

**EFEK KONDISI REAKSI TERHADAP ETERIFIKASI *CRUDE*
GLISEROL DAN ETANOL DENGAN KATALIS AMBERLYST 36DRY
DALAM PRODUKSI ZAT ADITIF BODIESEL**

(Skripsi)

Oleh

CHRISTA BELLA SEPTARISANTY



**FAKULTAS PERTANIAN
UNIVERSITAS LAMPUNG
BANDAR LAMPUNG
2019**

ABSTRACT

THE EFFECT OF REACTION CONDITIONS ON ETHERIFICATION OF GLYCEROL AND ETHANOL WITH AMBERLYST 36DRY TO PRODUCE BIODIESEL ADDITIVES

By

CHRISTA BELLA SEPTARISANTY

The production of biodiesel increases significantly over the last years, likewise with production of glycerol, a by-product of biodiesel industry, which also increases significantly. The production of glycerol accounts for about 10-15% of the total production of biodiesel. One solution for addressing the excess of crude glycerol is converting glycerol to ether through etherification process of crude glycerol with ethanol. This study was focused on the etherification of crude glycerol with ethanol over solid acid catalyst, such as Amberlyst 36Dry. The purposes of this research were to determine the effect of the appropriate etherification reaction conditions to produce the highest glycerol conversion, selectivity, and yield of ethers, also to determine the compounds composition from the etherification reaction. This research was arranged in Response Surface Method (RSM) experimental design with the independent variable including molar ratio of ethanol to glycerol, reaction temperature, and reaction time which affected the response variable in form of glycerol conversion, selectivity, and yield of ethers.

Christa Bella Septarisanty

The result of the research showed that the etherification reaction only produced monoethyl glycerol ether (MEGE), whereas diethyl glycerol ether (DEGE) dantriethyl glycerol ether (TEGE) has not been formed yet. The highest glycerol conversion value reached was 19,47%, the highest selectivity value reached was 65,38%, and the highest yield value reached was 3,45%. For the further research is recommended to add the catalyst concentration to produce ether with the highest composition of DEGE and TEGE.

Keyword: Additives, Amberlyst 36Dry, crude glycerol, ethanol, etherification.

ABSTRAK

EFEK KONDISI REAKSI TERHADAP ETERIFIKASI *CRUDE* GLISEROL DAN ETANOL DENGAN KATALIS AMBERLYST 36DRY DALAM PRODUKSI ZAT ADITIF BIODIESEL

Oleh

CHRISTA BELLA SEPTARISANTY

Produksi biodiesel terus meningkat pesat selama beberapa tahun terakhir, demikian pula dengan produksi gliserol, sebagai produk samping dari industri biodiesel, meningkat secara signifikan. Produksi gliserol menyumbang sekitar 10-15% dari total produksi biodiesel. Salah satu solusi untuk mengatasi kelebihan gliserol adalah dengan mengkonversi gliserol menjadi eter melalui proses eterifikasi *crude* gliserol dan etanol. Penelitian ini terfokus pada eterifikasi gliserol dan etanol dengan katalis asam padat, seperti Amberlyst 36Dry. Tujuan penelitian ini yaitu mengetahui efek kondisi reaksi berupa nisbah mol etanol terhadap gliserol, suhu reaksi, dan waktu reaksi untuk menghasilkan konversi gliserol, selektivitas, dan rendemen eter tertinggi, serta mengetahui komposisi senyawa hasil reaksi eterifikasi. Penelitian ini menggunakan rancangan *Response Surface Methode* (RSM) dengan variabel bebas meliputi nisbah mol etanol terhadap gliserol, suhu reaksi, dan waktu reaksi, yang mempengaruhi variabel respons yaitu konversi gliserol, selektivitas, dan rendemen eter.

Hasil penelitian menunjukkan bahwa reaksi eterifikasi hanya menghasilkan monoetil gliserol eter (MEGE), sedangkan dietil gliserol eter (DEGE) dan trietil gliserol eter (TEGE) belum terbentuk. Hasil tertinggi konversi gliserol mencapai 19,47%, hasil selektivitas tertinggi mencapai 65,38%, dan hasil rendemen eter tertinggi mencapai 3,45%. Pada penelitian selanjutnya disarankan untuk menambahkan konsentrasi katalis guna menghasilkan eter dengan komposisi DEGE dan TEGE tertinggi.

Kata kunci: Amberlyst 36Dry, etanol, eterifikasi, gliserol kasar, zat aditif.

**EFEK KONDISI REAKSI TERHADAP ETERIFIKASI *CRUDE*
GLISEROL DAN ETANOL DENGAN KATALIS AMBERLYST 36DRY
DALAM PRODUKSI ZAT ADITIF BIODIESEL**

Oleh

CHRISTA BELLA SEPTARISANTY

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
2019**

Judul Skripsi : **EFEK KONDISI REAKSI TERHADAP
ETERIFIKASI *CRUDE* GLISEROL DAN
ETANOL DENGAN KATALIS AMBERLYST
36DRY DALAM PRODUKSI ZAT ADITIF
BIODIESEL**

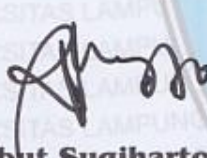
Nama Mahasiswa : **Christa Bella Septarisanty**


Nomor Pokok Mahasiswa : 1414051017

Program Studi : Teknologi Hasil Pertanian

Fakultas : Pertanian




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


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

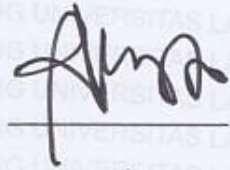
2. Ketua Jurusan Teknologi Hasil Pertanian


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

MENGESAHKAN

1. Tim Penguji

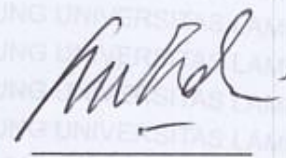
Ketua : Ir. Ribut Sugiharto, M.Sc.



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



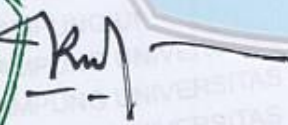
**Penguji
Bukan pembimbing : Prof. Dr. Ir. Murhadi, M.Si.**



2. Dekan Fakultas Pertanian



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



Tanggal Lulus Ujian Skripsi : 29 Oktober 2019

PERNYATAAN KEASLIAN HASIL KARYA

Saya adalah Christa Bella Septarisanty NPM 1414051017

Dengan ini menyatakan bahwa 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, 29 Oktober 2019
Yang membuat pernyataan,



Christa Bella Septarisanty
NPM. 1414051017

RIWAYAT HIDUP

Penulis lahir di Bandar Lampung pada tanggal 21 September 1996, sebagai anak pertama dari dua bersaudara dari pasangan Bapak Rudy Stanza dan Ibu Sri Haryati.

Penulis menyelesaikan pendidikan formal di Taman Kanak-kanak (TK) Tunas Mekar Indonesia pada tahun 2002, Sekolah Dasar di SD Kartika II-5 pada tahun 2008, Sekolah Menengah Pertama di SMPN 2 Bandar Lampung pada tahun 2011, dan Sekolah Menengah Atas di SMAN 2 Bandar Lampung Jurusan Ilmu Pengetahuan Alam (IPA) pada tahun 2014. Penulis terdaftar sebagai mahasiswa Jurusan Teknologi Hasil Pertanian Fakultas Pertanian Universitas Lampung melalui jalur Seleksi Nasional Masuk Perguruan Tinggi Negeri (SNMPTN) pada tahun 2014.

Penulis melaksanakan Praktik Umum di PT ISM Bogasari, Cibitung, Jawa Barat, khususnya di divisi *Quality Control* dan *Quality Product Development* dengan judul “Mempelajari Pengawasan Mutu Tepung Terigu di PT Indofood Sukses Makmur Tbk Divisi Bogasari *Flour Mills* Cibitung” yang dilaksanakan mulai 17 Juli 2017 hingga tanggal 16 Agustus 2017. Penulis juga melaksanakan Kuliah Kerja Nyata (KKN) di Tiyuh Bangun Jaya, Kecamatan Gunung Agung,

Kabupaten Tulang Bawang Barat, Lampung pada bulan Januari sampai dengan Maret 2018.

Selama menjadi mahasiswa penulis juga aktif sebagai anggota di organisasi kemahasiswaan Himpunan Mahasiswa Jurusan Teknologi Hasil Pertanian serta berperan aktif dalam kegiatan yang dilaksanakan pihak jurusan dan fakultas.

