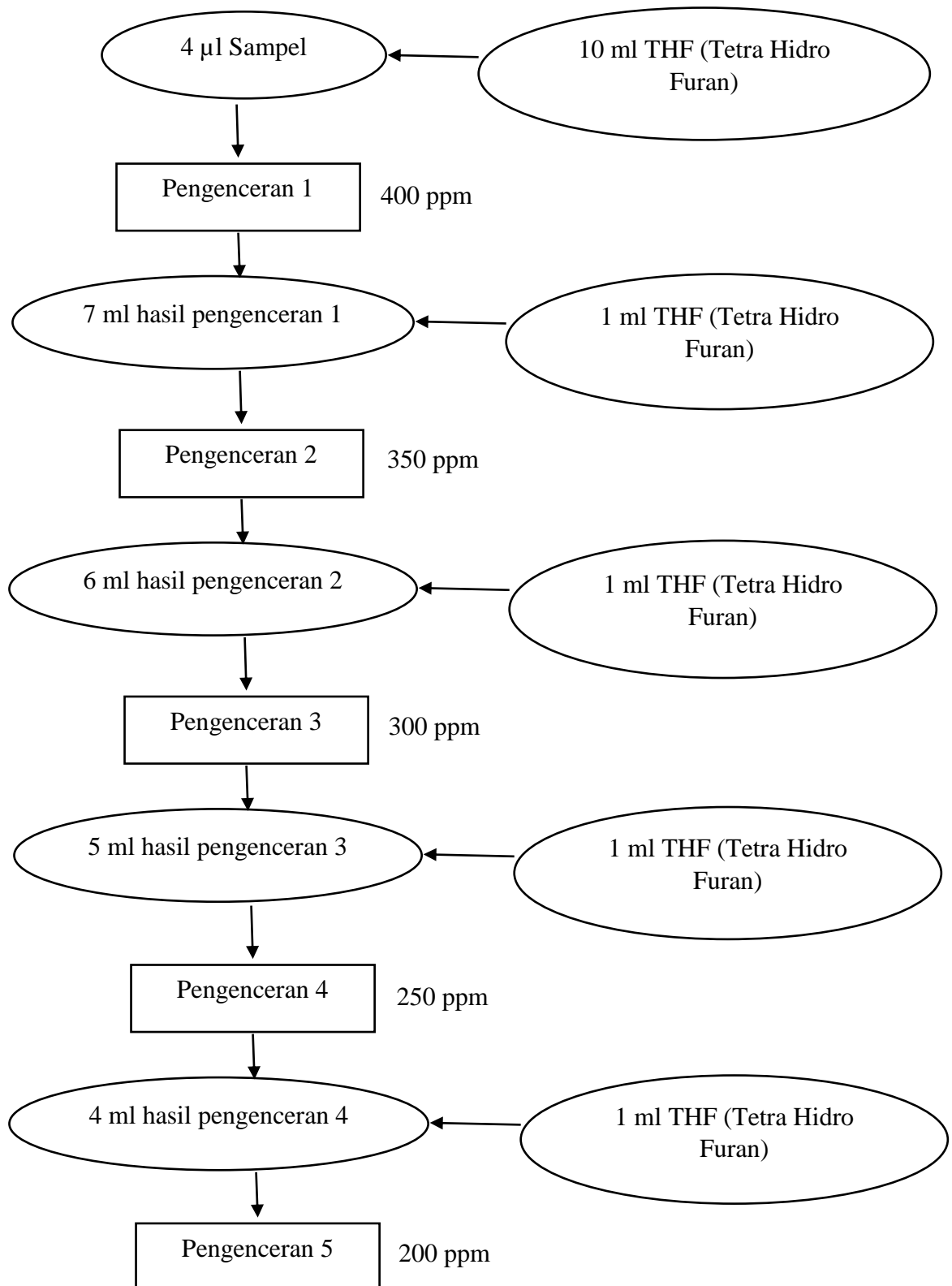
Gambar 5. Diagram alir proses eterifikasi dengan menggunakan reaktor mini

3.5 Pengamatan

3.5.1 Persiapan sampel analisis

Hasil filtrasi dan standar diencerkan dengan menggunakan pengencer yaitu tetrahidrofuran (THF). Standar yang dianalisis menggunakan kromatografi gas berupa gliserol murni, etanol, pengencer tetrahidro furan (THF), monoetil gliserol eter (MEGE), dietil gliserol eter (DEGE), dan trietil gliserol eter (TEGE). Selain itu ada 5 sampel pembanding berdasarkan rasio mol etanol : gliserol (tanpa penambahan katalis dan pada suhu 0°C) yang juga dianalisis menggunakan GC.

