

**EFEK KONDISI REAKSI TERHADAP ETERIFIKASI GLISEROL
KASAR DAN ETANOL MENGGUNAKAN KATALIS *AMBERLYST*
40WET DALAM PRODUKSI ZAT ADITIF BODIESEL**

(Skripsi)

Oleh

FARIS NAUFAL



**FAKULTAS PERTANIAN
UNIVERSITAS LAMPUNG
BANDAR LAMPUNG
2019**

ABSTRACT

THE EFFECT OF REACTION CONDITIONS ON ETHERIFICATION CRUDE GLYCEROL AND ETHANOL USING AMBERLYST 40WET CATALYST IN BIODIESEL ADDITIVES PRODUCTION

By

FARIS NAUFAL

The rapid expansion of the biodiesel industry results in the production of crude glycerol abundantly. The utilization of crude glycerol had to be considered as a way to overcome its problem. One of the most promising options is to convert crude glycerol to glycerol ether through an etherification reaction. This research aimed to obtain optimal reaction conditions in the etherification process of crude glycerol and ethanol using Amberlyst 40wet catalyst in producing biodiesel additives. The experimental design was arranged by 2^k factorial Central Composite Design (CCD) from Response Surface Methodology (RSM) with three independent variables, namely molar ratio of reactant (4,64; 6; 8; 10; 11,36), reaction temperature (159,77; 170; 185; 200; 210,23°C), and reaction time (2,32; 3; 4; 5; 5,68 hours). The parameters observed consisted of glycerol conversion, ether selectivity, and yield of ether. The results showed that the etherification reaction only produced one type of ether compound named monoethyl glycerol

ether (MEGE). Meanwhile, the etherification reaction had yet to form diethyl glycerol ether (DEGE) and triethyl glycerol ether (TEGE) compounds. The maximum glycerol conversion, ether selectivity, and yield of ether achieved 29,4%; 79,3%; and 3,5% respectively was found on the treatment in the molar ratio of reactant which was 11,36; the reaction temperature was 210,23°C; and the reaction time was 5,68 hours.

Keywords : ethanol, crude glycerol, Amberlyst 40wet catalyst, etherification reaction, biodiesel additives

ABSTRAK

EFEK KONDISI REAKSI TERHADAP ETERIFIKASI GLISEROL KASAR DAN ETANOL MENGGUNAKAN KATALIS *AMBERLYST 40WET* DALAM PRODUKSI ZAT ADITIF BIODIESEL

Oleh

FARIS NAUFAL

Perkembangan industri biodiesel yang menghasilkan jumlah gliserol kasar yang berlimpah. Pemanfaatan gliserol kasar menjadi hal yang perlu diperhatikan untuk mengatasi masalah tersebut. Salah satu pilihan yang paling menjanjikan adalah mengkonversi gliserol kasar menjadi gliserol eter melalui reaksi eterifikasi. Penelitian ini bertujuan untuk mendapatkan kondisi reaksi yang optimal pada proses eterifikasi gliserol kasar dan etanol menggunakan katalis *Amberlyst 40wet* dalam menghasilkan zat aditif biodiesel. Rancangan penelitian disusun secara 2^k faktorial *Central Composite Design* (CCD) dari *Response Surface Methodology* (RSM) dengan tiga variabel bebas, yaitu nisbah mol reaktan (4,64; 6; 8; 10; 11,36), suhu reaksi (159,77; 170; 185; 200; 210,23°C), dan waktu reaksi (2,32; 3; 4; 5; 5,68 jam). Parameter yang diamati antara lain konversi gliserol, selektivitas eter, dan rendemen eter. Hasil dari penelitian menunjukkan bahwa reaksi eterifikasi hanya menghasilkan satu jenis senyawa eter berupa monoetil gliserol

eter (MEGE). Sementara itu, reaksi eterifikasi belum menghasilkan senyawa dietil gliserol eter (DEGE) dan trietil gliserol eter (TEGE). Konversi gliserol, selektivitas eter, dan rendemen eter maksimum berturut-turut mencapai 29,4%; 79,3%; dan 3,5% terdapat pada perlakuan nisbah mol reaktan sebanyak 11,36; suhu reaksi sebesar 210,23°C; dan waktu reaksi selama 5,68 jam.

Kata kunci : etanol, gliserol kasar, katalis *Amberlyst 40wet*, reaksi eterifikasi, zat aditif biodiesel

**EFEK KONDISI REAKSI TERHADAP ETERIFIKASI GLISEROL
KASAR DAN ETANOL MENGGUNAKAN KATALIS *AMBERLYST*
40WET DALAM PRODUKSI ZAT ADITIF BODIESEL**

Oleh

FARIS NAUFAL

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 GLISEROL KASAR DAN
ETANOL MENGGUNAKAN KATALIS
AMBERLYST 40 WET DALAM PRODUKSI
ZAT ADITIF BIODIESEL**

Nama Mahasiswa : **Faris Naufal**

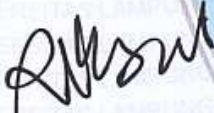
Nomor Pokok Mahasiswa : 1514051055

Jurusan : Teknologi Hasil Pertanian

Fakultas : Pertanian



1. Komisi Pembimbing


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


Prof. Dr. Ir. Udin Hasanudin, M.T.
NIP. 19640106 198803 1 002

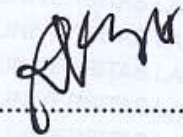
2. Ketua Jurusan Teknologi Hasil Pertanian


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

MENGESAHKAN

1. Tim Penguji

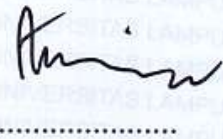
Ketua : Ir. Ribut Sugiharto, M.Sc.



Sekretaris : Prof. Dr. Ir. Udin Hasanudin, M.T.



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



2. Dekan Fakultas Pertanian



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

Tanggal Lulus Ujian Skripsi : 24 Oktober 2019

PERNYATAAN KEASLIAN HASIL KARYA

Saya adalah Faris Naufal NPM 1514051055

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 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, 18 Oktober 2019
Yang membuat pernyataan



Faris Naufal
NPM. 1514051055

RIWAYAT HIDUP



Penulis dilahirkan di Desa Air Pelempang Jaya, Kecamatan Tanjungpandan, Kabupaten Belitung pada 20 Juni 1997. Penulis merupakan anak keempat dari empat bersaudara, buah hati pasangan Bapak Muhammad Marzuki, S.H. dan Ibu Marliyana, S.Pd.