SANWACANA

Puji syukur Penulis panjatkan kehadirat Allah SWT karena atas rahmat dan hidayah-Nya Penulis dapat menyelesaikan skripsi dengan judul **“Efek Kondisi Reaksi Terhadap Eterifikasi *Crude* Gliserol dan Etanol dengan Katalis Amberlyst 36Dry dalam Produksi Zat Aditif Biodiesel”**. Penulis menyampaikan ucapan terimakasih yang tulus 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.
3. Bapak Ir. Ribut Sugiharto, M.Sc., selaku Dosen Pembimbing Akademik sekaligus sebagai dosen pembimbing pertama, yang telah banyak memberikan pengarahan dan bimbingan dalam pelaksanaan perkuliahan, saran, nasihat, dan motivasi dalam penyusunan skripsi.
4. Ibu Dr. Sri Hidayati, S.T.P., M.P., selaku dosen pembimbing kedua yang telah memberikan bimbingan, saran, arahan, dan dukungan kepada penulis dalam penyusunan skripsi.
5. Bapak Prof. Dr. Ir. Murhadi, M.Si., selaku dosen penguji yang telah memberikan saran dan nasihat kepada penulis dalam penyelesaian skripsi ini.

6. Bapak dan Ibu dosen yang telah memberikan ilmu dan wawasan kepada penulis selama kuliah.
7. Keluargaku tercinta, Mama, Papa, dan Arief atas doa, dukungan moril dan materi, nasihat, motivasi, serta kasih sayang yang tiada henti diberikan demi keberhasilan Penulis.
8. Sahabat-sahabatku tersayang yang selalu saling menguatkan satu sama lain, Elenyora Tsabita, Annisa Dita Setiawan, Sonya Soraya Syafrullah, Dinda Anna Zatika, Fauziyyah Fadiyah, Muhammad Farizky, dan Deki Annisa Arumdani.
9. Sahabat-sahabatku terkasih yang selalu mewarnai hari-hariku selama masa perkuliahan, Nuria, Amalia, Wiji, Windy, Cindy, Ira, Shahelia, Mutiara, Lulu, Tiara, Shinta, Mia, Aisyah, Wita, Peby, dan Ainun.
10. Partner penelitian sekaligus rekan seperjuangan dalam suka dan duka, Chinanta Seriulina Ginting, Faris Naufal, dan Feni Fitriani. Semoga ilmu yang telah kita pelajari dapat bermanfaat kelak.

Penulis sangat menyadari skripsi ini jauh dari kata sempurna, oleh sebab itu Penulis sangat mengharapkan kritik dan saran yang membangun dan dapat memberikan manfaat bagi penulis pribadi dan bagi para pembaca.

Bandar Lampung, 29 Oktober 2019

Christa Bella Septarisanty

DAFTAR ISI

	Halaman
DAFTAR TABEL	xvi
DAFTAR GAMBAR	xvii
I. PENDAHULUAN	
1.1 Latar Belakang dan Masalah	1
1.2 Tujuan.....	4
1.3 Kerangka Pemikiran	4
1.4 Hipotesis.....	6
II. TINJAUAN PUSTAKA	
2.1 Gliserol.....	7
2.2 Etanol	9
2.3 Eterifikasi	11
2.4 Katalisator	14
2.5 Zat Aditif Biosolar	15
III. METODE PENELITIAN	
3.1 Tempat dan Waktu Penelitian	17
3.2 Bahan dan Alat	17
3.3 Metode Penelitian.....	18
3.4 Pelaksanaan Penelitian	21
3.4.1 Pengeringan Gliserol.....	21
3.4.2 Pengeringan Katalis	21
3.4.3 Proses Eterifikasi.....	20
3.5 Pengamatan	24

3.5.1	Penentuan Standar	24
3.5.2	Analisis Sampel Pada <i>Gas Chromatography</i>	25
IV. HASIL DAN PEMBAHASAN		
4.1	Konversi Gliserol	27
4.2	Selektivitas	33
4.3	Rendemen Eter	37
4.4	Kombinasi Perlakuan Optimum Produksi Eter Dari Gliserol	40
V. KESIMPULAN DAN SARAN		
5.1	Kesimpulan.....	42
5.2	Saran.....	43
DAFTAR PUSTAKA		44
LAMPIRAN.....		48

DAFTAR TABEL

	Halaman
Tabel 1. Sifat fisikokimia gliserol kasar dan gliserol hasil pemurnian	9
Tabel 2. Sifat fisik dan kimia etanol absolut.....	10
Tabel 3. Spesifikasi katalis Amberlyst 36Dry.....	15
Tabel 4. Hasil desain respons permukaan	19
Tabel 5. Taraf kode pada reaksi eterifikasi gliserol dan etanol.....	19
Tabel 6. Desain percobaan dengan 3 variabel bebas.....	20
Tabel 7. Jumlah gliserol, etanol, dan katalis Amberlyst 36Dry	22
Tabel 8. <i>Retention time</i> standar	26
Tabel 9. Hasil perhitungan konversi gliserol	27
Tabel 10. Hasil analisis <i>Full Quadratic Response Surface</i> konversi gliserol	28
Tabel 11. Hasil perhitungan selektivitas dan rendemen eter.....	33
Tabel 12. Hasil analisis <i>Full Quadratic Response Surface</i> selektivitas.....	34
Tabel 13. Hasil analisis <i>Full Quadratic Response Surface</i> rendemen eter	37

DAFTAR GAMBAR

	Halaman
Gambar 1. Struktur molekul gliserol.....	8
Gambar 2. Mekanisme reaksi eterifikasi gliserol pada atom karbon nomor 1 atau 3 molekul gliserol (alkohol primer) menjadi monoetil gliserol eter.....	12
Gambar 3. Mekanisme reaksi eterifikasi gliserol pada atom karbon nomor 2 molekul gliserol (alcohol sekunder) menjadi trietil gliserol eter	13
Gambar 4. Diagram alir reaksi eterifikasi dengan mini reaktor.....	23
Gambar 5. Kontur respons konversi gliserol sebagai fungsi dari suhu reaksi dan nisbah mol etanol terhadap gliserol pada reaksi eterifikasi.....	29
Gambar 6. Respons permukaan konversi gliserol sebagai fungsi dari suhu reaksi dan nisbah mol etanol terhadap gliserol pada reaksi eterifikasi	30
Gambar 7. Prediksi pengaruh nisbah, suhu reaksi, dan waktu reaksi terhadap konversi gliserol.....	31
Gambar 8. Kontur respons selektivitas sebagai fungsi dari waktu reaksi dan suhu reaksi pada reaksi eterifikasi.....	34
Gambar 9. Respons permukaan selektivitas sebagai fungsi dari waktu reaksi dan suhu reaksi pada reaksi eterifikasi.....	35
Gambar 10. Prediksi pengaruh nisbah, suhu reaksi, dan waktu reaksi terhadap selektivitas	36
Gambar 11. Kontur respons rendemen eter sebagai fungsi dari waktu reaksi dan suhu reaksi pada reaksi eterifikasi.....	38
Gambar 12. Respons permukaan rendemen eter sebagai fungsi dari waktu reaksi dan suhu reaksi pada reaksi eterifikasi.....	39

Gambar 13. Prediksi pengaruh nisbah, suhu reaksi, dan waktu reaksi terhadap rendemen eter.....	40
Gambar 14. Kombinasi perlakuan optimum produksi eter dari gliserol	40
Gambar 15. Rangkaian alat eterifikasi yang terdiri dari tabung mini reaktor, <i>hot plate & stirrer</i> , dan regulator tegangan.....	67
Gambar 16. <i>Gas Chromatography</i>	67
Gambar 17. Gliserol kasar.....	68
Gambar 18. Etanol	68
Gambar 19. Katalis Amberlyst 36Dry	68
Gambar 20. <i>Acetonitrile</i>	68

I. PENDAHULUAN

1.1. Latar Belakang

Biodiesel 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. Biodiesel merupakan bahan bakar alternatif sebagai pengganti solar dari minyak bumi karena dapat diperbaharui, memiliki sifat pelumasan yang cukup baik, dan juga secara signifikan berpengaruh dalam mereduksi emisi mesin seperti hidrokarbon yang tidak terbakar, karbon monoksida, dan sulfur oksida, sehingga dapat dikatakan ramah lingkungan (Leduc, 2009).

Biodiesel juga memiliki beberapa kekurangan, di antaranya nilai bakar biodiesel yang lebih rendah dari bahan bakar solar, stabilitas oksidasi penyimpanan yang rendah, serta tingginya *cloud point* (titik kabut) dan *pour point* (titik tuang) dibandingkan solar. Hal-hal tersebut dapat menimbulkan masalah pada penggunaan biodiesel terutama di negara-negara yang memiliki musim dingin. Untuk mengatasi hal ini salah satu caranya adalah dengan menambahkan zat aditif tertentu pada biodiesel untuk mencegah aglomerasi kristal-kristal yang terbentuk dalam biodiesel pada suhu rendah (Fukuda *et al.*, 2001)

Dalam produksi biodiesel ini terdapat produk samping berupa gliserol dengan tingkat kemurnian yang rendah, yang biasa disebut dengan *crude* gliserol atau gliserol kasar. Dalam reaksi itu, setiap tiga mol ester asam lemak (biodiesel) yang diproduksi menghasilkan satu mol gliserol (Karinen dan Krause, 2006). Produksi biodiesel sepanjang bulan Januari hingga Agustus 2019 telah mencapai 6,8 juta kiloliter sehingga gliserol kasar yang dihasilkan berkisar 1 juta kiloliter (Aprobi, 2019). Dibandingkan tahun 2016, pertumbuhan produksi biodiesel mengalami kenaikan sebesar 89% dari periode saat itu sebesar 3,6 juta kiloliter.