Hasil filtrasi, etanol, pengencer THF, dan sampel pembanding dilakukan satu kali pengenceran yaitu dengan konsentrasi larutan 400 ppm, sedangkan untuk standar gliserol dan monoetil gliserol eter (MEGE) dilakukan pengenceran 5 kali. Hal itu dibutuhkan untuk membentuk kurva linear dan menentukan persamaan regresi yang digunakan untuk mengkalibrasi output gliserol pada sampel menjadi ppm. Pengenceran standar gliserol dengan masing-masing konsentrasi larutan yaitu 400 ppm, 350 ppm, 300 ppm, 250 ppm, dan 200 ppm. Pengenceran MEGE dengan konsentrasi 47,2 ppm, 54,18 ppm, 300 ppm, 350 ppm, dan 400 ppm. Diagram alir pengenceran larutan standar gliserol dan MEGE dapat dilihat pada Gambar 6.



Gambar 6. Diagram alir pengenceran larutan standar gliserol dan MEGE

3.5.2 Analisis sampel pada GC

Hasil pengenceran larutan di analisis menggunakan *Gas Chromatography* (GC) Shimadzu 2010 yang dilengkapi dengan kolom polar RTx Wax Carbowax (panjang 30 m, ketebalan film 0,25 μm , dan diameter 0,25 mm) dan detektor *Flame Ionisation Detector* (FID). Program dimulai pada suhu 60°C yang ditahan selama 5 menit. Kemudian, temperatur meningkat sebesar 10°C/menit hingga temperatur akhir 220°C dan ditahan selama 5 menit. Ruang injektor dan detektor diatur pada suhu 250°C dan aliran helium diatur sebesar 1,4ml/menit. Jika program sudah *ready*, hasil pengenceran larutan yang akan dianalisis diinjeksikan masing-masing sebanyak 1 μl secara bergantian, dengan menggunakan *syringe* pada *injection port* dan dilakukan *running* pada GC. Data output analisis GC berupa kurva kromatogram yang digunakan untuk mengolah data untuk menentukan variabel respon. Variabel respon yang diuji pada reaksi eterifikasi gliserol dan etanol, yaitu: 1) konversi gliserol ;2) selektivitas ;3) rendemen.

Definisi konversi dan selektivitas adalah:

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

Selektivitas = {(jumlah eter) / (jumlah gliserol bereaksi)} x 100%

Rendemen= Konversi x Selektivitas x 100 (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. Penelitian ini hanya menghasilkan monoetil gliserol eter (MEGE), belum menghasilkan dietil gliserol eter (DEGE) dan trietil gliserol eter (TEGE).
2. Nisbah mol etanol berpengaruh secara kuadratik terhadap konversi gliserol, sedangkan konsentrasi katalis Amberjet 1600H dan suhu reaksi tidak berpengaruh. Kondisi optimasi eterifikasi yang menghasilkan konversi gliserol 100% yaitu dengan konsentrasi katalis Amberjet 1600H 0,636%, nisbah mol etanol 5,49, dan suhu reaksi 56,36°C.
3. Nisbah mol etanol berpengaruh linear dan kuadratik terhadap selektivitas. Kondisi optimum reaksi eterifikasi yang dapat menghasilkan selektivitas 73,60% yaitu dengan konsentrasi katalis 2,20%, nisbah mol etanol 9,36, dan suhu reaksi sebesar 106,65°C.
4. Nisbah mol etanol berpengaruh secara kuadratik terhadap rendemen eter, sedangkan konsentrasi katalis Amberjet 1600H dan suhu reaksi tidak berpengaruh. Kondisi optimasi eterifikasi yang menghasilkan rendemen eter 27,59% yaitu dengan konsentrasi katalis Amberjet 1600H 0,636%, nisbah mol etanol 9,36, dan suhu reaksi 56,36°C.

5.2 Saran

Berdasarkan hasil penelitian disarankan pada penelitian selanjutnya dilakukan optimasi kondisi reaksi eterifikasi gliserol dan etanol menggunakan katalis Amberjet 1600H dengan penambahan perlakuan lama reaksi, konsentrasi katalis berkisar antara 0,636% - 2,20%, nisbah mol etanol >9,36 dan suhu reaksi >106,65°C untuk mendapatkan selektivitas eter yang beragam, yaitu DEGE dan TEGE.