Penulis mulai menempuh pendidikan Taman Kanak-kanak di TK Pertiwi Tanjungpandan yang diselesaikan pada tahun 2002. Kemudian, penulis meneruskan pendidikan Sekolah Dasar di SD Negeri 30 Tanjungpandan yang diselesaikan pada tahun 2008. Setelah itu, penulis meneruskan pendidikan Sekolah Menengah Pertama di SMP Negeri 2 Tanjungpandan yang diselesaikan pada tahun 2011. Selanjutnya, penulis meneruskan pendidikan Sekolah Menengah Atas di SMA Negeri 1 Tanjungpandan yang diselesaikan pada tahun 2014. Penulis terdaftar sebagai mahasiswa Jurusan Teknologi Hasil Pertanian, Fakultas Pertanian, Universitas Lampung pada tahun 2015 melalui jalur Seleksi Mandiri Unila (SIMANILA).

Selama duduk di bangku perkuliahan, penulis memperoleh Beasiswa Peningkatan Prestasi Akademik (PPA) pada periode 2016/2017 dan 2017/2018. Selain itu, penulis tergabung dalam organisasi internal kampus, yaitu BEM U KBM Unila

sebagai Staf Kementerian Advokasi dan Kesejahteraan Mahasiswa (ADKESMA) pada periode 2016/2017 serta UKM U SAINTEK sebagai Staf Departemen Kesekretariatan dan Rumah Tangga (KRT) pada periode 2017/2018. Penulis aktif sebagai Tutor Forum Ilmiah Mahasiswa (FILMA) Fakultas Pertanian pada periode 2016/2017. Penulis juga pernah menjadi Asisten Dosen mata kuliah Rancangan Percobaan pada tahun ajaran 2017/2018 dan Asisten Praktikum mata kuliah Kimia Fisik pada tahun ajaran 2017/2018 serta mata kuliah Analisis Hasil Pertanian pada tahun ajaran 2018/2019.

Pada 22 Januari hingga 3 Maret 2018, penulis melaksanakan Kuliah Kerja Nyata (KKN) Tematik Periode I di Desa Teluk Dalem, Kecamatan Mataram Baru, Kabupaten Lampung Timur dengan tema “Pariwisata dan Kearifan Lokal dalam Membangun serta Meningkatkan Kemandirian Desa”. Pada 9 Juli sampai dengan 11 Agustus 2018, penulis melaksanakan Praktik Umum (PU) di Bagian *Juice Concentrate*, PT. Great Giant Foods, Kecamatan Terbanggi Besar, Kabupaten Lampung Tengah dan menyelesaikan laporan PU yang berjudul “Mempelajari Penerapan Sanitasi pada Proses Produksi *Pineapple Juice Concentrate* (PJC) di PT. Great Giant Foods (GGF) Terbanggi Besar Lampung Tengah”. Pada 2 – 5 Oktober 2019, penulis diberikan kesempatan untuk menjadi salah satu Delegasi dalam Program *International Scholarship Workshop* (ISW) 2019 *Batch 2* yang diselenggarakan di Kuala Lumpur, Malaysia.

Teruntuk Ayahanda dan Ibunda
*Sepasang mutiara hati yang senantiasa tulus memberikan rasa
cinta serta kasih sayang kepada Ananda*

SANWACANA

Ucapan puji dan syukur dipanjatkan kehadirat Allah SWT, karena berkat limpahan rahmat serta hidayah-Nya, penulis mampu menyelesaikan skripsi yang berjudul “Efek Kondisi Reaksi terhadap Eterifikasi Gliserol Kasar dan Etanol Menggunakan Katalis *Amberlyst 40wet* dalam Produksi Zat Aditif Biodiesel”. Keberhasilan penyusunan skripsi ini tidak terlepas dari bantuan, bimbingan, serta dorongan berbagai pihak baik secara langsung ataupun tidak langsung. Oleh karena itu, dalam kesempatan ini penulis ingin mengucapkan terima kasih yang sebesar-besarnya 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 Pembimbing Utama sekaligus sebagai Pembimbing Akademik yang senantiasa memberikan motivasi, pengarahan, bimbingan, serta masukan kepada penulis selama pelaksanaan penelitian dan penyelesaian skripsi.
4. Bapak Prof. Dr. Ir. Udin Hasanudin, M.T., selaku Pembimbing Kedua yang bersedia meluangkan waktu atas segala arahan, bimbingan, saran, dan masukan dalam penyusunan skripsi penulis.

5. Ibu Prof. Dr. Tirza Hanum, M.S., selaku Penguji yang telah memberikan kritik, saran, dan masukan untuk membantu penulis dalam proses perbaikan skripsi.
6. Bapak dan Ibu dosen pengajar atas ilmu yang diberikan selama perkuliahan serta staf administrasi dan seluruh pranata laboratorium atas bantuan selama melaksanakan penelitian.
7. Ayahanda dan Ibunda, selaku kedua orang tua serta segenap anggota keluarga tercinta atas doa, nasihat, semangat, motivasi, maupun pengertian yang diberikan, sehingga penulis dapat menyelesaikan skripsi ini.
8. Rekan seperjuangan dalam melaksanakan penelitian (Feni Fitriani, Chinanta Seriulina Ginting, Christa Bella Septarisanty), sahabat Wasap (Ida Oliviani Arafah, Bella Edithya Linardi, Dian Fitria), serta teman-teman Bujang Lapuk (Yogi Endi Hermawan, Karvien, Ali Alhafif, Juniarto, Egit Noviansyah, Aziz Mahendra, Yahdinata, Wahyudi) yang setia menemani dari awal hingga akhir dan membangun semangat kebersamaan.
9. Keluarga Besar THP Angkatan 2015 yang telah memberikan dukungan moril dan spiritual kepada penulis.

Akhir kata, penulis berharap semoga Allah SWT membalas amal kebaikan semua pihak yang telah terlibat. Penulis juga menyadari bahwa skripsi ini masih jauh dari kesempurnaan, akan tetapi harapannya semoga karya sederhana ini dapat berguna dan bermanfaat bagi penulis maupun pembaca.

