

**PRODUKSI ETER DARI GLISEROL DAN ETANOL DENGAN KATALIS
AMBERLYST 40**

(Skripsi)

Oleh

ONKY INDRA BANGSAWAN



**UNIVERSITAS LAMPUNG
BANDAR LAMPUNG
2017**

ABSTRACT

PRODUCTION OF ETHER FROM GLYCEROL AND ETHANOL WITH AMBERLYST 40

By

ONKY INDRA BANGSAWAN

Glycerol is a by-product of biodiesel production, which is derived from the esterification reaction of triglycerides with short chain alcohols. Glycerol may be used as a biodiesel additive, but it can not be added directly and must be modified in order to have a good mixing with the biodiesel. This research aimed to determine the effect of Amberlyst 40 concentration, mol ratio of glycerol to ethanol, and reaction temperature on the glycerol conversion, selectivity, and yield of ether produced. The research was arranged in a Response Surface Method (RSM) experimental design to determine the treatments, that are catalyst concentrations (2%, 4%, and 6% of glycerol), mole ratio of glycerol to ethanol (1:4, 1:6, and 1:8), and the reaction temperatures (70°C, 90°C, and 110°C), which produced the most glycerol conversion, selectivity and yield of ether. This study was conducted by reacting glycerol and ethanol aided by Amberlyst 40 catalyst. The experimental data were analyzed by first order polynomial model using Minitab 17 program to know the effect between treatments and presented in graphical form. The research result showed that catalyst concentration, mole ratio

of glycerol to ethanol, and reaction temperature did not affect to glycerol conversion and selectivity. However, mole ratio of glycerol to ethanol affected yield of ether produced quadratically. The yield of ether was not affected by catalyst concentration and reaction temperature. The optimum condition of etherification reaction producing the highest etherification yield of 31.45% was the reaction at the catalyst concentration of 0.64%, the glycerol to ethanol mole ratio of 9.36, and the reaction temperature of 56.36°C.

Key words: biodiesel, ethanol, ether, etherification, glycerol.

ABSTRAK

PRODUKSI ETER DARI GLISEROL DAN ETANOL DENGAN KATALIS AMBERLYST 40

Oleh

ONKY INDRA BANGSAWAN

Gliserol merupakan hasil samping dari produksi biosolar, yang didapatkan dari reaksi esterifikasi trigliserida dengan alkohol rantai pendek. Gliserol dapat digunakan sebagai zat aditif biosolar, namun tidak dapat ditambahkan secara langsung dan harus dimodifikasi agar memiliki pencampuran yang baik dengan biosolar. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh konsentrasi Amberlyst 40 wet, nisbah mol gliserol terhadap etanol, dan suhu reaksi terhadap konversi gliserol, selektivitas, dan rendemen eter yang dihasilkan. Penelitian ini disusun dalam rancangan percobaan *Response Surface Method* (RSM) untuk menentukan perlakuan, yaitu konsentrasi katalis (2%, 4%, dan 6% dari jumlah gliserol yang direaksikan), rasio mol gliserol terhadap etanol (1:4, 1:6, dan 1:8), dan suhu reaksi (70°C, 90°C, dan 110°C) yang menghasilkan konversi gliserol, selektivitas, dan rendemen eter terbanyak. Penelitian ini dilakukan dengan mereaksikan gliserol dan etanol dengan bantuan katalis Amberlyst 40. Data hasil percobaan dianalisis dengan model polynomial orde satu untuk melihat pengaruh antar perlakuan dan disajikan dalam bentuk grafik dengan menggunakan program Minitab 17. Hasil penelitian menunjukkan bahwa konsentrasi katalis, nisbah mol

gliserol terhadap etanol, dan suhu reaksi yang digunakan pada penelitian ini tidak berpengaruh secara linear maupun kuadratik (*square*) terhadap konversi gliserol dan selektivitas. Nisbah mol gliserol terhadap etanol tidak berpengaruh linear tetapi berpengaruh kuadratik (*square*) terhadap rendemen eter, sedangkan konsentrasi katalis dan suhu reaksi tidak berpengaruh. Kondisi optimasl reaksi eterifikasi yang menghasilkan rendemen eter tertinggi sebesar 31,45% yaitu reaksi pada konsentrasi katalis 0,64%, nisbah mol gliserol terhapap etanol 9,36, dan suhu reaksi 56,36°C.

Kata kunci: Biosolar, etanol, eter, eterifikasi, gliserol.

**PRODUKSI ETER DARI GLISEROL DAN ETANOL DENGAN KATALIS
AMBERLYST 40**

Oleh

ONKY INDRA BANGSAWAN

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 : **PRODUKSI ETER DARI GLISEROL DAN
ETANOL DENGAN KATALIS AMBERLYST 40**

Nama Mahasiswa : **Onky Indra Bangsawan**

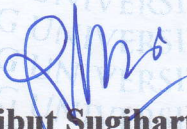
No. Pokok Mahasiswa : 1014051042

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

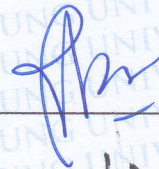
2. Ketua Jurusan Teknologi Hasil Pertanian


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

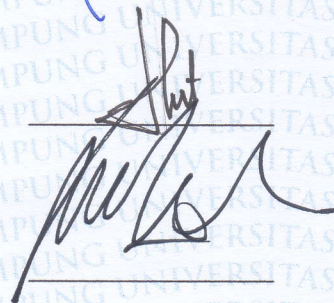
MENGESAHKAN

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.**



Dekan Fakultas Pertanian

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



Tanggal Lulus Ujian Skripsi : 20 September 2017

PERNYATAAN KEASLIAN HASIL KARYA

Nama Onky Indra Bangsawan NPM 1014051042

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, 20 September 2017
Yang membuat pernyataan



A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Onky Indra Bangsawan'.

Onky Indra Bangsawan
NPM. 1014051042

RIWAYAT HIDUP

Penulis dilahirkan di Metro pada tanggal 12 Juni 1992, sebagai putra pertama dari pasangan Bapak Drs. A. Rozali. MS. dan Ibu Ria Febrina. Penulis memulai pendidikan di TK Al Kautsar Bandar Lampung pada tahun 1996–1998, SD Al Kautsar pada tahun 1998–2004, SMP Negeri 4 Bandar Lampung pada tahun 2004–2007, SMA Negeri 10 Bandar Lampung pada tahun 2007–2010. Pada tahun 2010 penulis terdaftar sebagai mahasiswa Jurusan Teknologi Hasil Pertanian Fakultas Pertanian Universitas Lampung melalui jalur Seleksi Nasional Masuk Perguruan Tinggi Negeri (SNMPTN).

Selama di perguruan tinggi, penulis melaksanakan Kuliah Kerja Nyata di Desa Kutowinangun Raya Kecamatan Sendang Agung, Kabupaten Lampung Tengah pada bulan Januari 2014 dan Praktik Umum pada bulan Juni 2013 di PT. Bogasari Baking Center dengan judul ” Proses Pengolahan Tepung Menjadi Cake Di PT. Bogasari Baking Center Palembang”.

Penulis juga aktif dalam kegiatan kemahasiswaan diantaranya menjadi pengurus Himpunan Mahasiswa Jurusan Teknologi Hasil Pertanian kepengurusan sebagai Anggota Bidang III Pengabdian Masyarakat pada periode 2011–2012, Ketua Bidang III Pengabdian Masyarakat pada periode 2013–2014 dan Ketua Komisi C Advokasi dan Perundang-undangan di DPM Fakultas Pertanian Universitas Lampung Periode 2012-2013.

SANWACANA

Puji syukur penulis ucapkan ke hadirat Allah SWT, karena atas rahmat dan karunianya-Nya penulis dapat menyelesaikan skripsi yang berjudul “Produksi Eter dari Gliserol dan Etanol dengan Katalis Amberlyst 40”. 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 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. Ibu Ir. Fibra Nur' ainy, M.T.A., selaku Pembimbing Akademik yang telah memberikan bimbingan dan saran selama proses perkuliahan penulis.

7. Keluarga terkasih, Papa, Mama, Adik dan Mutia atas dukungan moril, motivasi, serta kasih sayang yang selalu menyertai penulis dalam doa dan pendampingan.
8. Rekan-rekan seperjuangan penelitian ini Yulfadilah, Riska, dan Yunita atas segala bantuan fisik dan moril selama penelitian dan penyusunan skripsi.
9. Seluruh Bapak dan Ibu dosen pengajar, staff administrasi dan laboratorium serta seluruh karyawan di Jurusan Teknologi Hasil Pertanian Fakultas Pertanian Universitas Lampung.
10. Teman angkatan 2010 : Roky, Dani, Batur, dan keluarga besar HMJ THP FP Unila atas pembelajaran, kekeluargaan, suka dan duka yang menghiasi kehidupan penulis selama di kampus.