DAFTAR PUSTAKA

- Assabumrungrat, S., W. Kiatkittipong, N. Sevitoon, P. Prasertdam dan S. Goto. 2002. Kinethics of Liquid Phase Synthesis of Ethyl Tert-Butyl Ether from Tert-Butyl Alcohol and Ethanol Catalyzed by B-Ziolite Supported on Monolith. *International Journal of Chemical Kinetics*. 34 (5): 292-299.
- Augustine, R.L. 1996. *Heterogenous Catalysis for Chemist*. Marcel Dekker. New York.
- Austin. 1985. *Shereve's Chemical Process Industries*. Mc Graw-Hill Book Co. Tokyo
- Bailey, B.K. 1996. *Performance of Ethanol as a Transportation Fuelin Hand Book on Bioethanol : Production and Utilization*. Editor C.E. Wayman, Taylor & Francis. Washington. Hlm.37-60.
- Barrault, J., J.M. Clacens dan Y. Pouilloux. 2004. Selective Oligomerization of Glycerol over Mesoporous Catalysts. *Topics in Catalysis*. 27 (1-4): 137-142.
- Behr, A. and L. Obendorf. 2003. Development of a Process for the Acid-Catalyzed Etherification of Glycerine and Isobutene Forming Glycerine Tertiary Butyl Ether. *Engineering Life Science*. 2: 185-189.
- Dieckleemann, G. dan H.J. Heinz. 1990. *The Basic of Olechemistry*. Published Peter Pump Gmbh. Jerman.
- Ebbing, D.D. dan M.S. Wrighton.1990. *General Chemistry 3rd Edition*. Houghton Mifflin Company. USA.
- Clacens,J.M., Y. Pouilloux dan J. Barrault. 2002. Selective etherification of glycerol to polyglycerols over impregnated basic MCM-41 type mesoporous catalysts. *Applied Catalysis A: General* 227: 181-
- Clifton, R.A. 1987. Natural and Synthetic Zeolites.*US Bureau of Mine Information Circular*. 9140: 1-21.
- Hambali, E., S. Mujdalipah, A.H. Tambunan, A.W. Pattiwiri dan R. Hendroko. 2007. *Teknologi Bioenergi*. Agro Media Pustaka. Jakarta Selatan.

- Haryanto, B. 2002. *Bahan Bakar Alternatif Biodiesel*. Fakultas Teknik. Jurusan Teknik Kimia. Universitas Sumatra Utara. USU Digital Library. Sumatra Utara.
- Hasibuan, S., A. Ma'ruf dan Sahirman. 2009. Biodiesel from Low Grade Used Frying Oil Using Esterification Transesterification Process. *Makara Sains*. 13;2:105-110.
- Henard, M.C. 2007. Pus Impacts on Oil Seed Industry Following Biofuel Boom. *USDA Foreign Agricultural Service: GAIN Report No. FR7009, 2/16/2007*: 1-5.
- Hidayati, S., S. Zuidar dan A. Fahreza. 2016. Optimasi Produksi Pulp Formacell dari Tandan Kosong Kelapa Sawit (TKKS) dengan Metode Permukaan Respon. *Jurnal Reaktor* Vol. 16 No. 4. Hlm 161-171.
- Irawan, N. dan S.P. Astuti. 2006. *Mengolah Data Statistik dengan Mudah Menggunakan Minitab 14*. Penerbit Andi. Yogyakarta.
- Isnaini, N., A.F. Hadi dan B. Juliyanto. 2012. Model Permukaan Respon pada Percobaan Faktorial (Response Surface Models at Factorial Experiment). *Majalah Ilmiah dan Statistika*. Jurusan Matematika FMIPA. Universitas Jember. 12:24-32.
- Karinen, R.S. dan 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.
- Kementrian Energi dan Sumber Daya Mineral (ESDM). 2010. Statistik Energi Baru Terbarukan. <http://prokum.esdm.go.id/Publikasi/Statistik/Statistik-Energi-Baru-Terbarukan.pdf>. Diakses pada 18 Oktober 2015
- Kesling Jr., H.S., L.J. Karas dan F.J. Liotta Jr. 1994. Diesel Fuel. *US Patent No. 5,308,365*.
- Klepacova, K., D. Mravec, E. Hajekova dan M. Bajus. 2003. Etherification of Glycerol. *Petroleum and Coal* 45(1-2): 54-57.
- Klepacova, K., D. Mravec dan M. Bajus. 2005. Tert-Butylation of Glycerol Catalyzed by Ion-Exchange Resin. *Applied Catalysis A: General* 294: 141-147.
- Klepacova, K., D. Mravec dan M. Bajus. 2006. Etherification of Glycerol and tert- Butyl Alcohol Catalysed by Ion Exchange Resin. *Chemical Paper* 60(3): 224-230.
- Knothe, G., J. Krahl dan J.V. Gerpen. 2005. *The Biodiesel Handbook Countaining Glycerol Ether Additive*. Champaign Illinois. AOCS Press.