Bandar Lampung, 18 Oktober 2019

Faris Naufal

DAFTAR ISI

	Halaman
DAFTAR TABEL	xvii
DAFTAR GAMBAR	xviii
I. PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang dan Masalah.....	1
1.2 Tujuan Penelitian	3
1.3 Kerangka Pemikiran.....	4
1.4 Hipotesis	7
II. TINJAUAN PUSTAKA	9
2.1 Gliserol.....	9
2.2 Etanol	12
2.3 Katalis	14
2.4 Eterifikasi	17
2.5 Zat Aditif Biodiesel.....	21
III. BAHAN DAN METODE	24
3.1 Tempat dan Waktu Penelitian.....	24
3.2 Bahan dan Alat.....	24
3.3 Metode Penelitian	25
3.4 Pelaksanaan Penelitian.....	28

3.4.1 Persiapan Bahan Penelitian	28
3.4.1.1 Pengeringan Gliserol Kasar	28
3.4.1.2 Pengeringan Katalis <i>Amberlyst 40wet</i>	29
3.4.1.3 Pembuatan Larutan Standar	29
3.4.2 Reaksi Eterifikasi.....	30
3.5 Pengamatan	33
IV. HASIL DAN PEMBAHASAN	35
4.1 Analisis <i>Gas Chromatography</i> (GC)	35
4.2 Konversi Gliserol	36
4.3 Selektivitas	41
4.4 Rendemen Eter	48
V. SIMPULAN DAN SARAN	55
5.1 Simpulan	55
5.2 Saran	56
DAFTAR PUSTAKA	57
LAMPIRAN.....	66

DAFTAR TABEL

Tabel	Halaman
1. Sifat fisikokimia gliserol kasar dan gliserol hasil pemurnian	10
2. Sifat fisik dan kimia etanol	12
3. Spesifikasi produk etanol konsentrasi 95%	14
4. Karakteristik katalis <i>Amberlyst 40wet</i>	17
5. Hasil desain permukaan respon.....	26
6. Faktor, kode, dan taraf kode pada reaksi eterifikasi gliserol dan etanol menggunakan katalis <i>Amberlyst 40wet</i>	27
7. Desain percobaan 2^k faktorial dengan 3 variabel bebas.....	27
8. Jumlah gliserol, etanol, dan katalis <i>Amberlyst 40wet</i>	31
9. Hasil analisis sidik ragam konversi gliserol.....	36
10. Hasil analisis sidik ragam selektivitas	42
11. Hasil analisis sidik ragam rendemen eter.....	49

DAFTAR GAMBAR

Gambar	Halaman
1. Struktur kimia gliserol	9
2. Proses pembentukan gliserol hasil samping pembuatan biodiesel.....	10
3. Kurva hubungan antara katalis dengan energi aktivasi.....	15
4. Reaksi sintesis trietil gliserol eter	18
5. Mekanisme reaksi eterifikasi gliserol pada atom karbon nomor 1 atau 3 molekul gliserol (alkohol primer) menjadi monoetil gliserol eter.....	19
6. Mekanisme reaksi eterifikasi gliserol pada atom karbon nomor 2 molekul gliserol (alkohol sekunder) menjadi trietil gliserol eter	20
7. Diagram alir proses eterifikasi gliserol dan etanol menggunakan reaktor mini	32
8. (a) Permukaan respon nilai konversi gliserol sebagai fungsi dari nisbah mol reaktan dan waktu reaksi pada proses eterifikasi gliserol kasar dengan etanol.....	38
(b) Kontur respon nilai konversi gliserol sebagai fungsi dari nisbah mol reaktan dan waktu reaksi pada proses eterifikasi gliserol kasar dengan etanol.....	38
9. Prediksi kondisi optimal nisbah mol reaktan dan waktu reaksi terhadap nilai konversi gliserol	41
10. (a) Permukaan respon nilai selektivitas sebagai fungsi dari nisbah mol reaktan dan waktu reaksi pada proses eterifikasi gliserol kasar dengan etanol.....	44
(b) Kontur respon nilai selektivitas sebagai fungsi dari nisbah mol reaktan dan waktu reaksi pada proses eterifikasi gliserol kasar dengan etanol	44

11. (a) Permukaan respon nilai selektivitas sebagai fungsi dari suhu reaksi dan waktu reaksi pada proses eterifikasi gliserol kasar dengan etanol	45
(b) Kontur respon nilai selektivitas sebagai fungsi dari suhu reaksi dan waktu reaksi pada proses eterifikasi gliserol kasar dengan etanol.....	45
12. Prediksi kondisi optimal nisbah mol reaktan, suhu reaksi, dan waktu reaksi terhadap nilai selektivitas.....	48
13. (a) Permukaan respon nilai rendemen eter sebagai fungsi dari suhu reaksi dan waktu reaksi pada proses eterifikasi gliserol kasar dengan etanol	50
(b) Kontur respon nilai rendemen eter sebagai fungsi dari suhu reaksi dan waktu reaksi pada proses eterifikasi gliserol kasar dengan etanol	50
14. Prediksi kondisi optimal suhu reaksi terhadap nilai rendemen eter...	52
15. Bahan baku gliserol kasar	115
16. Katalis <i>Amberlyst 40wet</i>	115
17. (a) Etanol absolut	115
(b) Pelarut asetonitril.....	115
18. (a) Larutan standar MEGE.....	116
(b) Larutan standar DEGE	116
(c) Larutan standar TEGE	116
19. Larutan standar nisbah mol reaktan	116
20. Sampel hasil reaksi eterifikasi	116
21. (a) Pencampuran gliserol kasar dan etanol serta penambahan katalis	117
(b) Penutupan tabung reaktor dan pemasangan <i>heater</i>	117
(c) Pembukaan tabung reaktor	117
(d) Pemindahan hasil reaksi dalam gelas piala	117
(e) Pemisahan hasil reaksi, sisa katalis, dan padatan tersuspensi	117
(f) Penyimpanan reaksi pada botol kaca transparan.....	117
(g) Penimbangan sampel hasil reaksi.....	117
(h) Pengenceran sampel dengan pelarut asetonitril.....	117
(i) Penyaringan sampel menggunakan <i>syringe filter</i> dan penyimpanan dalam botol vial	117
22. Reaktor mini dan alat penunjang pada reaksi eterifikasi	118

23. Seperangkat alat analisis <i>Gas Chromatography</i>	119
24. (a) Tabung gas nitrogen	120
(b) Tabung gas helium	120
(c) Tabung gas hidrogen	120

I. PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang dan Masalah

Biodiesel merupakan salah satu bahan bakar alternatif yang saat ini berkembang pesat di Indonesia karena bahan bakunya dapat diperbarui dan aman bagi lingkungan. Sejak berlakunya Peraturan Menteri ESDM No. 12 tahun 2015 tentang pelaksanaan mandatori program B20 yang mewajibkan pencampuran 80% bahan bakar minyak jenis diesel dengan 20% biodiesel, memicu kenaikan produksi biodiesel secara signifikan. Peningkatan produksi biodiesel tentunya juga sejalan dengan meningkatnya produk samping berupa gliserol kasar (Adhikari *et al.*, 2007; Daskalaki *et al.*, 2008; Iriondo *et al.*, 2009). Berdasarkan data APROBI (2018), total produksi biodiesel di Indonesia pada bulan Januari sampai dengan Desember 2018 mencapai 6,1 juta kL, yang berarti dihasilkan pula gliserol kasar sebanyak \pm 610.000 kL (10% dari total volume biodiesel). Peningkatan jumlah gliserol kasar yang tidak diiringi dengan peningkatan konsumsinya tidak akan menambah nilai jual dari gliserol kasar tersebut. Akibatnya, harga gliserol kasar terus merosot dan cenderung menjadi limbah yang akan menambah beban biaya produksi industri biodiesel (Daskalaki *et al.*, 2008). Oleh sebab itu, perlu adanya perluasan pasar dan peningkatan nilai tambah dengan cara mengolah gliserol kasar menjadi produk yang lebih bernilai ekonomis.

Pada umumnya, pemanfaatan gliserol masih terbatas pada industri pangan, farmasi, kosmetik, rokok, kertas dan percetakan, serta tekstil (Appleby, 2005), sehingga diperlukan upaya untuk memperluas pemanfaatan gliserol pada berbagai industri, khususnya dalam bidang industri penghasil biodiesel. Menurut Setyaningsih *et al.* (2011), salah satu peluang prospektif yang dapat dilakukan adalah dengan cara mengkonversi gliserol kasar menjadi produk turunan gliserol yang dapat digunakan sebagai zat aditif bahan bakar biodiesel. Akan tetapi, gliserol kasar tidak dapat larut dalam biodiesel karena perbedaan polaritas, sehingga dapat terdekomposisi dan terpolimerisasi pada suhu tinggi yang akan menyebabkan masalah pada mesin. Oleh karena itu, gliserol kasar harus dimodifikasi agar dapat ditambahkan ke dalam bahan bakar. Metode yang dapat digunakan adalah melalui reaksi eterifikasi (Karinen dan Krause, 2006).

Berbagai alternatif transformasi katalitik gliserol telah banyak diteliti dengan tujuan pembuatan zat aditif bahan bakar, salah satunya eterifikasi dengan isobutilen, sehingga terbentuk gliserol eter bercabang (Klepacova *et al.*, 2007; Melero *et al.*, 2008; Frusteri *et al.*, 2009; Di Serio *et al.*, 2010). Belakangan ini, ada penelitian yang melakukan eterifikasi gliserol dengan etanol (Pariante *et al.*, 2009). Melero *et al.* (2012) menyatakan bahwa jika gliserol direaksikan dengan etanol, maka akan menghasilkan dietil gliserol eter (DEGE) dan trietil gliserol eter (TEGE) yang berfungsi sebagai zat aditif untuk meningkatkan efisiensi kinerja mesin diesel. Pencampuran zat aditif ke dalam biodiesel juga dapat menurunkan unsur partikulat, karbon monoksida, hidrokarbon, dan emisi aldehida (Pagliaro *et al.*, 2008). Selain itu, penambahan etil gliserol eter ke dalam biodiesel akan menurunkan titik kabut dan titik tuang hingga mendekati bahan bakar diesel

konvensional karena zat aditif tersebut dapat mencegah aglomerisasi kristal-kristal yang terbentuk pada suhu rendah (Rahmat *et al.*, 2010).

Proses eterifikasi gliserol kasar dan etanol membutuhkan kondisi reaksi yang sesuai, seperti nisbah mol reaktan, keberadaan katalis (jenis dan konsentrasi), suhu reaksi, serta waktu reaksi (Noureddini *et al.*, 1998) untuk mengoptimalkan konversi gliserol, selektivitas, dan rendemen eter yang diperoleh. Sementara itu, Bangsawan (2017) telah meneliti reaksi eterifikasi antara gliserol dan etanol menggunakan jenis katalis resin penukar kation, yaitu *Amberlyst 40wet*. Hasil dari penelitian tersebut melaporkan bahwa kondisi reaksi yang digunakan belum menghasilkan selektivitas DEGE dan TEGE. Untuk itu, perlu dilakukan penelitian lebih lanjut dalam menentukan kondisi reaksi yang optimal agar memperoleh DEGE dan TEGE, sehingga dapat diaplikasikan secara langsung sebagai komponen zat aditif karena memiliki kelarutan sangat baik apabila dicampurkan ke dalam formulasi bahan bakar biodiesel.

1.2 Tujuan Penelitian

Tujuan dilaksanakannya penelitian ini adalah sebagai berikut :

1. Mengetahui pengaruh masing-masing kondisi reaksi, yaitu nisbah mol reaktan, suhu reaksi, dan waktu reaksi pada proses eterifikasi gliserol kasar dengan etanol menggunakan katalis *Amberlyst 40wet* terhadap konversi gliserol, selektivitas, serta rendemen eter yang dihasilkan.
2. Mengetahui interaksi antar kondisi reaksi, yaitu nisbah mol reaktan, suhu reaksi, dan waktu reaksi pada proses eterifikasi gliserol kasar dengan etanol

menggunakan katalis *Amberlyst 40wet* dalam menghasilkan konversi gliserol, selektivitas, serta rendemen eter yang optimum.

3. Mengetahui kondisi reaksi yang optimal, yaitu nisbah mol reaktan, suhu reaksi, dan waktu reaksi pada proses eterifikasi gliserol kasar dengan etanol menggunakan katalis *Amberlyst 40wet* dalam menghasilkan konversi gliserol, selektivitas, serta rendemen eter yang optimum.