Produk samping biodiesel berupa gliserol kasar biasanya berkisar 10-15% dari total produksi. Peningkatan kapasitas produksi industri biodiesel turut menyebabkan meningkatnya produksi gliserol kasar, sehingga jika hal tersebut tidak diiringi dengan kemajuan teknologi pemanfaatan dan perluasan pasar, 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 biodiesel. Peningkatan produksi gliserol kasar yang tidak diiringi dengan diversifikasi dari produk gliserol akan menyebabkan nilai jualnya menjadi rendah (Rivai, 2013).

Selama ini, produksi gliserol belum banyak dimanfaatkan padahal gliserol dapat dimanfaatkan sebagai bahan aditif bahan bakar kendaraan maupun bahan baku komponen obat dan farmasi (McMurry, 1996). Gliserol yang dihasilkan belum dapat dimanfaatkan secara langsung sebagai bahan aditif bahan bakar kendaraan dikarenakan gliserol dapat terdekomposisi dan terpolimerasi pada suhu tinggi yang akan menyebabkan masalah pada mesin. Alternatif pemanfaatan gliserol

yang memungkinkan adalah mengkonversi gliserol menjadi produk yang hasil konversinya dapat diserap secara masal, misalnya dikonversi menjadi eter yang dapat ditambahkan ke dalam bahan bakar (Karinen dan Krause, 2006). Klepacova *et al.* (2005) menyatakan bahwa salah satu metode baru pemanfaatan gliserol yaitu mereaksikan gliserol dengan tert-butanol menjadi tributil gliserol eter yang berfungsi sebagai zat aditif. Tributil gliserol eter memiliki sifat daya bakar yang dapat meningkatkan mutu bahan bakar bensin, biodiesel, dan campuran biodiesel/solar, bila eter tersebut dicampurkan ke dalam bahan bakar.

Penelitian selama ini terfokus pada reaksi eterifikasi gliserol murni dengan alkohol tersier, seperti tert-butil alkohol atau tert-butanol, namun belum banyak penelitian yang melaporkan mengenai penggunaan gliserol kasar dan etanol pada proses eterifikasi menggunakan katalisator fase padat, seperti Amberlyst 36Dry. Mereaksikan gliserol kasar dengan etanol menjadi eter dengan bantuan katalis Amberlyst 36Dry diharapkan memiliki sifat yang sama dengan tributil gliserol eter sebagai bahan aditif biodiesel. Keuntungan dari menggunakan gliserol kasar dan etanol adalah bahwa bahan-bahan tersebut merupakan sumber energi terbarukan, seperti biodiesel (Klepacova *et al.*, 2005).

Eterifikasi gliserol dan etanol dengan bantuan katalis Amberlyst 36Dry diharapkan dapat membentuk dietil gliserol eter dan trietil gliserol eter, yang memiliki sifat yang sama dengan tributil gliserol eter. Penelitian ini akan melihat pengaruh nisbah mol, suhu reaksi, dan waktu reaksi dari katalis Amberlyst 36Dry terhadap konversi gliserol, selektivitas, dan rendemen eter yang dihasilkan.

1.2. Tujuan

Tujuan penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. Mengetahui pengaruh kondisi reaksi eterifikasi berupa nisbah mol etanol terhadap gliserol, suhu reaksi, dan waktu reaksi untuk menghasilkan konversi gliserol, selektivitas, dan rendemen eter tertinggi.
2. Mengetahui komposisi senyawa hasil reaksi eterifikasi.

1.3. Kerangka Pemikiran

Reaksi eterifikasi antara gliserol dan etanol dipengaruhi oleh beberapa faktor, antara lain nisbah reaktan, suhu reaksi, waktu reaksi, dan keberadaan katalis (jenis dan konsentrasi). Berdasarkan laporan Klepacova *et al.* (2003), kondisi terbaik reaksi eterifikasi antara gliserol dan tert-butyl alkohol untuk menghasilkan eter (DTBG dan TTBG), antara lain jenis katalis (pada penelitian ini menggunakan Amberlyst 15), konsentrasi katalis 5% dari berat gliserol, suhu reaksi 90°C, waktu reaksi 3 jam, dan nisbah mol tert-butyl alkohol terhadap gliserol yaitu 4. Behr dan Obendorf (2003) meneliti bahwa 2% katalis menghasilkan tingkat konversi gliserol yang tinggi pada suhu reaksi 90°C.

Ebbing dan Wrighton (1990) menyatakan bahwa waktu yang diperlukan oleh suatu reaksi kimia untuk menghasilkan hasil reaksi, tergantung pada karakteristik pereaksi dan produk serta kondisi reaksi yang berlangsung. Waktu reaksi eterifikasi terbaik yang dihasilkan, yaitu 3 jam pada penelitian Klepacova *et al.* (2003) dan 5 jam pada penelitian Behr dan Obendorf (2003).

Katalis dibutuhkan dalam mereaksikan gliserol dan etanol. Katalis dapat 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). 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).

Penelitian ini menggunakan katalis heterogen Amberlyst 36Dry yang merupakan katalis heterogen dengan karakteristik asam kuat. Katalis heterogen memiliki kelebihan pada proses pemisahan produk yang lebih mudah, katalis dapat diregenerasi dan digunakan kembali, sehingga biaya produksi menjadi lebih ekonomis. Jenis katalis resin penukar ion ini juga memiliki kestabilan panas yang cukup baik (Mittlebach dan Claudia, 2004).

Pratiwi (2017) melaporkan bahwa berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan dengan jenis katalis Amberlyst 36Dry, disarankan agar rasio mol etanol 8,75 – 10, serta suhu reaksi yang digunakan lebih tinggi dari 123,64°C dengan konsentrasi katalis 4%. Sementara itu, Havidh (2017) menyatakan bahwa sebaiknya nisbah mol etanol lebih dari 9,36 dan suhu reaksi lebih dari 106,65°C, serta menyarankan agar penelitian selanjutnya dapat dilakukan penambahan perlakuan waktu reaksi. Perbandingan nisbah mol antara etanol dan gliserol merupakan salah satu faktor yang sangat penting, karena eterifikasi merupakan

reaksi setimbang, maka dibutuhkan etanol berlebih agar kesetimbangan mengarah pada pembentukan etil gliserol eter (Klepacova *et al.*, 2006).

Berdasarkan beberapa hasil penelitian yang telah dilaporkan tersebut, konsentrasi katalis yang berpengaruh berkisar antar 2% - 5%, sehingga katalis yang diteliti yaitu sebesar 3,5%. Nisbah mol etanol terhadap gliserol yang berpengaruh berkisar antara 6-10 sehingga nisbah yang diteliti ialah 6, 8, dan 10. Waktu reaksi terbaik adalah 3 jam dan 5 jam, maka yang diteliti adalah selama 3 jam, 4 jam, dan 5 jam. Suhu yang berpengaruh lebih tinggi dari 123,64°C dengan suhu optimum 200°C sehingga suhu reaksi yang diteliti pada penelitian, yaitu 170°C, 185°C, dan 200°C.

1.4. Hipotesis

Hipotesis yang diajukan pada penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. Terdapat pengaruh kondisi reaksi eterifikasi berupa nisbah mol etanol terhadap gliserol, suhu reaksi, dan waktu reaksi dalam menghasilkan konversi gliserol, selektivitas, dan rendemen eter tertinggi.
2. Terdapat komposisi senyawa berupa monoetil gliserol eter (MEGE), dietil gliserol eter (DEGE), dan trietil gliserol eter (TEGE) pada hasil reaksi eterifikasi.

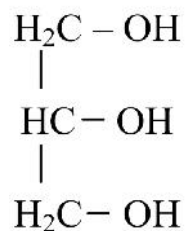
II. TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Gliserol

Menurut Kusnandar (2010), gliserol adalah senyawa organik polar yang terdiri dari tiga atom karbon yang mengikat tiga gugus hidroksil (-OH) dengan rumus kimia $C_3H_8O_3$. Ketiga gugus karboksil ini bersifat reaktif dan dapat diesterifikasi oleh asam lemak yang akan menghasilkan lemak/minyak. 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 $18,2^{\circ}C$ dan titik didih $290^{\circ}C$. Gliserol memiliki titik didih tinggi karena adanya ikatan hidrogen yang sangat kuat antarmolekul gliserol (Austin, 1985). Gliserol dapat diperoleh dengan jalan penguapan hati-hati, kemudian dimurnikan dengan distilasi pada tekanan rendah (Love *et al.*, 1993).