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

Bandar Lampung, 20 September 2017

Penulis

Onky Indra Bangsawan

DAFTAR ISI

	Halaman
DAFTAR TABEL	iii
DAFTAR GAMBAR	viii
 I. PENDAHULUAN	
1.1 Latar Belakang dan Masalah	1
1.2 Tujuan	3
1.3 Kerangka Pemikiran.....	3
1.4 Hipotesis.....	6
 II. TINJAUAN PUSTAKA	
2.1 Eterifikasi	7
2.2 Biosolar	10
2.3 Gliserol.....	13
2.4 Etanol	14
2.5 Katalisator	16
2.6 Zat aditif Biosolar	18
 III. BAHAN DAN METODE	
3.1 Tempat dan Waktu Penelitian	20
3.2 Alat dan Bahan	20
3.3 Metode Penelitian	21
3.4 Pelaksanaan Penelitian	23
3.4.1 Persiapan Bahan Baku Gliserol	23
3.4.2 Persiapan Katalis	23

3.4.3	Proses Eterifikasi	24
3.5	Pengamatan.....	26
3.5.1	Persiapan Sampel Analisis.....	26
3.5.2	Analisis Sampel Pada GC.....	29

IV. HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1	Penelitian Pendahuluan.....	31
4.2	Konversi Gliserol.....	33
4.3	Selektivitas.....	39
4.4	Rendemen	45

V. KESIMPULAN DAN SARAN

5.1	Kesimpulan.....	51
5.2	Saran	51

DAFTAR PUSTAKA

LAMPIRAN

DAFTAR TABEL

Tabel	Halaman
1. Syarat Mutu Biosolar SNI 04-7182-2006	12
2. Spesifikasi Produk Etanol Konsentrasi 95%	16
3. Faktor, Kode, dan Taraf Kode Pada Reaksi Eterifikasi Gliserol dan Etanol	22
4. Desain Percobaan 2^3 Faktorial dengan 3 Variabel Bebas	22
5. Hasil Perhitungan Etanol, Gliserol, dan Berat Katalis	24
6. Retention Time Standar	31
7. Retention Time Sampel	32
8. Hasil Analisis Konversi Gliserol dengan Gas Chromatography (GC)	33
9. Hasil Desain Respon Surface	33
10. Hasil Analisis Ragam Full Quadratic Response Surface Konversi Gliserol	34
11. Hasil Analisis Selektivitas dengan Gas Chromatography (GC)	40
12. Hasil Analisis Ragam Full Quadratic Response Surface Selektivitas	41
13. Hasil Analisis Rendemen dengan Gas Chromatography (GC)	45
14. Hasil Analisis Ragam Full Quadratic Response Surface Rendemen	46

DAFTAR GAMBAR

Gambar	Halaman
1. Mekanisme Reaksi Eterifikasi Etil Eter Gliserol pada Atom Karbon Nomor 1 atau 3 Molekul Gliserol (Alkohol Primer).....	8
2. Mekanisme Reaksi Eterifikasi Etil Eter Gliserol pada Atom Karbon Nomor 2 Molekul Gliserol (Alkohol Sekunder).....	9
3. Struktur Molekul Gliserol	13
4. Diagram Alir Proseses Eterifikasi dengan Menggunakan Mini Reaktor .	26
5. Diagram Alir Pengenceran Larutan Standar Gliserol dan MEGE	28
6. Plot Surface Konversi Gliserol.....	36
7. Grafik Kontur Pengaruh Konversi Gliserol	37
8. Prediksi Pengaruh Konsentrasi Katalis, Nisbah Mol Etanol dan Suhu Terhadap Konversi.....	38
9. Plot Surface Selektivitas.....	43
10. Grafik Kontur Pengaruh Selektivitas	43
11. Prediksi Pengaruh Konsentrasi Katalis, Nisbah Mol Etanol dan Suhu Terhadap Selektivitas.....	44
12. Plot Surface Rendemen	47
13. Grafik Kontur Pengaruh Rendemen.....	48
14. Prediksi Pengaruh Konsentrasi Katalis, Nisbah Mol Etanol dan Suhu Terhadap Rendemen	49
15. Bahan-bahan Penelitian.....	91
16. Alat-alat Penelitian.....	93
17. Perlakuan Penelitian.....	96

I. PENDAHULUAN

1.1. Latar Belakang dan Masalah

Gliserol dapat dihasilkan sebagai produk samping produksi biodisel dari reaksi esterifikasi yang merupakan senyawa alkohol dengan gugus hidroksil berjumlah tiga buah. Gliserol (1,2,3 propanetriol) merupakan cairan yang tidak berwarna, tidak berbau dan merupakan cairan kental yang memiliki rasa manis (Pagliaro *et al.*, 2008). Gliserol dapat dimurnikan dengan proses destilasi agar dapat digunakan pada industri makanan, farmasi atau juga dapat digunakan untuk pengolahan air.

Limbah gliserol dengan volume yang besar bisa menimbulkan dampak yang serius bagi lingkungan dan kesehatan, dan akan menjadi tidak ekonomis dan efisien bagi produsen bila gliserol hanya dibuang begitu saja. Selain itu, metode pemurnian gliserol dari hasil produksi biosolar memerlukan energi intensif dan berbiaya tinggi, sehingga kelebihan gliserol akan menjadi beban keuangan bagi produsennya.

Gliserol yang dihasilkan belum dapat dimanfaatkan oleh industri biodiesel saat ini sebagai bahan aditif bahan bakar kendaraan, karena gliserol dapat terdekomposisi dan terpolimerasi pada suhu tinggi yang akan menyebabkan masalah pada mesin. Alternatif pemanfaatan gliserol yang memungkinkan adalah

mengkonversi gliserol menjadi eter dan produk konversinya dapat diserap secara masal. Gliserol harus dimodifikasi agar dapat ditambahkan ke dalam bahan bakar (Karinen dan Krause, 2006). Klepacova *et al.* (2005), menemukan bahwa gliserol – tributil - eter mempunyai sifat daya bakar yang dapat meningkatkan mutu bahan bakar bensin, biosolar, dan campuran biosolar/solar, bila eter tersebut dicampurkan ke dalam bahan bakar.

Penelitian selama ini terfokus pada reaksi eterifikasi gliserol dengan alkohol tersier, seperti gliserol dengan alkohol tersier yaitu *tert*-butil alkohol atau *tert*-butanol. Salah satu metode baru pemanfaatan gliserol adalah mereaksikan gliserol dengan etanol menjadi trietil gliserol eter dan dietil gliserol eter dengan bantuan katalis yang diharapkan memiliki sifat yang sama dengan tributil gliserol eter sebagai bahan aditif biosolar (*biooxygenate*) (Klepacova *et al.*, 2005).

Etanol merupakan sumber energi terbarukan yang disintesis dari bahan organik sehingga ramah lingkungan. Penelitian yang membahas penambahan etanol pada proses eterifikasi gliserol dan etanol menggunakan menggunakan katalis padat seperti Amberlyst 40 wet belum dilakukan. Penelitian ini akan melihat pengaruh konsentrasi Amberlyst, nisbah mol gliserol dan etanol, dan suhu eterifikasi yang optimum terhadap konversi gliserol, selektivitas, dan rendemen eter yang dihasilkan, sehingga dapat memanfaatkan gliserol yang merupakan hasil samping dari biosolar.

1.2. Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh konsentrasi Amberlyst 40 wet, nisbah mol etanol terhadap gliserol, dan suhu reaksi terhadap konversi gliserol, selektivitas, dan rendemen eter yang dihasilkan.

1.3. Kerangka Pemikiran

Gliserol harus dimodifikasi agar dapat ditambahkan ke dalam bahan bakar (Karinen dan Krause, 2006). Klepacova *et al.* (2005), menemukan bahwa tributyl gliserol eter mempunyai sifat daya bakar yang dapat meningkatkan mutu bahan bakar bensin, biosolar, dan campuran biosolar/solar, bila eter tersebut dicampurkan ke dalam bahan bakar. Gliserol tributyl eter adalah hasil reaksi gliserol dengan butyl alkohol tersier. Reaksi antara gliserol dan etanol merupakan reaksi eterifikasi yang diharapkan akan menghasilkan eter (MEGE, DEGE, dan TEGE) dan memiliki sifat yang sama dengan gliserol tributyl eter sebagai bahan aditif biosolar (*biodiesel biooxygenate*) (Klepacova *et al.*, 2005).