1.3 Kerangka Pemikiran

Pasokan gliserol kasar semakin meningkat sebagai akibat dari perluasan produksi biodiesel yang terus-menerus. Namun, nilai jual gliserol kasar di pasaran sangat rendah, sedangkan kelimpahan gliserol kasar akan membuat masalah baru bagi lingkungan. Quispe *et al.* (2013) menyatakan bahwa gliserol kasar yang dihasilkan sekitar 10% dari setiap jumlah biodiesel yang diproduksi. Pemanfaatan gliserol kasar menjadi hal yang sangat penting untuk mengatasi masalah tersebut. Menurut Karinen dan Krause (2006), salah satu pilihan yang menjanjikan adalah proses konversi gliserol menjadi gliserol eter melalui reaksi eterifikasi. Gliserol eter digunakan sebagai komponen *blending* (bioaditif) dalam bahan bakar, seperti biodiesel (Garmilla, 2012).

Terdapat beberapa penelitian telah dilakukan mengenai eterifikasi gliserol dengan etanol untuk menghasilkan etil gliserol eter yang berpotensi sebagai *fuel additive* pada biodiesel (Pariante *et al.*, 2009; Yuan *et al.*, 2011; Melero *et al.*, 2012; Pinto *et al.*, 2015; Yadav *et al.*, 2016). Menurut Qomah *et al.* (2018), turunan gliserol ini dapat dijadikan bahan aditif untuk biodiesel agar menurunkan titik kabut dan

titik tuang serta jumlah gas CO dan partikel emisi dapat berkurang dengan terjadinya proses pembakaran yang lebih sempurna. Zat aditif pada bahan bakar biodiesel juga berperan dalam meningkatkan bilangan setana (*cetane number*) (Choi dan Reitz, 1999; Song, 2002).

Interaksi molekular antar reaktan menjadi hal yang penting guna mencapai target produk yang optimum. Interaksi molekular yang baik antar reaktan dapat memaksimalkan laju reaksi yang terjadi. Beberapa upaya untuk meningkatkan interaksi antar molekul dalam reaktan dapat dilakukan dengan jalan, yaitu peningkatan suhu reaksi, memperbesar perbandingan mol reaktan, dan memperpanjang lama waktu yang digunakan dalam reaksi (Noureddini *et al.*, 1998). Memperbesar atau meningkatkan suatu variabel bebas, tentunya mempunyai titik maksimal, sehingga diperlukan observasi lebih lanjut untuk mendapatkan kondisi operasi yang diinginkan.

Eterifikasi gliserol adalah reaksi kesetimbangan yang berlangsung dua arah (*reversible*), sehingga dibutuhkan konsentrasi etanol dalam jumlah besar untuk meminimalisir terbentuknya hasil samping dari gliserol dan memaksimalkan selektivitas etil gliserol (Melero *et al.*, 2012). Hasil laporan Klepacova *et al.* (2005) menunjukkan bahwa nisbah mol isobutilen terhadap gliserol sebesar 4 mencapai total konversi gliserol 100% dan rendemen di- dan tri-eter 88,7%. Yuan *et al.* (2011) melaporkan hasil terbaik konversi gliserol 97,1% dengan selektivitas mono-, di-, dan tri-etil eter berturut-turut 61,9%; 28,1%; dan 10% terdapat pada nisbah mol etanol terhadap gliserol sebesar 6. Klepacova *et al.* (2007) menemukan bahwa konversi gliserol dan rendemen gliserol eter terbaik diperoleh

pada nisbah mol *tert*-butil alkohol terhadap gliserol sebesar 8. Penelitian Veiga *et al.* (2017) menyebutkan bahwa penggunaan nisbah mol etanol terhadap gliserol sebesar 9 akan memberikan hasil konversi gliserol yang optimum. Selain itu, Melero *et al.* (2012) menerangkan bahwasannya kondisi terbaik dalam menghasilkan konversi gliserol dan rendemen etil eter diperoleh pada nisbah mol etanol terhadap gliserol sebesar 15. Berdasarkan beberapa hasil penelitian yang telah dipaparkan, maka dalam penelitian ini akan menggunakan nisbah mol reaktan sebanyak 6, 8, dan 10.

Dehidrasi gliserol dengan alkohol merupakan reaksi endotermik, dimana suhu reaksi yang lebih tinggi dapat menyebabkan peningkatan di- dan tri-eter (Zhao *et al.*, 2010). Menurut Yuan *et al.* (2011), eterifikasi gliserol dengan etanol menghasilkan konversi gliserol dan selektivitas mono-, di-, dan tri-etil eter tertinggi dicapai pada suhu 160°C. Lemos *et al.* (2017) memberikan hasil evaluasi yang menunjukkan eterifikasi katalitik gliserol dengan etanol pada kondisi suhu 170°C menghasilkan konversi gliserol sebesar 91% dan rendemen eter 13%. Selanjutnya, Pinto *et al.* (2015) melaporkan hasil pengamatan mengenai eterifikasi gliserol dengan etanol yang memperlihatkan bahwa 96% konversi gliserol dan 80% selektivitas etil eter diperoleh pada suhu reaksi 180°C. Veiga *et al.* (2017) menganalisis reaksi eterifikasi gliserol dengan etanol yang menghasilkan konversi gliserol mono-, di-, dan tri-etil eter lebih tinggi berada pada kondisi suhu 200°C. Hal ini didukung oleh penelitian Mravec *et al.* (2017) yang menerangkan bahwa eterifikasi gliserol dengan etanol pada suhu 200°C menghasilkan selektivitas mono-etil eter 51,7% dan selektivitas di- dan tri-etil eter 37,7%. Sementara itu, Lemos *et al.* (2018) mengungkapkan hasil eterifikasi

gliserol dengan etanol memperoleh eter yang maksimum sebesar 56% pada kondisi suhu 238°C. Berdasarkan beberapa hasil penelitian yang telah dipaparkan, maka dalam penelitian ini akan menggunakan suhu reaksi sebesar 170, 185, dan 200°C.