Berdasarkan 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 umumnya digunakan dalam industri farmasi dan kosmetika. 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 biodiesel yang mempunyai jumlah yang paling banyak dibandingkan dengan hasil samping lainnya. Jumlah gliserol yang dihasilkan dari setiap produksi biodiesel berkisar 10% hingga 15% dari total produksi biodiesel (Dasari *et al.*, 2005). Selama ini gliserol hasil samping produksi biodiesel masih bernilai ekonomis rendah, karena kemurniannya masih belum memenuhi standar. Gliserol hasil samping produksi biodiesel 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 biodiesel menjadi beberapa produk turunan seperti 1-3 propanadiol, 1-2 propanadiol, dihidroksiaseton, asam suksinat, hidrogen, poligliserol, poliester, dan polihidroksialkonat. Berikut rumus molekul gliserol ditunjukkan pada Gambar 1.



Gambar 1. Struktur molekul gliserol

Gliserol hasil samping biodiesel mempunyai kadar gliserol sebesar 45-50%. Setelah pemurnian gliserol, kadar gliserolnya berhasil ditingkatkan menjadi 94%. Hal ini menunjukkan bahwa senyawa pengotor pada gliserol kasar sudah berhasil dihilangkan melalui proses pemurnian dengan menggunakan asam fosfat, filtrasi vakum dan distilasi vakum. Nilai densitas dan viskositas gliserol semakin meningkat dengan dilakukannya proses pemurnian. Densitas gliserol kasar

sebesar $1,0745 \text{ g/cm}^3$, setelah pemurnian meningkat menjadi $1,2858 \text{ g/cm}^3$.

Setelah pemurnian gliserol menjadi lebih kental sehingga nilai viskositasnya meningkat menjadi 460 cP. Hal di atas terjadi karena zat-zat pengotor seperti air, asam lemak, sabun, sisa katalis, sisa asam fosfat dan sisa metanol sudah berhasil dihilangkan dari gliserol (Wahyuni, 2015).

Tabel 1. Sifat fisikokimia gliserol kasar dan gliserol hasil pemurnian

Parameter uji	Satuan	Gliserol kasar	Gliserol Hasil Pemurnian	Metode
Kadar abu	%	14,18	2,75	SNI 06-1564-1995
Kadar gliserol	%	45	94,45	SNI 06-1564-1995
Densitas (15°C)	g/cm^3	$1,0745 \pm 0,0001$	$1,2858 \pm 0,0001$	
Viskositas	cP	405	460	
Warna		Coklat gelap	Kuning kecoklatan	
pH		9,32	6,07	
Bilangan asam	mg KOH/gsampel	6,72	5,37	SNI 01-3555-1998
Titik nyala	$^\circ\text{C}$	>90	>140	ASTM D 92-05a
Titik tuang	$^\circ\text{C}$	3	-30	ASTM D 97-09
Kadar air	%	0,63	0,03	SNI 06-1564-1995

Sumber : Wahyuni (2015)

2.2. Etanol

Etanol atau etil alkohol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) 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. Etanol dihasilkan dari biomassa (tanaman) melalui proses biologi yaitu proses enzimatik dan fermentasi (Prihandana, 2007).

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 karena 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). Sebagai bahan baku, etanol digunakan untuk pembuatan senyawa aetaldehid, butadiene, dietil eter, etil asetat, asam stearat dan sebagainya (Paturau, 1981).

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. Sifat fisik dan kimia etanol absolut dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Sifat fisik dan kimia etanol absolut

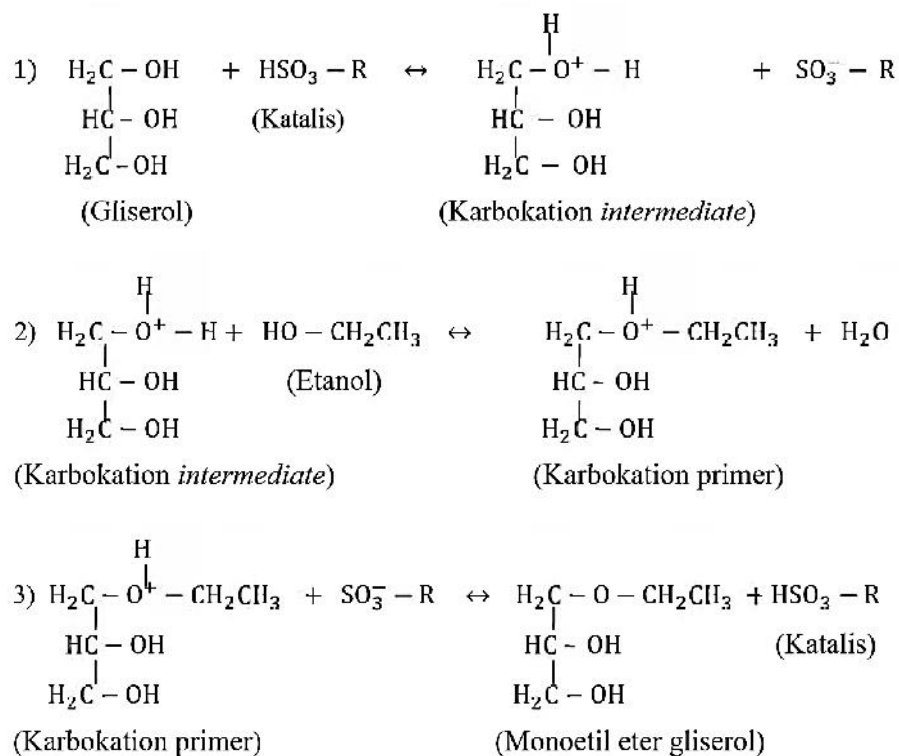
Bentuk	Cair
Warna	Tidak berwarna
Bau	Seperti alkohol
Ambang bau	0,1 – 5058,5 ppm
pH	7,0 pada 10 g/L
Titik lebur	-114,5°C
Titik didih	78,3°C pada 1.013 hPa
Titik nyala	12°C
Terendah batas ledakan	3,1 %(V)
Tertinggi batas ledakan	27,7 %(V)
Tekanan uap	59 hPa pada 20°C
Berat molekul g/mol	46
Viskositas pada 20°C, mPa.s (=cP)	1,17

Sumber : Merck Millipore (2019)

2.3. Eterifikasi

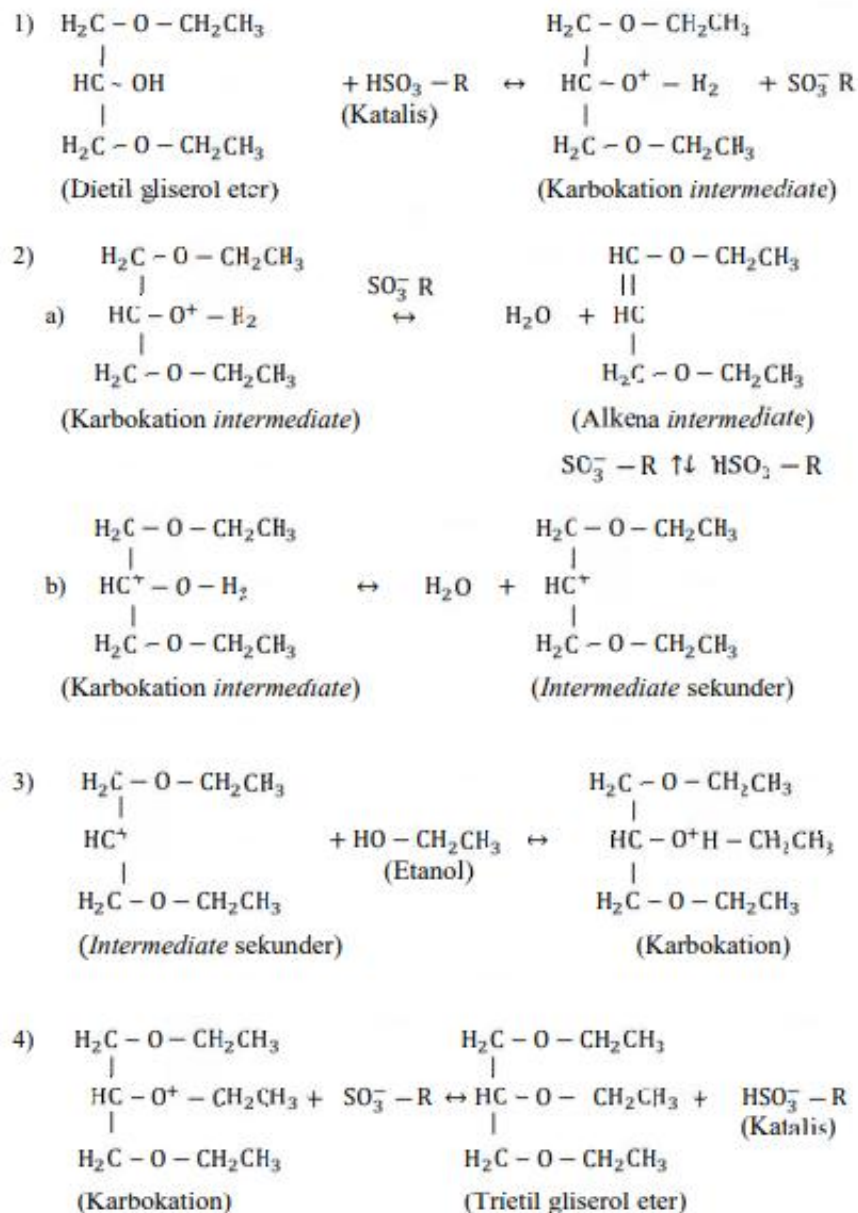
Eter memiliki dua senyawa organik sama yang terikat dengan atom oksigen (R-OR'). Eter memiliki geometri molekul mirip dengan air dan dapat dibuat secara