Reaksi eterifikasi gliserol dan etanol yang merupakan reaksi kimia dipengaruhi oleh beberapa faktor, antara lain keberadaan katalis (jenis dan konsentrasi), nisbah pereaksi, suhu, dan lama reaksi. Klepacova *et al.* (2003) melaporkan bahwa, kondisi terbaik reaksi eterifikasi antara gliserol dan butyl alkohol tersier untuk menghasilkan eter (MTGB, DTBG, dan TTBG), dengan menggunakan katalis Amberlyst 15 adalah konsentrasi katalis 5%, suhu reaksi 90°C, waktu (lama) reaksi 3 jam, dan nisbah mol etanol terhadap gliserol yaitu 4. Pada penelitian ini akan diteliti beberapa faktor reaksi sebagai perlakuan, yaitu konsentrasi katalis, nisbah mol etanol terhadap gliserol, dan suhu reaksi.

Produk yang dihasilkan suatu reaksi kimia membutuhkan waktu yang tergantung pada karakteristik pereaksi dan produk serta kondisi reaksi yang berlangsung (Ebbing dan Wrighton, 1990). Klepacova *et al.* (2003) melaporkan bahwa, lama reaksi eterifikasi terbaik yaitu 3 jam dan pada laporan Behr dan Obendorf (2003) yaitu 5 jam. Pada penelitian ini lama reaksi yang digunakan yaitu selama 4 jam.

Untuk mereaksikan gliserol dan etanol dibutuhkan suatu katalis. Keberadaan katalis akan menurunkan energi 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 karena asam kuat dapat memberikan proton pada gugus hidroksil gliserol menjadi karbokation intermedi yang selanjutnya membentuk etil gliserol eter (Marc, 2002). Dalam penelitian Behr dan Obendorf (2003) katalis yang bersifat asam yaitu toluena asam sulfonat dan asam fosfotungstat menghasilkan konversi gliserol dan hasil produk yang lebih baik. Namun, kedua katalis tersebut merupakan katalis homogen yang larut dalam gliserol sehingga sulit untuk memisahkan/memurnikan dan mendaur ulang katalis. Oleh karena itu, pada penelitian ini akan digunakan katalis heterogen agar memudahkan pemisahan dan daur ulang katalisnya.

Katalis heterogen (seperti resin pertukaran ion asam kuat) memiliki sifat yang ramah lingkungan. Katalis heterogen adalah katalis yang berbentuk padat, memiliki pusat aktif yang tidak seragam, aktivitas tinggi, selektivitas rendah, mudah dipisahkan dari campuran reaksi, dan stabil pada temperatur yang tinggi. Amberlyst merupakan salah satu katalis heterogen. Beberapa jenis Amberlyst

komersial yang sering digunakan dalam berbagai macam reaksi organik yaitu Amberlyst 15, Amberlyst 35, Amberlyst 36, Amberlyst 40, dan Amberlyst 70. Klepacova *et al.* (2006), menggunakan resin pertukaran ion asam kuat komersial yaitu Amberlyst 15 dan Amberlyst 35 untuk mereaksikan gliserol dengan tert-butyl alkohol menjadi butil tersier gliserol eter. Amberlyst 40 wet merupakan resin asam kuat dengan konsentrasi asam yang sangat tinggi yang memiliki struktur pori terbuka terus menerus, bentuk fisik yang sangat baik, stabilitas kimia dan ketahanan panas yang sangat tinggi sehingga baik digunakan dalam banyak aplikasi. Oleh karena itu, penggunaan Amberlyst 40wet pada reaksi eterifikasi dalam penelitian ini diharapkan dapat menghasilkan DEGE dan TEGE, yang memiliki sifat yang sama dengan tributil gliserol eter. Sebagai catatan, Amberlyst 40wet memiliki batas suhu operasi maksimum sebesar 140°C (285°F) (Rohn dan Haas, 2003).

Konsentrasi katalis dan suhu reaksi berpengaruh terhadap konversi gliserol, karena terdapat titik optimum dari konsentrasi katalis yang menghasilkan konversi gliserol secara maksimal. Behr dan Obendorf (2003) menemukan bahwa, 2% katalis menghasilkan konversi gliserol yang tinggi pada suhu 90°C. Menurut Klepacova *et al.* (2003), jika konsentrasi katalis dan suhu reaksi yang digunakan rendah maka konversi gliserol yang dihasilkan juga rendah, sedangkan jika terlalu tinggi maka tidak efektif karena konversi gliserol sudah mencapai maksimal. Klepacova *et al.* (2005; 2006) melaporkan bahwa, tingkat konversi gliserol dan selektivitas maksimum untuk produksi di-eter dan tri-eter dihasilkan dari penambahan 6,7% Amberlyst 35 pada suhu 60°C dan 5% Amberlyst 35 pada suhu 90°C. Namun, dengan penggunaan 7,5% hingga 10% Amberlyst 15 pada suhu

90°C setelah reaksi 2 jam, konversi gliserol justru sangat kecil dan mengalami penurunan pada suhu 120°C.

Selain konsentrasi katalis dan suhu reaksi, nisbah mol terhadap etanol juga merupakan faktor penting dalam reaksi eterifikasi. Reaksi eterifikasi merupakan reaksi kesetimbangan sehingga membutuhkan etanol yang berlebih agar kesetimbangan mengarah pada pembentukan etil gliserol eter. Hal tersebut ditunjukkan pada penelitian Klepacova *et al.* (2006) yang menyebutkan bahwa, nisbah mol butil alkohol tersier terhadap gliserol sebesar 2 menghasilkan 25% eter, sedangkan nisbah mol butil alkohol tersier terhadap gliserol sebesar 8 menghasilkan 77% eter.

Berdasarkan laporan-laporan hasil penelitiannya di atas, maka konsentrasi katalis yang berpengaruh berkisar antara 2%-7,5%, sehingga konsentrasi katalis yang diteliti yaitu 2%, 4%, dan 6%. Suhu reaksi yang berpengaruh berkisar antara 60°C-120°C, sehingga suhu reaksi yang diteliti yaitu 70°C, 90°C, dan 110°C. Nisbah mol etanol yang digunakan dalam penelitian ini yaitu 4,6, dan 8 dengan menggunakan katalis Amberlyst 40wet selama 4 jam.

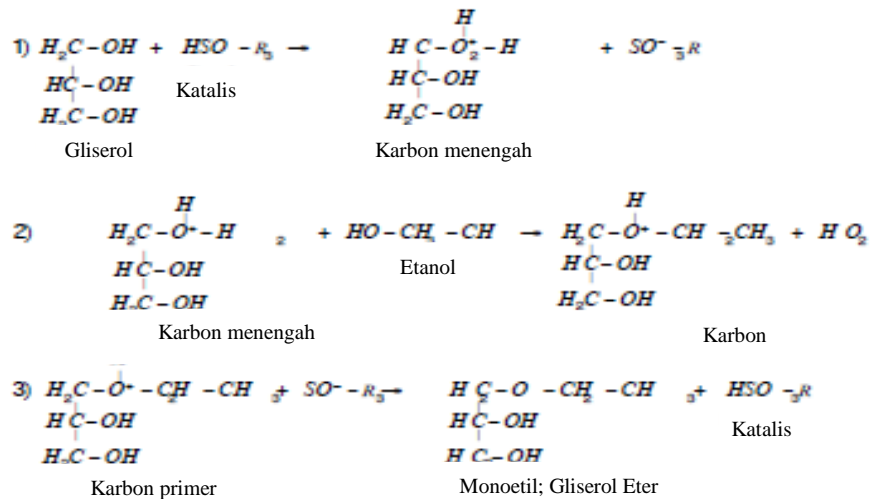
1.4. Hipotesis

Hipotesis yang diajukan pada penelitian ini adalah terdapat pengaruh konsentrasi Amberlyst 40 wet, nisbah mol etanol terhadap gliserol, dan suhu reaksi terhadap konversi gliserol, selektivitas, dan rendemen eter yang dihasilkan.

II. TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Eterifikasi

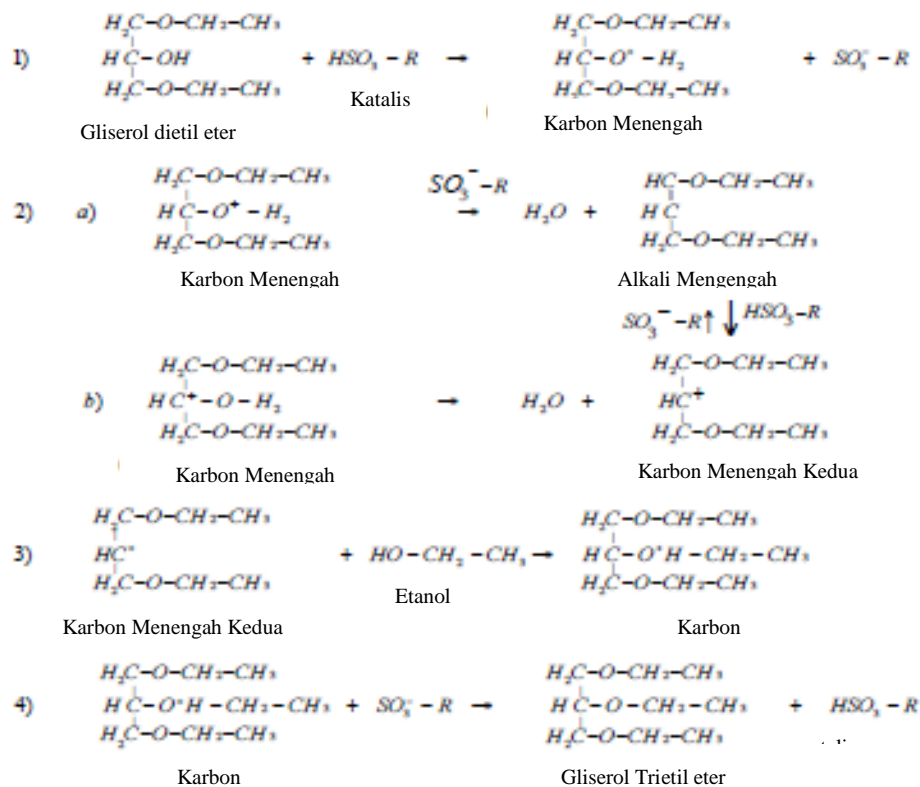
Eter memiliki dua senyawa organik sama yang terikat dengan atom oksigen (R-O-R'). Eter memiliki geometri molekul mirip dengan air, di bahwa atom oksigen adalah sp³-hybrid dengan tipe struktur tetrahedral. Eter dapat dibuat secara industri dengan dehidrasi alkohol oleh katalis asam. Dalam produksi eter dari alkohol primer, reaksi terjadi dengan perpindahan S_N2 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 intermediat. 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). Mekanisme reaksi eterifikasi etil eter gliserol pada atom karbon nomor 1 atau 3 molekul gliserol dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. 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 alkena tersier sekunder, diikuti dengan pembentukan karbokation sekunder tersier relatif stabil atau karbokation sekunder tersier relatif stabil sebagai perantara. Ketika derivat karbokation dari alkohol sekunder atau tersier yang terbentuk, bereaksi cepat dengan etanol, yang akan dihasilkan lebih besar adalah sebagai pelarut (Marc, 2002). Mekanisme reaksi eterifikasi etil eter gliserol pada atom karbon nomor 2 molekul gliserol dapat dilihat pada Gambar 2.



Gambar 2. 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 intermediat, 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 intermediat, 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).

2.2. Biosolar

Biosolar secara umum adalah bahan bakar mesin diesel yang terbuat dari bahan terbarukan atau secara khusus merupakan bahan bakar mesin diesel yang terdiri atas ester alkil dari asam-asam lemak. Biosolar dapat dibuat dari minyak nabati, minyak diesel yang ramah lingkungan dan dapat diperbarui (*renewable*).

Biosolar tersusun dari berbagai macam ester asam lemak yang dapat diproduksi dari minyak tumbuhan maupun lemak hewan. Minyak tumbuhan yang sering digunakan antara lain minyak sawit (*palm oil*), minyak kelapa, minyak jarak pagar dan minyak biji kapok randu, sedangkan lemak hewani seperti lemak babi, lemak ayam, lemak sapi, dan juga lemak yang berasal dari ikan (Wibisono, 2007; Sathivel, 2005).

Biosolar disintesis dari ester asam lemak dengan rantai karbon antara C₆-C₂₂ dengan reaksi transesterifikasi. Biosolar bisa digunakan dengan mudah karena dapat bercampur dengan segala komposisi dengan minyak solar, mempunyai sifat-sifat fisik yang mirip dengan solar biasa sehingga dapat diaplikasikan langsung untuk mesin-mesin diesel yang ada hampir tanpa modifikasi (Prakoso, 2003).

Bahan-bahan mentah pembuatan biosolar menurut Mittelbach *et al.*, 2004 adalah:

1. Trigliserida-trigliserida, yaitu komponen utama aneka lemak dan minyak lemak
2. Asam-asam lemak, yaitu produk samping industri pemulusan (*refining*) lemak dan minyak-lemak.

Biosolar merupakan monoalkil ester dari asam-asam lemak rantai panjang yang terkandung dalam minyak nabati atau lemak hewani untuk digunakan sebagai alternatif yang paling tepat untuk menggantikan bahan bakar mesin diesel.

Biodiesel bersifat *biodegradable*, dan hampir tidak mengandung sulfur. Alternatif bahan bakar terdiri dari metil atau etil ester, hasil transesterifikasi baik dari Trigliserida (TG) atau esterifikasi dari asam lemak bebas (FFA) (Ma dan Hanna, 1999).

Biosolar merupakan salah satu bahan bakar alternatif pengganti bahan bakar disel yang dibuat dari sumber yang dapat diperbaharui seperti minyak nabati dan lemak hewan. Dibandingkan dengan bahan bakar fosil, bahan bakar biosolar mempunyai kelebihan diantaranya bersifat *biodegradable*, *non-toxic*, mempunyai angka emisi CO₂ dan gas sulfur yang rendah dan sangat ramah terhadap lingkungan (Marchetti dan Errazu, 2008).

Standar mutu biosolar telah dikeluarkan dalam bentuk SNI No. 04-7182-2006, melalui keputusan Kepala Badan Standardisasi Nasional (BSN) Nomor 73/KEP/BSN/2/2006 tanggal 15 Maret 2006. Standar mutu biosolar dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Syarat Mutu Biosolar SNI 04-7182-2006

No	Parameter	Satuan	Nilai	Metode Uji
1	Massa jenis pada 40°C	Kg/m ³	850-890	ASTM D 1298
2	Viskositas kinematik pada 40°C	Mm ² (cSt)	2,3-6,0	ASTM D 445
3	Angka setana		Min. 51	ASTM D 613
4	Titik nyala	°C	Min. 100	ASTM D 93
5	Titik kabut	°C	Min. 18	ASTM D 2500
6	Korosi lempeng tembaga (3 jam pada suhu 50°C)		Maks no. 3	ASTM D 130
7	Residu karbon a. dalam contoh asli b. dalam 10% ampas destilasi	% massa 6	Maks. 0,05 Maks. 0,3	ASTM D 4530
8	Air dan sedimen	% vol	Maks. 0,05	ASTM D 2709 atau ASTM D 1796
9	Temperatur destilasi 90%	°C	Maks. 360	ASTM D 1160
10	Abu tersulfatkan	% massa	Maks. 0,02	ASTM D 874
11	Belerang	Ppm-m (mg/Kg)	Maks. 100	ASTM D 5453 atau ASTM D 1266
12	Fosfor	Ppm-m (mg/Kg)	Maks. 10	AOCS Ca 12-55
13	Angka asam	Mg-KOH/Kg	Maks. 0,8	AOCS Cd 3d-63 atau ASTM D 664
14	Gliserol bebas	% massa	Maks. 0,02	AOCS Ca 14-56 atau ASTM D 6584
15	Gliserol total	% massa	Maks. 0,24	AOCS Ca 14-56 Atau ASTM D 6584
16	Kadar ester alkil	% massa	Min. 96,5	Dihitung*
17	Angka Iodium	% massa	Maks. 115	AOCS Cd 1-25
18	Uji halphen		Negatif	AOCS Cb 1-25

Standar Nasional Indonesia(2006)

Keterangan : * Kadar ester (%- massa) = $\frac{(A_s - A_a - 4,57 G_{tt})}{A_s}$

Dengan pengertian:

As = adalah angka penyabunan yang ditentukan dengan metoda AOCS Cd 3-25, mg KOH/g

biosolar

Aa = adalah angka asam yang ditentukan dengan metode AOCS Cd 3d-63 atau ASTM D 644,

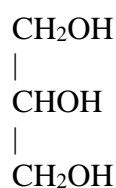
mg KOH/g biosolar

G_{tt} = adalah kadar gliserol total dalam biosolar yang ditentukan dengan metoda AOCS Ca 14-

56, %-massa

2.3. Gliserol

Menurut Kusnandar (2010), gliserol adalah senyawa organik polar yang terdiri dari tiga atom karbon yang mengikat tiga gugus hidroksil (-OH). Ketiga gugus karboksil ini bersifat reaktif dan dapat diesterifikasi oleh asam lemak yang akan menghasilkan lemak/minyak. Struktur molekul gliserol dapat dilihat pada Gambar 3.