Waktu reaksi yang lebih panjang akan membuat reaksi kesetimbangan bergeser ke sisi kanan. Semakin lama waktu reaksi, ekuivalen dengan meningkatnya produk di- dan tri-eter (Jia *et al.*, 2019). Menurut Klepacova *et al.* (2003), eterifikasi gliserol dengan *tert*-butanol mencapai nilai maksimum konversi gliserol 95% dan selektivitas mono-eter 87% pada waktu reaksi 3 jam. Pinto *et al.* (2015) menyebutkan bahwa eterifikasi gliserol dengan etanol menggunakan waktu reaksi selama 4 jam memberikan konversi gliserol dan selektivitas etil gliserol eter terbaik. Hal ini diperkuat oleh Melero *et al.* (2012) yang meneliti eterifikasi gliserol dengan etanol pada kondisi reaksi setelah 4 jam didapatkan konversi gliserol 74% dan rendemen etil gliserol eter 42%. Kemudian, Behr dan Obendorf (2003) melaporkan bahwa eterifikasi gliserol dengan isobutena memperoleh tingkat konversi gliserol maksimum setelah 5 jam proses reaksi. Frusteri *et al.* (2009) mengemukakan bahwa konversi gliserol melalui eterifikasi gliserol dengan *tert*-butil alkohol meningkat dari 53% menjadi 72% setelah waktu reaksi selama 2 jam dan setelah 6 jam tidak terlihat adanya perbedaan konversi gliserol karena sistem reaksi telah mencapai kesetimbangan. Berdasarkan beberapa hasil penelitian yang telah dipaparkan, maka dalam penelitian ini akan menggunakan waktu reaksi selama 3, 4, dan 5 jam.

1.4 Hipotesis

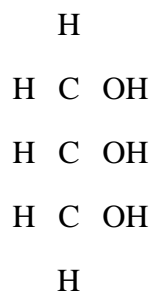
Hipotesis yang diajukan pada penelitian ini adalah sebagai berikut :

1. Terdapat pengaruh masing-masing kondisi reaksi, yaitu nisbah mol reaktan, suhu reaksi, dan waktu reaksi pada proses eterifikasi gliserol kasar dengan etanol menggunakan katalis *Amberlyst 40wet* terhadap konversi gliserol, selektivitas, serta rendemen eter yang dihasilkan.
2. Terdapat interaksi antar kondisi reaksi, yaitu nisbah mol reaktan, suhu reaksi, dan waktu reaksi pada proses eterifikasi gliserol kasar dengan etanol menggunakan katalis *Amberlyst 40wet* dalam menghasilkan konversi gliserol, selektivitas, serta rendemen eter yang optimum.
3. Terdapat kondisi reaksi yang optimal, yaitu nisbah mol reaktan, suhu reaksi, dan waktu reaksi pada proses eterifikasi gliserol kasar dengan etanol menggunakan katalis *Amberlyst 40wet* dalam menghasilkan konversi gliserol, selektivitas, serta rendemen eter yang optimum.

II. TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Gliserol

Gliserol adalah senyawa golongan alkohol polihidrat dengan tiga buah gugus hidroksil ($-OH$) dalam satu molekul (alkohol trivalen). Tiap satu molekul gliserol dapat mengikat satu, dua, tiga molekul asam lemak dalam bentuk ester, yang disebut monogliserida, digliserida, dan trigliserida. Rumus kimia gliserol adalah $C_3H_8O_3$ dengan nama kimia 1,2,3-propanatriol (Gambar 1). Berat molekul gliserol 92,09 g/mol dengan massa jenis 1,26 g/mL pada suhu $25^\circ C$ (Perry dan Green, 1997). Menurut Gaman dan Sherrington (1992), gliserol bersifat larut sempurna dalam air tetapi tidak larut dalam eter, mempunyai rasa yang agak manis, tidak berwarna, tidak berbau, dapat meningkatkan viskositas larutan, senyawa higroskopis, cairan kental dengan titik lebur $18,2^\circ C$ dan memiliki titik didih $290^\circ C$, serta memiliki kelarutan tinggi sebesar 71 g/100 g air pada suhu $250^\circ C$. Secara lengkap sifat fisikokimia gliserol disajikan pada Tabel 1.



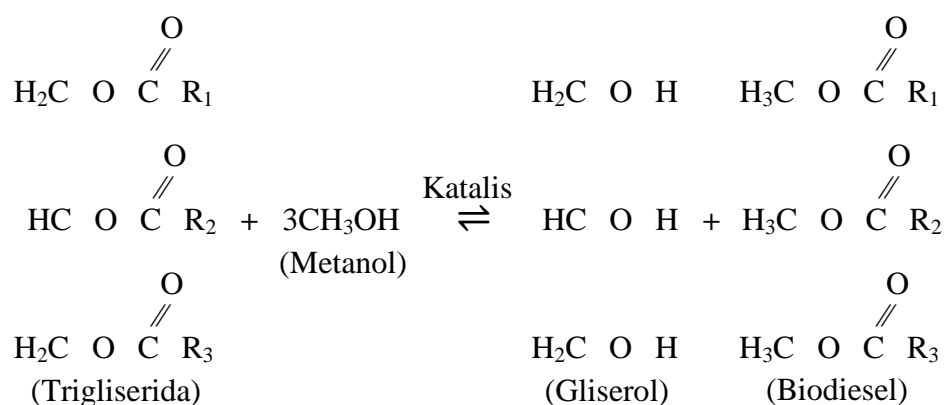
Gambar 1. Struktur kimia gliserol (Sumardjo, 2009)

Tabel 1. Sifat fisikokimia gliserol kasar dan gliserol hasil pemurnian

Parameter Uji	Satuan	Gliserol Kasar	Gliserol Hasil Pemurnian
Kadar abu	%	14,18	2,75
Kadar gliserol	%	45	94,45
Kadar air	%	1,5 – 6,5	0,11 – 0,80
Densitas pada 15°C	g/cm ³	1,0745	1,2858
Viskositas	cP	405	460
Warna	-	Coklat gelap	Kuning kecoklatan
pH	-	9,32	6,07
Bilangan asam	mg KOH/g sampel	6,72	5,37
Titik nyala	°C	> 90	> 140
Titik tuang	°C	3	-30

Sumber : Wahyuni *et al.* (2016)

Gliserol pada dasarnya diperoleh sebagai produk samping selama produksi biodiesel. Dalam transesterifikasi minyak nabati, trigliserida direaksikan dengan metanol menggunakan bantuan katalis asam atau basa kuat. Produk yang dihasilkan adalah metil ester (biodiesel) dan gliserol sebagai produk samping (Gambar 2).