industri dengan dehidrasi alkohol oleh katalis asam (McMurry, 1996). Gliserol memiliki tiga kelompok hidroksil, sehingga dapat membentuk mono-, di-, dan tri-eter, poligliserol atau eter campuran gliserol dengan alkohol lainnya (Miner dan Dalton, 1953). Pada langkah pertama gugus hidroksil pada gliserol menerima proton dari katalis asam menjadi karbokation *intermediate*. Selanjutnya, terjadi pemutusan ikatan oksigen karbon pada etanol untuk menghasilkan air dan karbokation primer. Pada tahap akhir, deprotonasi akan terjadi pada karbokation primer menghasilkan monoetil gliserol eter dan katalis (Marc, 2002). Mekanisme reaksi eterifikasi gliserol pada atom karbon nomor 1 atau 3 molekul gliserol (alkohol primer) menjadi monoetil gliserol eter (MEGE) dapat dilihat pada Gambar 3.



Gambar 2. Mekanisme reaksi eterifikasi gliserol pada atom karbon nomor 1 atau 3 molekul gliserol (alkohol primer) menjadi monoetil gliserol eter (Sumber: McMurry, 1996)

Menurut Marc (2002), alkohol sekunder dan tersier dapat bereaksi dengan alkohol primer untuk menghasilkan eter simetris pada perlakuan dengan asam kuat encer dalam pelarut alkohol. 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. Setelah protonasi untuk membentuk alkena tersier sekunder, alkohol sekunder atau tersier mudah kehilangan air 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. Mekanisme reaksi eterifikasi gliserol pada atom karbon nomor 2 molekul gliserol (alkohol sekunder) menjadi trietil gliserol eter (TEGE) dapat dilihat pada Gambar 4.



Gambar 3. Mekanisme reaksi eterifikasi gliserol pada atom karbon nomor 2 molekul gliserol (alkohol sekunder) menjadi trietil gliserol eter (Sumber: McMurry, 1996)

DEGE dan TEGE dapat digunakan langsung sebagai zat aditif biodiesel, sedangkan MEGE tidak seharusnya digunakan sebagai zat aditif bisolar karena ia bersifat larut air atau polar (Pariante *et al.*, 2009). Klepacova *et al.* (2005) menyatakan bahwa ditert-butyl dan tritert-butyl gliserol eter dapat digunakan sebagai zat aditif biodiesel karena pencampuran yang baik dalam biodiesel.

Sedangkan monotert-butyl gliserol eter memiliki kelarutan yang rendah terhadap biodiesel dan reaksi eterifikasi gliserol harus diarahkan pada pembentukan ditert-butyl dan tritert-butyl gliserol eter.

2.4. Katalisator

Suatu zat yang mempercepat laju reaksi kimia pada suhu tertentu, tanpa mengalami perubahan atau terpakai oleh reaksi itu sendiri disebut juga dengan katalisator. Katalis terlibat dalam proses reaksi, namun dihasilkan kembali pada akhir reaksi tanpa bergabung dengan senyawa produk reaksi. Katalis memungkinkan reaksi berlangsung lebih cepat atau memungkinkan reaksi pada suhu lebih rendah akibat perubahan yang dipicunya terhadap pereaksi. Kehadiran katalis dalam reaksi mampu menyediakan suatu jalur pilihan dengan energi aktivasi yang lebih rendah dan mengurangi energi yang dibutuhkan untuk berlangsungnya reaksi (Alberty dan Silibey, 1997).

Katalis yang berada pada fase yang sama (*liquid*) dengan reaktan disebut dengan katalis homogen, sedangkan katalis yang berada pada fase berbeda dengan reaktannya disebut sebagai katalis heterogen (Helwani, 2009). Katalis homogen memiliki beberapa kelemahan, seperti bersifat korosif, berbahaya karena dapat merusak kulit, mata, dan paru-paru bila tertelan, sulit dipisahkan dari produk sehingga terbuang pada saat pencucian, mencemari lingkungan, serta tidak dapat digunakan kembali. Sementara itu, keuntungan menggunakan katalis ini adalah tidak dibutuhkannya suhu dan tekanan yang tinggi dalam reaksi. 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. Keuntungan menggunakan katalis ini adalah mempunyai aktivitas yang tinggi, kondisi reaksi yang ringan, masa hidup katalis yang panjang, biaya katalis yang rendah, tidak korosif, ramah lingkungan dan menghasilkan sedikit masalah pembuangan, serta mudah dipisahkan dari larutan produksi sehingga dapat digunakan kembali. Jenis katalis heterogen yang umumnya digunakan dalam reaksi eterifikasi seperti resin penukar ion (Amberlyst 15, Amberlyst 36Dry, Amberlyst 36Wet, Dowex G-25), silika, dan zeolit (Bangun, 2008). Amberlyst 36 termasuk jenis katalis heterogen. Katalis ini memiliki kadar air sekitar 1,65% yang berpengaruh baik untuk konversi gliserol. Temperatur maksimum Amberlyst 36Dry adalah sebesar 150°C. Spesifikasi katalis Amberlyst 36Dry dapat dilihat pada Tabel 3.

Tabel 3. Spesifikasi katalis Amberlyst 36Dry

Bentuk fisik	Butiran buram
Ion yang bereaksi	Hidrogen
Konsentrasi asam	5,40 eq/kg
Kadar air	1,65%
Berat jenis	770 g/L (48 lbs/ft ³)
Ukuran partikel	
• Butiran halus	< 0,300 mm: 5,0% max
• Butiran kasar	> 1,180 mm: 5,0% max
Luas permukaan	33 m ² /g
Diameter pori-pori	240 Å
Total volume pori-pori	0,20 cc/g
Temperatur maksimum	150°C (300°F)

Sumber: *Dow* (2012)

2.5. Zat Aditif Biodiesel

Biosolar merupakan campuran solar dengan biodiesel. Zat aditif adalah bahan yang ditambahkan pada bahan baku guna memberikan peningkatan sifat dasar

tertentu serta mengatasi permasalahan emisi akibat pembakaran bahan bakar dengan meningkatkan angka setana pada mesin solar (Noureddini, 2000).

Oksigenat termasuk salah satu zat aditif yang sering digunakan dalam biodiesel dan merupakan senyawa organik cair yang dapat dicampurkan ke dalam bensin untuk menambah angka oktan dan kandungan oksigennya untuk mengurangi emisi karbon monoksida, CO₂, dan material-material pembentuk ozon atmosferik (Song, 2001).

Trietil gliserol eter merupakan senyawa oksigenat yang terbentuk dari reaksi eterifikasi antara gliserol dan etanol dengan bantuan katalis. Dalam reaksi pembentukannya, tiap satu mol gliserol akan bereaksi dengan tiga mol etanol dan dengan bantuan katalis (H⁺) akan mensintesis trietil gliserol eter dan tiga mol air. Pengubahan gliserol menjadi senyawa oksigenat sebagai zat aditif bahan bakar mampu meningkatkan performa mesin menjadi lebih baik (Melero *et al.*, 2010). Ketika diproses menjadi oksigenat, gliserol sebagai hasil samping produksi biodiesel akan lebih termanfaatkan.

III. METODE PENELITIAN

3.1. Tempat dan Waktu Penelitian

Penelitian ini dilaksanakan di Laboratorium Pengolahan Limbah Hasil Pertanian Jurusan Teknologi Hasil Pertanian Fakultas Pertanian Universitas Lampung pada bulan Februari sampai dengan Juli 2019.

3.2. Bahan dan Alat

Bahan-bahan yang akan digunakan pada penelitian ini adalah *crude* gliserol dengan kemurnian 85%, etanol murni untuk analisis, katalis Amberlyst 36Dry, aquades, standar monoetil gliserol eter (3 etoksi-1,2-propanediol), standar dietil gliserol eter (1,3-di etoksi-2-propanol), standar trietil gliserol eter (3 etoksi propionaldehid dietil asetal), dan *acetonitrile*. Alat yang digunakan antara lain reaktor mini untuk reaksi eterifikasi (berserta regulator pengatur voltase pada pemanas serta penunjuk suhu dan tekanan), oven, *hotplate*, neraca analitik, alat gelas, *stirrer*, *syringe filter*, kertas saring Whatman (*Glass Microfiber Filters*, diameter 25 mm), dan *Gas Chromatography* (GC) Shimadzu C118049 2010.