Gambar 3. Struktur Molekul Gliserol

Gliserol memiliki sifat fisik berupa cairan tidak berwarna, tidak berbau, dapat juga berupa cairan kental dengan rasa yang manis, memiliki densitas 1,261 dengan titik lebur 18,2°C dan titik didih 290°C. Gliserol dapat diperoleh dengan jalan penguapan hati-hati, kemudian dimurnikan dengan distilasi pada tekanan rendah (Love *et al.*, 1993). Menurut O'brain (1998), gliserol alami pada dasarnya diperoleh sebagai produk samping di dalam produksi asam lemak, ester lemak atau sabun dari minyak atau lemak. Gliserol digunakan dalam industri farmasi dan kosmetika. 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 merupakan salah satu hasil samping produksi biosolar yang mempunyai jumlah yang paling banyak dibandingkan dengan hasil samping lainnya. Jumlah

gliserol yang dihasilkan dari setiap produksi biosolar kurang lebih 10 % dari total produksi biosolar (Dasari *et al.*, 2005). Selama ini gliserol hasil samping produksi biosolar masih bernilai ekonomis rendah, karena kemurniannya masih belum memenuhi standar. Gliserol hasil samping produksi biosolar belum dapat dimanfaatkan, baik dalam bidang farmasi maupun makanan sebagaimana lazimnya gliserol paling banyak digunakan. Pachauri dan He (2006) melaporkan berbagai penelitian yang dilakukan untuk meningkatkan nilai tambah gliserol hasil samping produksi biosolar menjadi beberapa produk turunan seperti 1-3 propanadiol, 1-2 propanadiol, dihidroksiaseton, asam suksinat, hidrogen, poligliserol, poliester, dan polihidroksialkonat.

National Biosolar Board (2010) menyatakan bahwa gliserol paling banyak digunakan di enam bidang industri, yaitu industri makanan dan minuman, farmasi, kosmetika, rokok, kertas dan percetakan serta industri tekstil. Gliserol digunakan baik sebagai bahan baku proses, bahan antara dan sebagai bahan tambahan yang berfungsi untuk meningkatkan kualitas suatu produk.

2.4. 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 (Sari *et al.*, 2012). 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).

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 bakterikarena bersifat formaldehid dan toksik terhadap sel mikroorganisme serta efektif melawan bakteri, virus dan fungi. Etanol sebagai pelarut banyak digunakan dalam industri farmasi, kosmetika dan resin maupun laboratorium (Chandrasoma dan Taylor, 2005). 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 (Paturau, 1981).

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 (Bailey, 1996).

Jenis etanol yang digunakan untuk bahan bakar adalah etanol anhidrous (absolut) dan etanol (air) (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/100mL	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*

2.5. Katalisator

Fogiel (1992), mendefinisikan katalis sebagai suatu substansi yang mengubah laju suatu reaksi kimia, bukan sebagai produk akhir reaksi. Katalisator akan mengawali penggabungan senyawa-senyawa kimia akan terbentuk suatu senyawa kompleks antara substansi-substansi tersebut dengan katalisator kompleksnya yang terbentuk hanya merupakan bentuk hasil antara, dan akan terurai kembali menjadi produk reaksi dan molekul katalisator. Katalisator tidak mengalami perubahan pada akhir reaksi, karena itu tidak memberikan energi kedalam sistem, tetapi katalis akan memberikan mekanisme reaksi alternatif dengan energi pengaktifan yang lebih rendah dibandingkan dengan reaksi tanpa katalis, sehingga adanya katalis akan meningkatkan laju reaksi (Laksono, 2004).

Menurut Achmad (1992), laju reaksi menggunakan katalisator bergantung pada aktivitas katalitiknya, makin tinggi aktivitas katalitiknya, maka laju reaksinya makin cepat. Terdapat lima jenis katalitik yang dikenal, yaitu:

1. Aktivitasnya bergantung pada konsentrasi dan luas permukaan katalisator.
2. Aktivitasnya hanya spesifik untuk katalisator tertentu.
3. Aktivitasnya bergantung pada bentuk geometri atau orientasi permukaan katalisator.
4. Aktivitasnya memerlukan promotor tertentu, promotor adalah zat yang berfungsi untuk mengaktifkan kerja katalitik dari katalisator.
5. Aktivitasnya berlangsung baik jika tidak ada inhibitor, inhibitor adalah zat yang menghambat kerja katalisator.

Menurut Achmad (1992), berdasarkan mekanisme kerjanya, katalisator dibedakan menjadi katalisator asam-basa, katalisator enzim dan katalisator heterogen

1. Katalisator Asam-Basa

Konsep asam-basa dalam katalisator tidak terbatas pada konsep asam-basa Arrhenius, yaitu asam merupakan senyawa yang dalam pelarut air akan menghasilkan ion H^+ dan basa adalah senyawa yang dalam air akan memiliki ion OH^- , tetapi juga meliputi konsep asam-basa Bronsted-Lowry dan Lewis.

2. Katalisator Enzim

Enzim merupakan katalisator biologis, banyak reaksi penting yang dikatalis oleh enzim, misalnya pengubahan karbohidrat atau amilum menjadi glukosa dalam mulut yang dikatalis oleh enzim ptalyn. Enzim merupakan molekul protein dengan bentuk yang karakteristiknya hanya akan mengijinkan

molekul pereaksi tertentu berikatan. Karakteristik enzim adalah pada kespesifikan dan efisiensinya. Dikatakan spesifik karena reaksi hanya berlangsung pada substrat yang spesifik misalnya enzim urease spesifik untuk reaksi hidrolisis urea. Efisiensi enzim berkaitan dengan kemampuan enzim meningkatkan laju reaksi berlipat ganda, dibandingkan tanpa enzim.

3. Katalisator Heterogen

Banyak proses kimia permukaan penting yang dikatalis oleh katalisator heterogen. Umumnya katalisator berada dalam fase padat sedangkan pereaksi dalam fase gas atau cair. Logam-logam transisi periode pertama adalah contoh katalisator heterogen yang banyak digunakan dalam proses kimia, logam tersebut dapat berada pada keadaan logam murni maupun oksidasi.

2.6. Zat Aditif Biosolar

Zat aditif terdiri dari dua macam, yaitu aditif sintesis (aditif buatan) seperti nitrat, peroxide dan bioaditif (berasal dari tumbuhan). Zat aditif adalah suatu senyawa yang ditambahkan ke dalam senyawa lain (dalam hal ini bahan bakar) untuk menjalankan suatu fungsi spesifik, misalnya aditif penghilang endapan, aditif penghilang kerak/korosi, aditif peningkat angka oktana/setana, dan sebagainya (Munawir *et al.*, 2006).

Zat aditif yang baik harus mampu memberikan pembakaran bahan bakar optimal sehingga kandungan emisi gas buang yang berbahaya lebih sedikit dan menambah performance mesin. Pada umumnya aditif ini berasal dari senyawa nitrat, *oxygenate*, dan organologam. Senyawa *oxygenate* adalah senyawa organik cair yang dapat dicampur ke dalam bahan bakar untuk menambah kandungan

oksigenya (Nasikin *etal.*, 2003). Aditif ini berfungsi untuk membuat radikal bebas pada rantai karbon bahan bakar. Dengan adanya radikal bebas, maka akan semakin mudah rantai karbon tersebut untuk membuat cabang baru. Efek dari timbulnya cabang baru adalah meningkatnya nilai oktana/setana dan nilai kalor (Alagamathis, 1996).