Gambar 2. Proses pembentukan gliserol hasil samping pembuatan biodiesel (Garpen *et al.*, 2004)

Gliserol harus dipisahkan dari biodiesel karena gliserol dapat membentuk senyawa akrolein dan terpolimerisasi menjadi senyawa plastis yang agak padat. Senyawa ini akan membentuk deposit pada pompa injektor, sehingga

menyebabkan kerusakan pada mesin diesel (Prihandana *et al.*, 2006). Tan *et al.* (2013) menyebutkan bahwa gliserol hasil samping produksi biodiesel yang dihasilkan ini tidak dapat dimanfaatkan secara langsung karena memiliki kualitas yang sangat rendah akibat adanya zat pengotor, seperti air, sisa katalis, sisa metanol, garam, asam lemak bebas, sabun, dan senyawa organik lain, sehingga harus melalui tahap pemurnian terlebih dahulu agar dapat digunakan sebagai bahan baku industri. Akan tetapi, proses pemurnian gliserol memerlukan biaya besar dan tidak seimbang jika dibandingkan dengan harga gliserol murni yang hanya dimanfaatkan untuk bahan tambahan industri, sehingga perlu pemanfaatan lebih intens untuk meningkatkan nilai ekonomis gliserol.

Selama beberapa tahun terakhir, industri biodiesel tengah berkembang, mengingat ketersediaan bahan bakar fosil yang semakin menipis. Kondisi ini menyebabkan produksi biodiesel dunia semakin meningkat. Pachauri dan He (2006) menyatakan bahwasannya peningkatan produksi biodiesel berpengaruh pada kelimpahan gliserol di dunia. Setiap 9 kg produksi biodiesel akan menghasilkan 1 kg gliserol. Di sisi lain, kelimpahan gliserol akibat peningkatan produksi biodiesel menyebabkan harga jual komoditas gliserol dunia menjadi turun drastis, bahkan mencapai tingkat harga terendah (Dasari, 2006). Oleh sebab itu, perlu dicari diversifikasi lain untuk mengatasi kelimpahan gliserol. Salah satu alternatif pemanfaatan yang dapat dilakukan adalah dengan mengkonversi gliserol menjadi produk yang mempunyai nilai tambah. Menurut Pagliaro *et al.* (2008), konversi gliserol dapat dilakukan melalui reaksi kimia, seperti oksidasi selektif, hidrogenasi, polimerisasi, maupun eterifikasi.

2.2 Etanol

Etanol atau etil alkohol adalah salah satu senyawa organik golongan alkohol primer dengan rumus kimia C_2H_5OH atau CH_3CH_2OH . Pada kondisi atmosferik, etanol berwujud cairan bening tidak berwarna, volatil, mudah terbakar, dan dapat bercampur dengan air (Kartika *et al.*, 1997). Simanjuntak (2009) melengkapi bahwa etanol adalah cairan biokimia, mudah larut dalam eter, air, aseton, benzen, dan semua pelarut organik, berbau khas alkohol, memiliki berat jenis sebesar 0,7937 g/mL pada suhu $15^\circ C$, serta mempunyai panas pembakaran 328 Kkal.

Beberapa sifat fisik dan kimia etanol disajikan pada Tabel 2.

Tabel 2. Sifat fisik dan kimia etanol

Parameter	Satuan	Nilai
Titik didih normal pada 1 atm	$^\circ C$	78,32
Suhu kritis	$^\circ C$	243,1
Tekanan kritis	kPa	6383,48
Volume kritis	L/mol	0,167
Densitas	g/cm^3	0,7893
Viskositas pada $20^\circ C$	mPa.s	1,17
Kelarutan dalam air pada $20^\circ C$	-	Saling larut
Temperatur autosulutan	$^\circ C$	793
Titik nyala	$^\circ C$	14
Titik leleh	$^\circ C$	-114
Berat molekul	g/mol	46,07
Konstanta kesetimbangan	Ka	10^{-18}
Spesifik gravitasi pada $20^\circ C$	-	0,7851
Entalpi pembakaran (H°)	kJ/mol	-1368

Sumber : Rizani (2000)

Etanol dapat dipandang sebagai turunan dari etena (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 fisik dan kimia 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 monomerik (Logsdon, 1994).

Prihandana *et al.* (2008) menyebutkan bahwasannya etanol dikategorikan dalam dua kelompok utama. Pertama, etanol 95 – 96% (v/v) disebut juga etanol berhidrat yang dibagi dalam tiga *grade* : 1) *technical/raw spirit grade* digunakan untuk bahan bakar spiritus, minuman, desinfektan, dan pelarut; 2) *industrial grade* digunakan untuk bahan baku industri dan pelarut; 3) *potable grade* digunakan untuk minuman berkualitas tinggi. Kedua, etanol $> 99,5\%$ (v/v) digunakan untuk bahan bakar. Etanol ini disebut dengan *Fuel Grade Ethanol* (FGE) atau *anhydrous ethanol* (etanol anhidrat/kering), yaitu etanol yang bebas air atau hanya mengandung air dalam jumlah minimal.

Etanol merupakan salah satu sumber energi terbarukan yang dapat dijadikan sebagai energi alternatif dari bahan bakar nabati. Menurut Jeon (2007), etanol dapat dijadikan sebagai bahan bakar alternatif karena sifatnya yang ramah lingkungan, mengeluarkan gas buang CO yang lebih rendah (19 – 25%), dan memiliki keunggulan, yaitu mampu menurunkan emisi CO₂ hingga 18% dibandingkan dengan emisi bahan bakar fosil. Potensi pemakaian etanol terbilang cukup baik sebagai campuran BBM pada sektor transportasi. Etanol dapat digunakan sebagai aditif pada bahan bakar karena kandungan oksigen yang tinggi, yakni mencapai 35%, sehingga pembakaran yang terjadi lebih sempurna. Sebagai

bahan bakar, etanol mempunyai bilangan oktan yang lebih tinggi dan dapat diperbarui (Murdiyatmo, 2006). Spesifikasi produk etanol yang paling layak diproduksi disajikan pada Tabel 3.