3.3. Metode Penelitian

Penelitian ini dilakukan untuk kondisi reaksi eterifikasi berupa nisbah mol etanol terhadap gliserol, suhu reaksi, dan waktu reaksi untuk menghasilkan konversi gliserol, selektivitas, dan rendemen eter tertinggi (MEGE, DEGE, dan TEGE) yang optimum. Penelitian ini disusun dalam rancangan percobaan *Response Surface Method* (RSM) yang berguna untuk menganalisis variabel bebas (perlakuan) yang mempengaruhi variabel respons (konversi gliserol, selektivitas, dan rendemen). Kelebihan dari metode ini yaitu meminimalkan pengamatan dengan menggunakan rancangan percobaan dan optimasi menggunakan pendugaan persamaan respons yang dihasilkan (Iriawan dan Astuti, 2006).

Percobaan ini menggunakan 3 (tiga) variabel independen atau variabel bebas sehingga nilai rotatabilitasnya $(\alpha) = (3^2)^{1/4} = 1,68179 \approx 1,682$. Oleh karena itu, nilai $\pm 1,682$ termasuk nilai yang digunakan untuk pengkodean pada saat proses analisis data (Nuryanti dan Djati, 2008). Selanjutnya, desain campuran terpusat (*Central Composite Design*) dengan 3 variabel bebas menghasilkan respons permukaan yang menunjukkan jumlah rancangan percobaan 2^k faktorial $= 2^3 = 8$, ditambah dengan $2k$ pengaruh kuadrat berarti 6, dan untuk menambah ketelitian terhadap respons maka ditambahkan 6 percobaan sebagai titik pusat (*center point*), sehingga diperoleh jumlah total penelitian (N) adalah 20 percobaan (Tabel 4) (Singh dan Pradeep, 2007).

Tabel 4. Hasil desain respons permukaan

Desain Campuran Terpusat			
Faktor	3	Ulangan	1
Perlakuan	20	Total Perlakuan	20
Blok	1	Jumlah Blok	1
Dua faktorial, Faktorial Penuh			
Titik Potong	8		
Titik tengah perpotongan	6		
Titik aksial	6		
Titik tengah aksial	0		
: 1,68179			

Level pada masing-masing variabel bebas perlu dikodekan dengan angka -1 untuk level rendah dan 1 untuk level tinggi. Adapun taraf kode dan kombinasi perlakuan dapat dilihat pada Tabel 2, sehingga perlakuan nisbah mol terhadap gliserol yang digunakan sebanyak 6, 8, dan 10, suhu reaksi yang digunakan yaitu 170°C, 185°C, dan 200°C, serta waktu reaksi selama 3, 4, dan 5 jam. Rancangan percobaan penelitian ini dapat dilihat pada Tabel 5.

Tabel 5. Taraf kode pada reaksi eterifikasi gliserol dan etanol

No	Faktor	Kode	Taraf Kode				
			- - 1,68	Rendah -1	Tengah 0	Tinggi +1	+ +1,68
1	Nisbah mol etanol terhadap gliserol	N	4,64	6	8	10	11,36
2	Suhu reaksi (°C)	S	159,8	170	185	200	210,2
3	Waktu reaksi (jam)	W	2,32	3	4	5	5,68

Keterangan: Rumus mencari:
 $= \sqrt[4]{(2^k)}$
 $\pm 1,682 = X - \text{nilai tengah} / \text{selisih taraf}$
 $k = \text{jumlah faktor/variabel bebas}$
 Jadi, $= \sqrt[4]{(2^3)} = 1,682$

Tabel 6. Desain percobaan dengan 3 variabel bebas

Run	Taraf Kode			Taraf Tak Terkode			Kode Sampel
	N	S	W	N	S	W	
1	-1	-1	-1	6	170	3	R1
2	1	-1	-1	10	170	3	R2
3	-1	1	-1	6	200	3	R3
4	1	1	-1	10	200	3	R4
5	-1	-1	1	6	170	5	R5
6	1	-1	1	10	170	5	R6
7	-1	1	1	6	200	5	R7
8	1	1	1	10	200	5	R8
9	-1,682	0	0	4,64	185	4	R9
10	1,682	0	0	11,36	185	4	R10
11	0	-1,682	0	8	159,8	4	R11
12	0	1,682	0	8	210,2	4	R12
13	0	0	-1,682	8	185	2,32	R13
14	0	0	1,682	8	185	5,68	R14
15	0	0	0	8	185	4	R15
16	0	0	0	8	185	4	R16
17	0	0	0	8	185	4	R17
18	0	0	0	8	185	4	R18
19	0	0	0	8	185	4	R19
20	0	0	0	8	185	4	R20

Sumber: Iriawan dan Astuti (2006)

Keterangan :

N = nisbah mol etanol terhadap gliserol

S = suhu reaksi (°C)

W = Waktu reaksi (jam)

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

3.4. Pelaksanaan Penelitian

3.4.1. Pengeringan Gliserol

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

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

Keterangan: W = berat gelas piala (g)

W1 = berat gelas piala dan bahan setelah dioven (g)

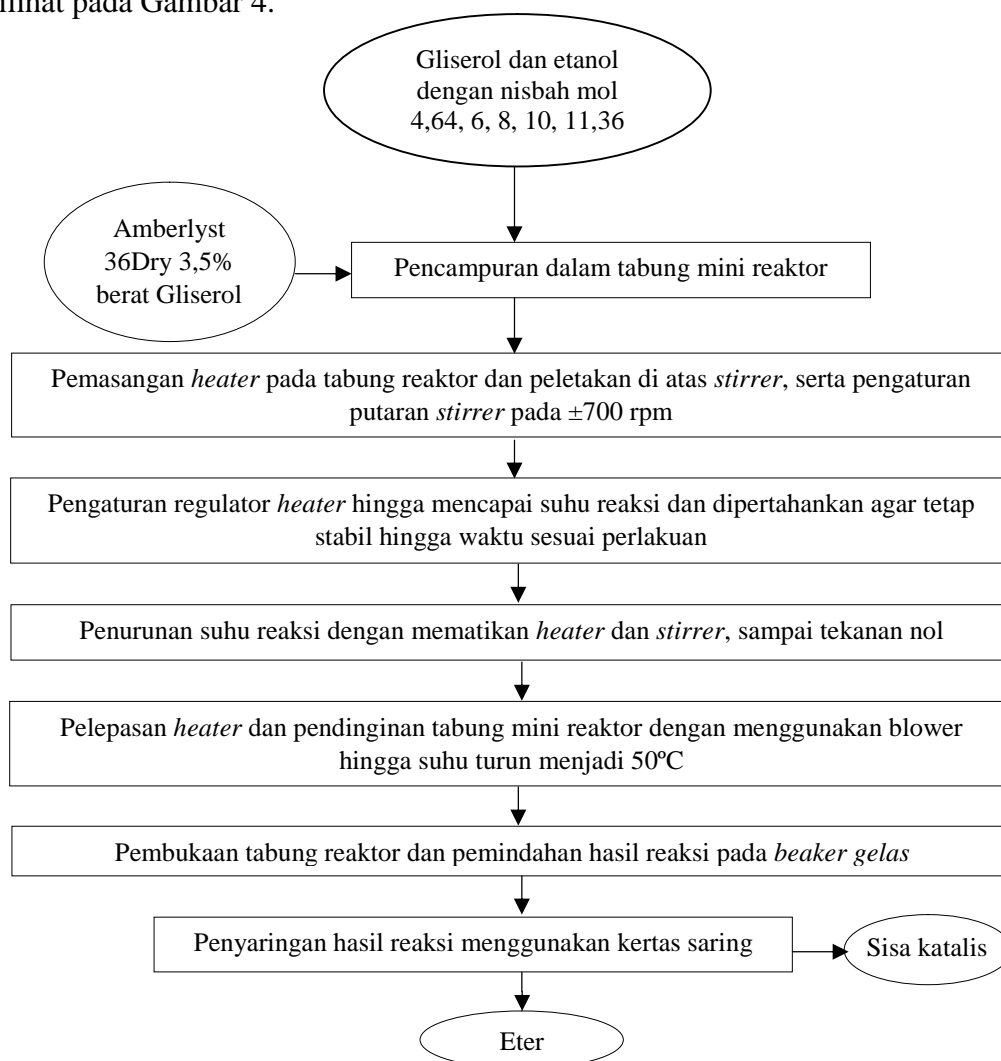
W2 = berat bahan awal (g)

3.4.2. Pengeringan Katalis

Katalis yang digunakan adalah katalis fase padat, yaitu Amberlyst 36Dry. Katalis tersebut masih berbentuk butiran dan harus melalui proses pengeringan terlebih dahulu untuk mengurangi kadar airnya. Katalis yang masih mengandung air dan kotoran perlu dicuci dengan etanol dan dikeringkan menggunakan oven pada suhu 105°C (Karinen dan Krause, 2006).