Penambahan bahan aditif biosolar (*biooxygenate*) ke dalam bahan bakar dapat menurunkan komponen hidrokarbon yang tidak terbakar dan meningkatkan efisiensi mesin diesel (Noureddini, 2000). Keuntungan lain dari menggunakan gliserol dan etanol adalah bahwa bahan-bahan tersebut merupakan sumber energi terbarukan, seperti biosolar.

III. BAHAN DAN METODE

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 Mei – November 2016.

3.2. Bahan dan Alat

Bahan yang digunakan pada penelitian ini antara lain yaitu gliserol dengan kemurnian 85%, etanol murni untuk analisis, katalis amberlyst 40 wet, aquades, 3-etoksi-1,2-propanediol (MEGE), 1,3-dietoksi-2-propanol (DEGE), dan 3-etoksi propionaldehid dietil asetal (TEGE), gas nitrogen, gas hidrogen, 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*, penyedot vakum, *syringe filter*, pipet ukur, gelas ukur, *magnetic stirrer*, *hotplate*, botol kaca transparan, vial gelap dan transparan, *microfiberfilter*, pinset, mikropipet, pipet tip, kertas saring, corong, *syringe injector*, dan *Gas Chromatography* (GC).

3.3. Metode Penelitian

Penelitian ini disusun dalam rancangan percobaan RSM (*Response Surface Method*) untuk menentukan nilai optimum konsentrasi amberlyst 40 dan kondisi reaksi eterifikasi gliserol dengan etanol untuk menghasilkan konversi gliserol, selektivitas, dan rendemen eter terbanyak. Penelitian ini dilakukan dengan mereaksikan gliserol dan etanol dengan perlakuan konsentrasi katalisator (2%, 4%, dan 6% dari jumlah gliserol yang direaksikan), rasio mol gliserol dan etanol (1:4, 1:6, dan 1:8) , dan suhu reaksi (70°C, 90 °C, dan 110 °C). Faktor, kode, dan taraf kode perlakuan dapat dilihat pada Tabel 3. Desain percobaannya adalah 2^3 faktorial dengan 3 variabel bebas yang dicobakan yaitu konsentrasi katalis amberlyst 40 (K), nisbah mol etanol (R), dan suhu reaksi (S) dan variabel respon berupa konversi gliserol, selektivitas dan rendemen eter tertinggi dengan satuan percobaan terdiri 8 unit percobaan faktorial, 6 ulangan center point, dan 6 pengaruh kuadrat (Iriawan dan Astuti, 2006). Rancangan percobaan pada penelitian ini menggunakan desain percobaan 2^3 yang dapat dilihat pada Tabel 4.

Parameter yang diamati adalah konversi gliserol, selektivitas, dan rendemen eter. Hasil analisisnya berupa data yang dianalisis dengan model polynomial orde satu untuk melihat pengaruh antar perlakuan dan disajikan dalam bentuk grafik dengan menggunakan program Minitab 17.

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

No.	Faktor	Kode	Taraf Kode				
			$-\alpha$ -1,68	Rendah -1	Tengah 0	Tinggi +1	$+\alpha$ +1,68
1	Konsentrasi Amberlyst 40 (%)	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

$$\alpha = \sqrt[4]{(2^3)} = 1,682$$

Tabel 4. Desain percobaan 2^3 faktorial dengan 3 variabel bebas

Run	Taraf Kode			Taraf Tak Terkode			Sampel
	K	R	S	Konsentrasi katalis (%)	Nisbah mol etanol terhadap gliserol	Suhu reaksi (°C)	
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)

3.4. Pelaksanaan Penelitian

3.4.1. Persiapan Bahan Baku Gliserol

Bahan baku yang digunakan adalah gliserol dengan konsentrasi 85% dikeringkan untuk menghilangkan air yang masih terkandung 15% di dalamnya. Pengeringan gliserol dilakukan dengan metode oven, yaitu dengan perhitungan analisis kadar air. Pengeringan gliserol menggunakan gelas piala ukuran 1 L yang sudah dicuci dan dikeringkan selama 15 menit dalam oven kemudian ditimbang. Sebanyak 500ml gliserol dimasukkan ke dalam gelas piala dan ditimbang, kemudian dimasukkan dalam oven bersuhu 105°C selama 3 jam, atau sampai air benar-benar habis. Untuk mengetahui jumlah air yang masih tersisa dapat dihitung dengan menggunakan rumus berikut:

$$\% \text{ air} = \frac{(W+W2) - W1}{W2} \times 100\%$$

keterangan : W = berat gelas piala (g)
W1 = berat gelas piala dan bahan setelah dioven (g)
W2 = berat bahan awal (g)

3.4.2. Persiapan Katalis

Katalis yang digunakan yaitu amberlyst 40 dalam bentuk butiran yang masih mengandung sedikit air, sehingga tidak dapat langsung digunakan. Oleh karena itu, amberlyst 40 perlu dikeringkan terlebih dahulu. Konsentrasi situs aktif, yaitu asam sulfonat, dalam amberlyst 40 adalah $\geq 2,20$ 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 amberlyst 40 yang akan digunakan hanya dikeringkan menggunakan oven pada suhu 105°C sampai kandungan air hilang.

3.4.3. Proses Eterifikasi

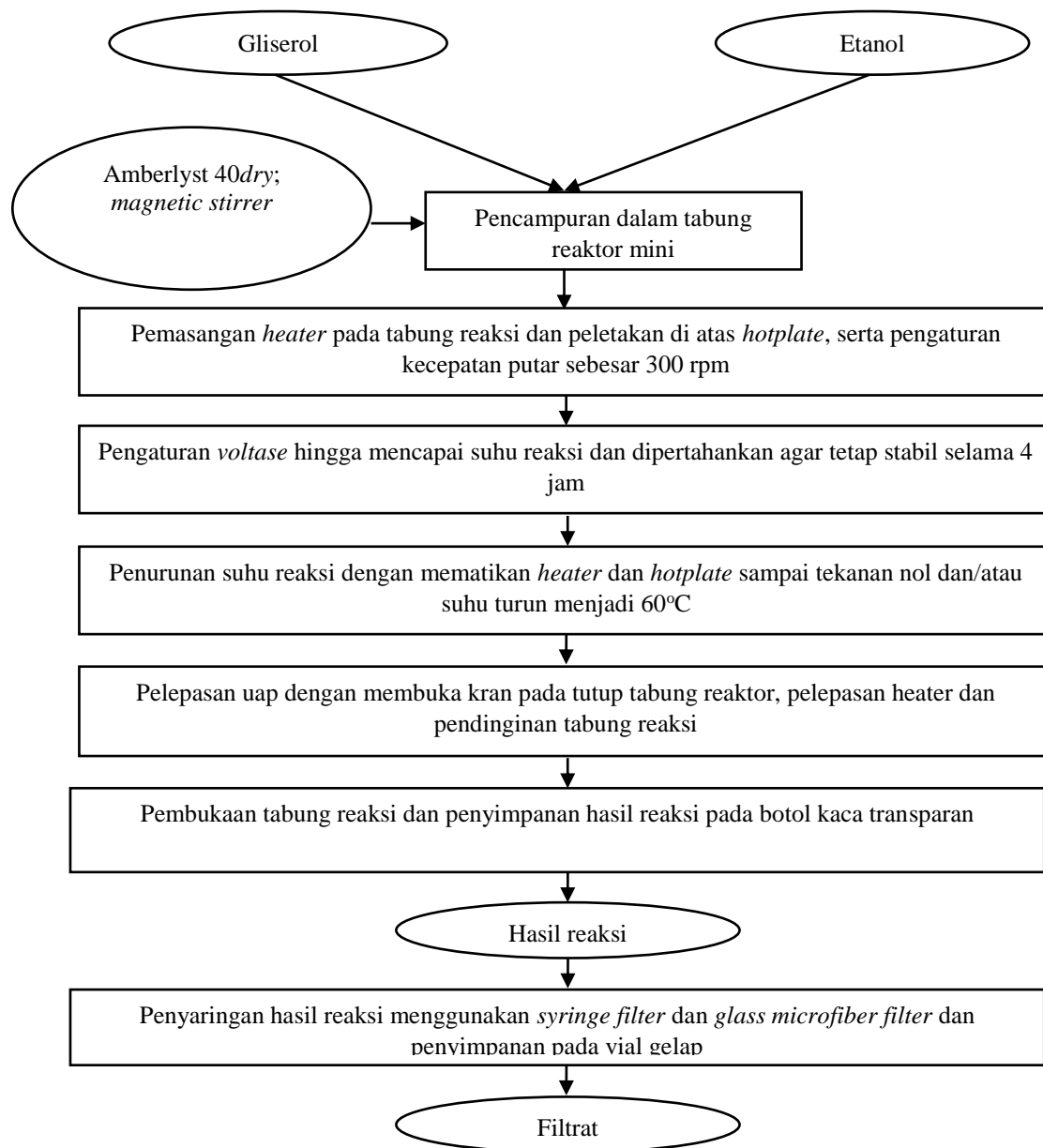
Eterifikasi dilakukan dengan mereaksikan gliserol dan etanol dengan bantuan katalis serta penentuan rasio mol gliserol dan etanol sesuai perlakuan. Hasil perhitungan etanol, gliserol, dan berat katalis yang digunakan dapat dilihat pada Tabel 5.