- Korus, R.A., D.S. Hoffman, N. Bam, C.L. Peterson dan D.C. Drown. 2000. *Transesterification Process to Manufacture Ethyl Ester of Rape Oil*. Department of Chemical Engineering. University of Idaho, Moscow.
- Kosaric, N., Z. Duvnjak, A. Farkas, H. Sahm, S. Bringer-Meyer, O. Goebel dan D. Mayer. 1993. *Ethanol* dalam *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Edisi ke-5, Vol. A9. Verlag-Chemie. Weinheim. Jerman.
- Longsdon, J.E. 1994. *Ethanol* dalam *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. Editor J.I. Kroschwitz dan M.H. Grant. John Wiley & Sons Inc. Edisi 4 Vol. 9. Hlm: 812-860
- Marc, L.G. 2002. *Organic Chemistry 4th Edition*. Oxford University Press, New York. Hlm: 408-411, 455-460.
- McMurry, J. 1996. *Organic Chemistry 4th Edition*. Brooks/Cole Publishing Co. Pacific Grove. California. pp 632-715.
- Melero, J.A., G. Vicente, M. Paniagua, G. Morales dan J. Bustamante. 2010. Oxygenates Compounds Derived from Glycerol for Biodiesel Formulation. *Influence on EN 14214 Quality Parameters Fuel*. 89. 2011-2018.
- Miner, C.S. dan N.N. Dalton. 1953. *Chemical Properties and Derivatives of Glycerines*. Reinhold Publishing Corp. New York.
- Mumpton, F.A. 1999. *Using Zeolites in Agriculture*. Departement of Earth Science. State University College. New York.
- Nakpong, P. dan S. Wootthikanokkhan. 2010. Optimization of biodiesel production from *Jatropha curcas* L. Oil via alkali - catalyzed methanolysis. *Journal of Sustainable Energy & Environment* 1:105-109.
- 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.
- Pariante S., N. Tanchoux dan F. Fajula. 2009. Etherification of Glycerol with Ethanol over Acid Catalyst. *Green Chem.* 11:1256-1261.
- Poedjiadi, A. 2006. *Dasar-Dasar Biokimia*. Edisi Revisi. UI-Press. Jakarta.
- Rao, R.B., K. Manohar, Sambiah dan Lokesh, B.R. 2002. Enzymatic Acidolysis In Hexane To Produce N-3 Or N-6 FA-Enriched Structured Lipids from Coconut Oil: Optimization of Reactions by Response Surface Methodology. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 70 (9). Hlm. 885-890.
- Rivai, M. 2013. Upaya Peningkatan Nilai Tambah Gliserol Hasil Sampung Industri Biodiesel di SBRC. <http://sbrc.ipb.ac.id/en/component/content/article/6-palmoil/23-nilaitambahgliserol>. Diakses pada 17 Oktober 2015.

- Rohn dan Hass. 2007. Ion Exchange Resin–Industrial Process: Etherification Amberlysts™ Catalysts.
http://www.rohmmaas.com/ionexchange/IP/fuel_ethers.htm. Diakses pada 16 Oktober 2015.
- Rohn dan Hass. 2008. Ion Exchange Resin – Product Data Sheet Amberjet™1600H. Industrial Grade High Capacity Gel Cation Exchange Resin. Lenntech. Philadelphia. USA.
<http://www.lenntech.com/Datasheets/Amberjet-1600-H-L.pdf>. Diakses pada 16 Oktober 2015.
- Roze, M., V. Kampars, K. Teivena, R. Kampare dan E. Liepins. 2013. Catalytic Etherification of Glycerol with Alcohols. *Material Science and Applied Chemistry*. 28 : 67-72
- Satterfield, C.N. 1980. *Heterogeneous Catalyst in Practice*. Mc Graw Hill Book Company New. Singapore.
- Seader, J.D. dan Z.M. Kurtyka. 1984. *Distillation dalam Perry's Chemical Engineer's Handbook*. Editor R.H. Perry, D.W. Green dan J.O. Malrney. 6th edition. Mc Graw Hill Book Co. Singapore.
- Syaputri, Y. 2012. Kromatografi Kolom. <http://yolanisyaputri.blogspot.co.id/>. Diakses pada 12 Januari 2017.
- Triyono. 1998. Pemanfaatan Limbah Minyak Fusel Menjadi Hidrokarbon Dengan Cara Konversi Menggunakan Katalis Pt/Zeolit. *Laporan Pelaksanaan Riset Unggulan Terpadu (RUT): V.2/VI.I*. FMIPA UGM. Yogyakarta.
- Utomo, P.M. dan E.W. Laksono. 2007. *Tinjauan Umum tentang Deaktivasi Katalis pada Reaksi Katalisis Heterogen*. Prosiding Seminar Nasional Penelitian. Pendidikan dan Penerapan MIPA. Yogyakarta
- Wiliam. 2000. Pekin Plant Fuel-Grade Ethanol. Williams Bio-Energy.
<http://digilib.itb.ac.id/files/disk1/560/jbptitbpp-gdl-widayatnim-27998-3-2001ts-2.pdf>. Diakses pada 16 Oktober 2015.