3.4.3. Proses Eterifikasi

Diagram alir alir proses eterifikasi dengan menggunakan reaktor mini dapat dilihat pada Gambar 4.



Gambar 4. Diagram alir reaksi eterifikasi dengan menggunakan mini reaktor

Campuran larutan gliserol dan etanol dimasukkan dalam tabung reaktor mini yang telah dilengkapi dengan *heater* dan termometer, lalu ditambahkan katalis sebanyak 3,5% berat gliserol. Mini reaktor ditutup sampai rapat, lalu dipasangkan *heater* dan selanjutnya diletakan di atas *magnetic stirrer*. *Heater* dinyalakan, dengan kecepatan putar sebesar 700 rpm dan tegangan diatur untuk mencapai

suhu pemanasan yang dibutuhkan sesuai perlakuan (159,8°C, 170°C, 185°C, 200°C, dan 210,2°C). Setelah mencapai suhu yang diharapkan, suhu tersebut dipertahankan dengan mengatur tegangan pada regulator listrik. Reaksi berlangsung selama waktu yang sesuai dengan perlakuan. Kemudian *stirrer* dan *heater* dimatikan, ditunggu sampai tekanan menjadi nol dan dilakukan pendinginan tabung mini reaktor dengan melepaskan *heater* dan dengan bantuan *blower* hingga suhu turun menjadi 50°C. Selanjutnya dilakukan penyaringan hasil reaksi dengan kertas saring, sisa katalis disimpan dalam kertas saring tersebut sedangkan hasil reaksi berupa eter dipindahkan ke dalam botol kaca transparan.

Eterifikasi dilakukan dengan mereaksikan gliserol dan etanol dengan bantuan jenis katalis Amberlyst 36Dry. Jumlah gliserol, etanol, dan katalis untuk masing-masing percobaan dapat dilihat pada Tabel 7.

Tabel 7. Jumlah gliserol, etanol, dan katalis Amberlyst 36Dry

Run	Gliserol (ml)	Etanol (ml)	Katalis (g)
1	26	124	1,15
2	17	133	0,74
3	26	124	1,15
4	17	133	0,74
5	26	124	1,15
6	17	133	0,74
7	26	124	1,15
8	17	133	0,74
9	32	118	1,41
10	15	135	0,66
11	20	130	0,9
12	20	130	0,9
13	20	130	0,9
14	20	130	0,9
15	20	130	0,9
16	20	130	0,9
17	20	130	0,9
18	20	130	0,9
19	20	130	0,9
20	20	130	0,9

Keterangan: perhitungan gliserol ditambah etanol dalam 150 ml

3.5. Pengamatan

3.5.1. Penentuan Standar

Standar yang dianalisis menggunakan kromatografi gas berupa standar nisbah mol etanol terhadap gliserol (tanpa penambahan katalis, pada suhu ruang $\pm 25^{\circ}\text{C}$, dan waktu reaksi 0 jam) dan standar eter (MEGE, DEGE, dan TEGE). Sebelum dianalisis menggunakan GC, pengenceran larutan standar terlebih dahulu dilakukan untuk masing-masing standar sebanyak 5 (lima) kali dengan menggunakan pelarut *acetonitrile*, sehingga diperoleh beberapa tingkat konsentrasi. Hal ini dibutuhkan dalam membentuk kurva linier sekaligus menentukan persamaan regresi yang berfungsi untuk mengkalibrasi jumlah gliserol sisa dan eter pada sampel menjadi satuan ppm.

1. Larutan standar nisbah mol etanol terhadap gliserol

0,1g *crude* gliserol dilarutkan dalam 5 ml *acetonitrile*, selanjutnya dilakukan pengenceran dengan *acetonitrile* sehingga didapatkan larutan standar *crude* gliserol dengan konsentrasi sebesar 684, 756, 928, 1.104, dan 1.132 ppm.

Larutan standar *crude* gliserol disaring dengan *syringe filter* untuk menghilangkan kotoran.

2. Larutan standar eter

0,5g standar eter (MEGE; DEGE; TEGE) dilarutkan dalam 5 ml *acetonitrile*, selanjutnya dilakukan pengenceran dengan *acetonitrile* sehingga didapatkan larutan standar MEGE (dengan konsentrasi 104,72 ppm; 174,53 ppm; 290,88 ppm; 484,8 ppm; 808 ppm), standar DEGE (konsentrasi 108,45 ppm; 180,75

ppm; 301,25 ppm; 502,08 ppm; 836,80 ppm), dan standar TEGE (konsentrasi 107,83 ppm; 179,71 ppm; 299,52 ppm; 499,2 ppm; 832 ppm)

3.5.2. Analisis Sampel pada *Gas Chromatography*

Hasil percobaan akan dianalisis dengan menggunakan *Gas Chromatography* Shimadzu C118049 2010 yang dilengkapi dengan *Capillary Column RTX-Wax* (panjang 30m, ketebalan film 0,25 μm , dan diameter 0,25 mm) dan detektor FID. Proses analisis standar dan sampel hasil percobaan dianalisis menggunakan alat *Gas Chromatography* secara manual dengan menginjeksi 1 μl sampel. Total waktu *running* pada GC selama 38 menit.

Suhu kolom dimulai pada 60°C, dan ditahan (periode isothermal) selama 5 menit. Suhu dinaikkan sebesar 10°C tiap menitnya hingga suhu mencapai 220°C dan dibiarkan selama 5 menit (periode isothermal). Injektor diatur pada suhu 250°C, detektor FID diatur pada suhu 250°C, dan aliran Helium sebesar 1,4 ml per menit. Variabel respons yang diuji pada reaksi eterifikasi gliserol dan etanol, yaitu konversi gliserol, selektivitas, dan rendemen eter.

Rumus untuk konversi, selektivitas, dan rendemen adalah:

$$\text{Konversi} = \frac{\text{jumlah gliserol awal} - \text{jumlah gliserol sisa}}{\text{jumlah gliserol awal}} \times 100\%$$

$$\text{Selektivitas} = \frac{\text{jumlah eter}}{\text{jumlah gliserol bereaksi}} \times 100\%$$

$$\text{Rendemen} = \text{Konversi Gliserol} \times \text{Selektivitas Eter} \times 100\%$$

(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) dan belum menghasilkan dietil gliserol eter (DEGE) dan trietil gliserol eter (TEGE).
2. Nisbah mol etanol terhadap gliserol berpengaruh linier terhadap konversi gliserol, sedangkan suhu reaksi dan waktu reaksi tidak berpengaruh nyata terhadap konversi gliserol.
3. Nisbah, suhu reaksi, dan waktu reaksi juga tidak berpengaruh secara linier maupun kuadratik terhadap selektivitas.
4. Suhu reaksi dan waktu reaksi berpengaruh nyata secara linier terhadap konversi gliserol dan suhu reaksi juga berpengaruh nyata secara kuadratik terhadap rendemen eter.
5. Kondisi optimasi eterifikasi yang menghasilkan konversi gliserol 13,67%, selektivitas 35,96%, dan rendemen eter 3,82% yaitu dengan nisbah mol etanol terhadap gliserol 8,58, suhu reaksi 210,2°C, dan waktu reaksi 5,68 jam.

5.2 Saran

Berdasarkan hasil penelitian, disarankan pada penelitian selanjutnya untuk melakukan proses netralisasi *crude* gliserol dengan asam kuat (seperti asam sulfat atau asam klorida) guna menetralkan sabun dan sisa katalis basa yang menjadi residu. Selain itu, perlu dilakukan penambahan variabel bebas yaitu konsentrasi katalis agar diperoleh dietil gliserol eter (DEGE) dan trietil gliserol eter (TEGE) yang tinggi dan kondisi optimum dapat dicapai.