Tabel 5. Hasil perhitungan etanol, gliserol dan berat katalis

Run	volume gliserol (ml)	volume etanol (ml)	berat katalis (g)
1	47.8	152.56	1.2046
2	47.8	152.56	3.6137
3	27.1	172.99	0.6829
4	27.1	172.99	2.0488
5	47.8	152.56	1.2046
6	47.8	152.56	3.6137
7	27.1	172.99	0.6829
8	27.1	172.99	2.0488
9	34.6	165.64	0.2790
10	34.6	165.64	3.2087
11	64.5	135.87	3.2508
12	23.7	177.00	1.1945
13	34.6	165.64	1.7438
14	34.6	165.64	1.7438
15	34.6	165.64	1.7438
16	34.6	165.64	1.7438
17	34.6	165.64	1.7438
18	34.6	165.64	1.7438
19	34.6	165.64	1.7438
20	34.6	165.64	1.7438

Kemudian campuran larutan gliserol dan etanol dimasukkan dalam tabung reaktor mini, dan ditambahkan katalis sesuai perlakuan serta *magnetic stirrer*. Kemudian

tabung reaksi ditutup dengan rapat, *heater* dipasang pada badan tabung dan diletakkan di atas *hotplate*. *Hotplate* dan *heater* dinyalakan, dengan kecepatan putar sebesar ± 300 rpm dan tegangan listrik diatur untuk mencapai suhu pemanasan yang diinginkan sesuai perlakuan. Konsentrasi amberlyst 40, 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 regular listrik/*heater*. Reaksi berlangsung selama 4 jam pada suhu yang sesuai dengan perlakuan. Kemudian *heater* dan *hotplate (stirer)* 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 disaring menggunakan *vacuum filter* dan disimpan dalam botol kaca transparan. Diagram alir proses eterifikasi dengan menggunakan reaktor mini dapat dilihat pada Gambar 4.



Gambar 4. Diagram alir proses eterifikasi dengan menggunakan mini reaktor

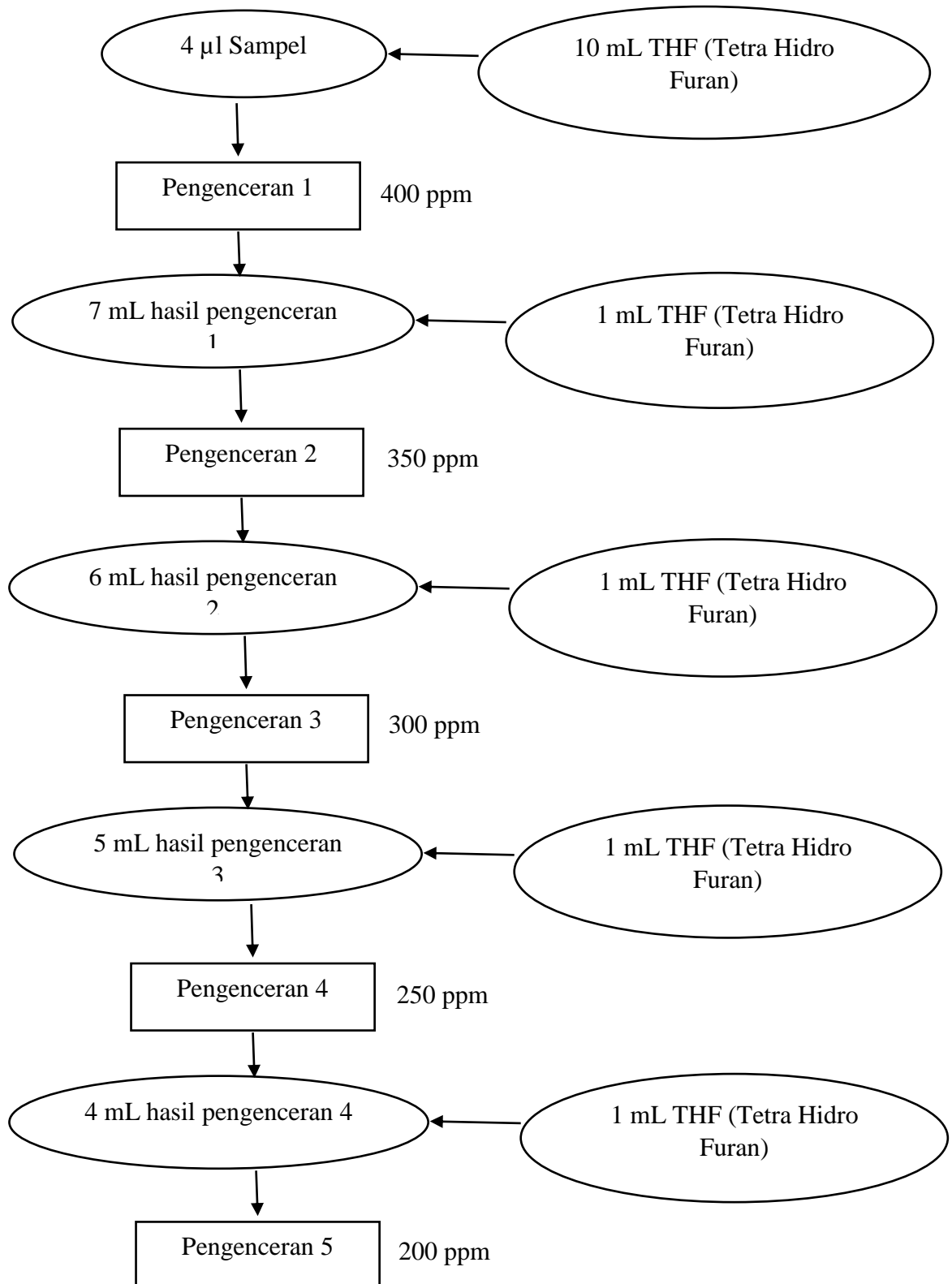
3.5. Pengamatan

3.5.1 Persiapan sampel analisis

Hasil percobaan filtrasi akan dianalisis dengan menggunakan kromatografi gas yang dilengkapi dengan kolom Rtx-wax Carbowax dan detektor FID.

Sebelumnya hasil filtrasi dan standar akan diencerkan dengan menggunakan

pelarut yaitu tetrahidro furan (THF). Standar yang dianalisis menggunakan kromatografi gas berupa gliserol murni, etanol, pelarut tetrahidro furan (THF), monoetil gliserol eter (MEGE), dietil gliserol eter (DEGE), dan trietil gliserol eter (TEGE). Selain itu ada 5 sampel pembandingan berdasarkan rasio mol etanol : gliserol (tanpa penambahan katalis dan pada suhu 0°C) yang juga dianalisis menggunakan GC. Pengenceran hasil filtrasi dengan konsentrasi larutan 400 ppm, dan untuk standar dilakukan pengenceran 5 kali dengan masing-masing konsentrasi larutan yaitu gliserol , standar 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 5.



Gambar 5. 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 1,4 mL/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. Kurva kromatogram ini akan 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.

Hasil pengenceran larutan yang akan di analisis di injeksikan sebanyak 1 μl . Tiga kriteria yang akan digunakan untuk menentukan hasil reaksi eterifikasi gliserol, yaitu konversi gliserol, selektivitas eter (trietil dan dietil gliserol eter), dan rendemen eter.

Definisi konversi dan selektivitas adalah:

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

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

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

V. KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan maka dapat diambil kesimpulan sebagai berikut:

1. Konsentrasi katalis, nisbah mol terhadap etanol dan suhu reaksi yang digunakan pada penelitian ini tidak berpengaruh secara linear maupun kuadrat (*square*) terhadap konversi gliserol dan selektivitas.
2. Nisbah mol etanol tidak berpengaruh linear tetapi berpengaruh kuadrat (*square*) terhadap rendemen eter, sedangkan konsentrasi katalis dan suhu reaksi tidak berpengaruh. Kondisi optimasi eterifikasi yang menghasilkan rendemen eter 31,45% yaitu dengan konsentrasi katalis titik tertinggi 0,64%, nisbah mol etanol titik tertinggi 9,36, dan suhu reaksi titik tertinggi 56,36°C.

5.2 Saran

Saran untuk penelitian selanjutnya yaitu perlu adanya katalis yang lebih cocok agar mendapatkan hasil dari eterifikasi yang maksimal. Selain itu rasio yang digunakan sebaiknya perbandingannya sesuai untuk mendapatkan hasil yang berpengaruh dan suhu yang digunakan lebih tinggi agar mendapatkan hasil yang optimum.

DAFTAR PUSTAKA

- Achmad, H. 1992. *Wujud Zat dan Keseimbangan Kimia*. Citra Aditya Bakti. Bandung. Hlm 196.
- Alagamathis, P. 1996. *Investigation Into Start of Combustion Engine Diesel Cycle and Ignation Delay through Optical Technique*. Project Report Departement of Mechanical. The Leeds University.
- Atkins, F.W. 1997. *Kimia Fisika 2*. Edisi Keempat. Penerbit Erlangga. Jakarta
- Bailey. 1996. *Bailey's Industrial Oil and Fat Product.5th ed*. Wiley-Interscience Publication. Dallas, TX, USA. Hlm 57-65.
- Barrault, J., J.M. Clacens, dan Y. Pouilloux. 2004. *Selective Oligomerization of Glycerol over Mesoporous Catalysts*. Topics in Catalysis 27 (1-4). Hlm 137-142.
- Behr, A. dan 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
- Chandrasoma, P. dan C.R. Taylor. 2005. *Ringkasan Patologi Anatomi Edisi II*. Ahli bahasa: Roem Soedoko dan Dewi Asih Mahnani. Jakarta. Buku Kedokteran EGC. Hlm 944.
- 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 (1-2). Hlm 181-190.
- Dasari, M. A., P. Kiatsimkul, W. R. Sutterlin, G. dan J. Suppes. 2005. *Low-pressure Hydrogenolysis of Glycerol to Propylene Glycol*. Applied Catalyst A. 281. Hlm 225-231.
- Ebbing, D.D. dan M.S. Wrighton. 1990. *General Chemistry 3rd Edition*. Houghton Mifflin Company. USA.
- Fogiel, M. 1992. *The Essentials of Physical Chemistry II*. Nex Jersey. Research and Education Association. Hlm 237.

- Karinen dan Krause. 2006. *New Biocomponents from Glycerol*. Journal of Applied Catalysis A: General 306. Hlm 128–133.
- Klepacova, K., D. Mravec, E. Hajekova, dan M. Bajus. 2003. *Etherification of Glycerol*. Petroleum and Coal 45(1-2). Hlm 54-57.
- Klepacova, K., D. Mravec, dan M. Bajus. 2005. *Tert-Butylation of Glycerol Catalyzed by Ion-Exchange Resin*. Applied Catalysis A: General 294. Hlm 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). Hlm 224-230.
- Kosaric, N., Z. Duvnjak, A. Farkas, H. Sahn, 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.
- Kusnandar. 2010. *Kimia Pangan Komponen Makro*. Penerbit Dian Rakyat. Jakarta.
- Laksono, E.W. 2004. *Kapita Selekta Kimia I*. Universitas Negri Yogyakarta. Hlm 318.
- Logsdon, J.E. 1994. "Ethanol" dalam *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. J.I. Kroschwitz dan M.H. Grant (editor). John Wiley dan Sons Inc. edisi 4 Vol. 9. Hlm 812-860.
- Love, R.A., J. Ernest Villafranca, Robert M. Aust, Kevin K. Nakamura, Rodney A. Jue, Joseph G. Major, R. Radhakrishnan, dan William F. Butler. 1993. *How The Anti-(Metal Chelate) Antibody CHA255 is Specific for The Metal-ion of Its Antigen X-ray Structures for 2 Fab' hapten Complexes with Different Metals in The Chelate*. Biochemistry. Agouron Pharmaceuticals, Inc., and Hybritech Incorporated, Sun Diego. California. Vol. 32 No. 41. Hlm 10950-10959
- Ma, F. dan M. A. Hanna. 1999. *Biodiesel production: A review*. Bioresource Technology. 70 : 1-15.
- Marc, L.G. 2002. *Organic Chemistry 4th Edition*. Oxford University Press. New York. Hlm 408-460.
- Marchetti, J. M. dan A. F. Errazu. 2008. Esterification of Free Fatty Acids Using Sulfuric Acid as Catalyst in the Presence of Triglycerides, *Biomass Bioenergy*. 32: 892-895.
- McMurry, J. 1996. *Organic Chemistry 4th Edition*. Brooks/Cole Publishing Co. Pacific Grove. California. Hlm 632-715.

- Miner, C.S. dan N.N. Dalton.. 1953. *Chemical Properties and Derivatives of Glycerol*. Reinhold Publishing Corp. New York.
- Mittelbach, Martin., Remschmidt dan Claudia., 2004. *Biodiesel The Comprehensive Handbook*. Institute of Chemistry of the University of Graz. Jerman.
- Munawir , M.Z. 2006 . *Blending Bioaditif Biodiesel pada Bahan Bakar Solar untuk Penurunan SFC dan Emisi Gas Buang*. Jurnal Sains Materi Indonesia. Pusat Rekayasa Perangkat Nuklir (PRPN) – BATAN Kawasan Puspitak Serpong. Tangerang. ISSN : 1411-1098. Hlm. 135 – 139.
- Nasikin , M. dan A. Mokhdiyah. 2003. *Sintesis Metil Ester sebagai Aditif Bahan Bakar Solar dari Minyak Sawit*. Jurnal Teknologi Vol.1 No.17. Hlm 45-50.
- Nouredini, H., dan Medikonduru. 2000. *Glycerolysis of Fats and Methyl Esters*. Journal of the American Oil Chemists' Society. Vol.4 No.74. Hlm 445-450.
- O'Brain, R. D. 1998. *Fats and Oils: Formulating and Processing for Applications*. Technomic Publication Co, Inc. New York. USA.
- Pachauri, N. dan B. He. 2006. *Value-added Utilization of Crude Glycerol from Biodiesel Production: A Survey of Current Research Activities*. American Society of Agricultural and Biological Engineers. Hlm 066223
- Pagliari, Mario., Rossi, dan Michele. 2008. *The Future of Glycerol: New Uses of a Versatile Raw Material*. RSC Green Chemistry Book Series
- Paturau, J. M. 1981. *By product of Yeast Fermentations: An Introduction to Their Industrial Utilization*. Elsevier Scientific Publ. Co., Amsterdam.. Hlm 366
- Pariante S., N. Tanchoux, dan F. Fajula. 2009. *Etherification of glycerol with ethanol over acid catalysts*. Green Chem 11. Hlm 1256-1261.
- Poedjiadi, A. 2006. *Dasar – Dasar Biokimia*. Edisi Revisi. UI - Press. Jakarta. Hlm 547.
- Prakoso, T. 2003. *Potensi Biodiesel Indonesia*. Laboratorium Termofluida dan Sistem Utilitas, Departemen Teknik Kimia ITB. Bandung.
- Rohm dan hass. 2003. *Engineering Manual for The Amberlyst Ion Exchange Resins*. Philadelphia.PA.p.22.
- Sari, C.P., A. Mujiyanti, dan M. Faizal. 2012. *Pembuatan Bioetanol Berbahan Baku Kayu Karet Tidak Produktif dengan Metode Hidrolisis Asam*. Jurnal Valensi. Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik. Universitas Sriwijaya. Palembang. No.4. Vol. 18. Hlm 9-13.

Sathivel, S. 2005. *Chitosan and Protein Coating Affect Yield, Moisture Loss and Lipid Oxidation of Pink Salmon (Oncorhynchus gorboscha) Fillets during Frozen Storage*. *Journal of Food Science*. 70: 455-459

Syaputri, Y. 2012. *Kromatografi* . Kolom. <http://yolanisyaputri.blogspot.co.id/>
Diakses pada 11 April 2017.

Wibisono, Ardian, 2007, *Produksi Biodiesel dari Lemak Babi*, Jakarta.