DAFTAR PUSTAKA

- Alberty, R.A. dan Silbey, R.J. 1996. *Physical chemistry 2nd edition*. John Wiley and Sons Inc. USA. Hlm. 489-490.
- Aprobi. 2019. Data dan Produksi Biodiesel. <http://aprobi.or.id/data-produksi-dan-distribusi-biodiesel>. Diakses pada tanggal 14 September 2019.
- Austin. 1985. *Shereve's Chemical Process Industries*. Mc Graw-Hill Book Co. Tokyo. Hlm. 153.
- Bangun, N. 2008. Dimetil Ester Rantai Cabang Sebagai Energi Biodiesel Hasil Turunan Asam Oleat Minyak Kelapa Sawit. (Skripsi). Universitas Sumatera Utara. Medan. Hlm
- Behr, A. dan Obendorf, L. 2003. Development of a Process for the Acid Catalyzed Etherification of Glycerine and Isobutene Forming Glycerine Tertiary Butyl Ether. *Engineering Life Science*. Hlm. 185-189.
- Chandrasoma, P. dan Taylor, C.R. 2005. *Ringkasan Patologi Anatomi Edisi II*. Ahli bahasa: Roem Soedoko dan Dewi Asih Mahnani. Jakarta. Buku Kedokteran EGC. Hlm 944.
- Chang, R. 2004. Kimia Dasar: Konsep-Konsep Inti. Edisi Ketiga, Jilid Kedua. Erlangga. Jakarta. Hlm 68.
- Dasari, M. A., Kiatsimkul, P., Sutterlin, W.R., dan Suppes, J. 2005. Low pressure Hydrogenolysis of Glycerol to Propylene Glycol. *Applied Catalyst A*. 281. Hlm 225.
- Dow. 2012. Amberlyst 36Dry. <http://www.dow.com>. Diakses pada tanggal 10 Agustus 2018.
- Ebbing, D.D. dan Wrighton, M.S. 1990. *General Chemistry 3rd Edition*. Houghton Mifflin Company. USA. Hlm 1124-1126.
- Fukuda, H., Kondo, A., dan Noda, H. 2001. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. *Journal of Bioscience and Bioengineering Volume 92 Issue 5*. Hlm 405-416.

- Havidh, Y. 2017. Eterifikasi Gliserol Dan Etanol Dengan Katalis Amberjet 1600H Untuk Menghasilkan Zat Aditif Biosolar (Skripsi). Universitas Lampung. Hlm. 54.
- Helwani, Z., Othman, M.R., Aziz, N., Kim, J., dan Fernando, W.J.N.. 2009. Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol: A review. *Applied Catalysis A: General*. Vol. 363: 1–10.
- Herman, S. dan Zahrina, I. 2006. Kinetika Reaksi Metanolisis Minyak Sawit Menggunakan Katalis Heterogen. *Jurnal Sains dan Teknologi* 5. Hlm. 1412.
- Iriawan, N. dan Astuti, S.P. 2006. Mengolah Data Statistik dengan Mudah Menggunakan Minitab 14. Penerbit Andi. Yogyakarta. Hlm. 36.
- Karinen, R.S. dan Krause. 2006. New biocomponents from glycerol. *Applied Catalysis A: General*. Hlm. 128-133.
- Keenan, U.K., Kleinfester, D.C., dan Demwood, J.W. 1989. Kimia untuk Universitas. Erlangga. Jakarta. Hlm. 77.
- Klepacova, K., Mravec, D., Hajekova, E., dan Bajus, M. 2003. Etherification of Glycerol. *Petroleum and Coal*. Hlm 54-57.
- Klepacova, K., Mravec, D., dan Bajus, M. 2005. Tert-Butylation of Glycerol Catalyzed by Ion-Exchange Resin. *Applied Catalysis A: General*. Hlm. 141- 147.
- Klepacova, K., Mravec, D., dan Bajus, M. 2006. Etherification of Glycerol and tert- Butyl Alcohol Catalysed by Ion Exchange Resin. *Chemical Paper*. Hlm 224-230.
- Kosaric, N.A., Wiczorek, G.P., Cosentino, R.J., Magee, J.E., dan Prenosil. 1983. Ethanol fermentation in Biotechnology. *Verlag Chemie. Weinheim*. Hlm 257-259.
- Kusnandar. 2010. Kimia Pangan Komponen Makro. Penerbit Dian Rakyat. Jakarta. Hlm. 84-85.
- Leduc, S. 2009. Optimizing Biodiesel Production in India. *Apply Energy* 86. Hlm. 125.
- Lemos, C., Rade, L., Barrozo, M., Fernandes, L., Cardozo-Filho, L., dan Hori, C. 2017. Optimization of Catalytic Glycerol Etherification with Ethanol in a Continuous Reactor. *Energy Fuels* 2017 Vol. 31. Hlm. 5162-5163.
- Love, R.A., Villafranca, J.E., Aust, R.M., Nakamura, K.K., Jue, R.A., Major, J., Radhakrishnan, R., dan Butler, W.F. 1993. How The Anti-(Metal

Chelate) Antibody CHA255 is Specific for The Metalion of Its Antigen X-ray Structures for 2 Fab' hapten Complexes with Different Metals in The Chelate. *Biochemistry*. Vol. 32 No. 41. Hlm 10950-10959.

- 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. Hlm 632-715.
- Melero, J.A., Vicente, G., Paniagua, M., Morales, G., dan Bustamante, J. 2010. Oxygenates Compounds Derived from Glycerol for Biodiesel Formulation. *Influence on EN 14214 Quality Parameters Fuel*. Hlm. 89.
- Melero, J.A., Vicente, G., Paniagua, M., Morales, G., dan Munoz, G. 2012. Synthesis of oxygenated compounds for fuel formulation: Etherification of glycerol with ethanol over sulfonic modified catalysts. *Journal of Bioresource Technology*. Vol. 103. Hlm 142-151.
- Merck Millipore. 2019. Sifat fisik dan kimia etanol absolut. <http://merckmillipore.com>. Diakses pada tanggal 26 Oktober 2019.
- Miner, C.S., dan Dalton, N.N. 1953. Chemical properties and Derivatives of Glycerol. *Journal of the Pharamaceutical Association*. Vol. 42. Hlm. 267.
- Mittelbach, M. dan Remschmidt, C. (2004). *Biodiesel: The Comprehensive Handbook* (First ad.). Graz: Boersedruck Ges. M.b.H. Hlm.
- Noureddini, H., dan Medikonduru. 2000. Glycerolysis of Fats and Methyl Esters. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. Vol. 4 No. 74. Hlm 445-450.
- Nuryanti dan Salimi, D.H. 2008. Metode Permukaan Respons dan Aplikasinya pada Optimasi Eksperimen Kimia. Risalah Lokakarya Komputasi dalam Sains dan Teknologi Nuklir. Hlm 373.
- O'Brain, R.D. 1998. *Fats and Oils: Formulating and Processing for Applications*. Technomic Publication Co, Inc. New York. USA. Hlm 381-382.
- Pachauri, N. dan He, B. 2006. Value-added Utilization of Crude Glycerol from Biodiesel Production: A Survey of Current Research Activities. *American Society of Agricultural and Biological Engineers*. Hlm 223.
- Paturau, J.M. 1981. *By product of Yeast Fermentations: An Introduction to Their Industrial Utilization*. Elsevier Scientific Publ. Amsterdam. Hlm 366.
- Pariente S., Tanchoux, N., dan Fajula, F. 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.
- Prihandana, Noerwijati, dan Praptiningsih. 2007. Bioetanol Ubi Kayu: Bahan Bakar Masa Depan. PT AgroMedia Pustaka. Jakarta. Hlm. 54.
- Pratiwi, Y. 2017. Optimasi Reaksi Eterifikasi Gliserol Dan Etanol Dengan Katalis Amberlyst 36Dry Untuk Menghasilkan Zat Aditif Biosolar (Skripsi). Universitas Lampung. Hlm. 42.
- Qomah, S., Rustamaji, H., dan Fauziyyah, Z. 2018. Eterifikasi *Crude* Gliserol dengan Tert-butyl Alkohol (TBA) Menggunakan Katalis Amberlyst-15 Sebagai *Fuel Additive*. Seminar Nasional Inovasi dan Aplikasi Teknologi di Industri 2018. Hlm. 162-163.
- Rivai, M. 2013. Upaya Peningkatan Nilai Tambah Gliserol Hasil Samping Industri Biodiesel di SBRC LPPM IPB. <http://sbrc.ipb.ac.id>. Diakses pada 16 April 2018.
- Sari, C.P., Mujiayanti, A, dan Faizal, M. 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.
- Setyaningsih, D., Yuliani, S., dan Solechan, A. 2011. Optimasi proses sintesis gliserol tert-butyl eter (GTBE) sebagai aditif biodiesel. Jurnal Teknologi Industri Pertanian. Vol. 21 (1). 9-15. Hlm 12.
- Singh, H. dan Pradeep, K. 2007. Mathematical Models of Tool Life and Surface Roughness for Turning Operation through Response Surface Methodology. *Journal of Scientific & Industrial Research*. Vol. 66. Hlm. 220-226.
- Song, J. 2001. Effect of oxygenated fuel on combustion and emissions in a light-duty turbo diesel engine. *Journal of Energy Fuel* 16(2). Hlm 294–301.
- Utomo, P.M. dan Laksono, E.W. 2007. Tinjauan Umum tentang Deaktivasi Katalis pada Reaksi Katalisis Heterogen. Prosiding Seminar Nasional Penelitian. Pendidikan dan Penerapan MIPA. Yogyakarta. Hlm 111.
- Wahyuni, S. 2015. Sifat Fisiko-Kimia Produk Esterifikasi Berbahan Gliserol Hasil Samping Biodiesel pada Berbagai Tingkat Kemurnian. Jurnal Agroindustri Halal ISSN 2442-3458 Vol, 3 No. 2. Hlm 163.