Tabel 3. Spesifikasi produk etanol konsentrasi 95%

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

Sumber : Bailey (1996)

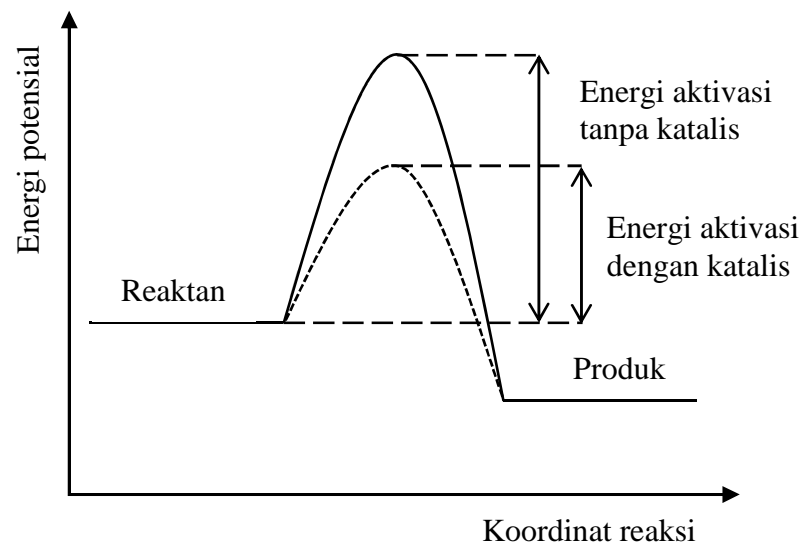
^{*)} Spesifikasi produk pada *Pekin Plant Fuel-Grade Ethanol*

2.3 Katalis

Katalis merupakan suatu senyawa kimia yang dapat menyebabkan laju reaksi berlangsung lebih cepat. Katalis terlibat dalam proses reaksi, namun dihasilkan kembali pada akhir reaksi tanpa bergabung dengan senyawa produk reaksi.

Katalis ditambahkan pada suatu sistem reaksi untuk menurunkan energi aktivasi, sehingga pereaksi mudah mencapai kompleks teraktifkan untuk menghasilkan intermediet reaktif yang saling berinteraksi membentuk produk (Atkins, 1997). Suatu katalis efektif dalam meningkatkan kecepatan suatu reaksi karena katalis mampu membuat mekanisme alternatif, dimana tiap tahapan memiliki energi

aktivasi lebih rendah daripada reaksi tanpa katalis. Selain itu, katalis juga mampu memperbesar kemungkinan terjadinya interaksi efektif antara molekul reaktan karena molekul-molekul reaktan akan teradsorpsi pada permukaan aktif katalis, sehingga kemungkinan terjadinya interaksi antar molekul-molekul reaktan semakin besar (Gates, 1992). Hubungan antara katalis dengan energi aktivasi disajikan pada Gambar 3.



Gambar 3. Kurva hubungan antara katalis dengan energi aktivasi (Silberberg, 2000)

Katalis dapat digolongkan ke dalam dua jenis, yaitu katalis homogen dan katalis heterogen. Dalam reaksi dengan katalis homogen, katalis berada dalam fase yang sama dengan reaktan. Biasanya, semua reaktan dan katalis berada dalam satu fase tunggal cair atau gas. Adapun reaksi dengan katalis heterogen, katalis dan reaktan berada dalam fase yang berbeda. Laporan penelitian Helwani (2009) mengungkapkan bahwa katalis heterogen merupakan katalis yang efisien serta cenderung lebih mudah untuk dipisahkan dan digunakan kembali dari campuran reaksi karena fase yang digunakan berbeda dengan produk reaksinya. Katalis

heterogen juga lebih mudah dibuat dan mudah diletakkan pada reaktor karena fase yang berbeda dengan pereaktannya. Pada umumnya, katalis heterogen yang digunakan berupa fase padat (Istadi, 2011).

Sebagian besar dalam reaksi eterifikasi umumnya digunakan jenis katalis heterogen, seperti resin penukar ion, silika, dan zeolit. Keuntungan pemakaian katalis heterogen (berupa padatan) adalah jenis katalisnya banyak, mudah dimodifikasi, mudah diregenerasi, sehingga dapat digunakan berulang kali, dapat digunakan untuk mereaksikan senyawa yang peka terhadap suasana asam, dan tidak merusak warna hasil reaksi. Persyaratan utama suatu katalis heterogen adalah permukaan yang aktif dan mampu mengadsorpsi reaktan. Kelebihan utama katalis heterogen adalah kemudahannya dipisahkan dari hasil reaksi (Moffat, 1990; Endalew *et al.*, 2011). Menurut Li (2005), keuntungan lain dari katalis heterogen adalah tidak bersifat korosif, ramah terhadap lingkungan, memiliki waktu paruh yang panjang, serta dapat memberikan aktivitas dan selektivitas yang tinggi.

Amberlyst 40wet merupakan katalis padat yang termasuk ke dalam jenis resin penukar ion dengan kekuatan asam sangat kuat. Katalis ini terdiri dari asam sulfonat dan polimerik makroretikuler berdasarkan kopolimer stiren divinilbenzen yang terhubung secara silang. Struktur pori yang terbuka terus-menerus serta stabilitas fisik, termal, dan kimia yang sangat baik menjadikan katalis ini sebagai resin pilihan dalam banyak aplikasi. Distribusi ukuran pori *Amberlyst 40wet* menunjukkan ketahanan yang sangat baik terhadap senyawa pengotor organik, sehingga dapat digunakan dalam berbagai reaksi organik. Selain itu, katalis

Amberlyst 40wet memiliki konsentrasi situs aktif sangat tinggi yang dapat menjadi resin pilihan ketika diperlukan siklus panjang atau elusi yang sangat efisien.

Berikut ini karakteristik katalis *Amberlyst 40wet* disajikan pada Tabel 4.

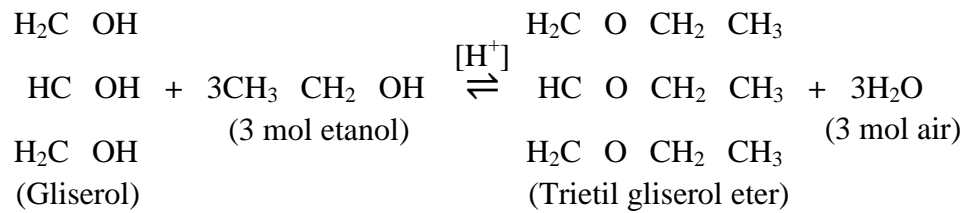
Tabel 4. Karakteristik katalis *Amberlyst 40wet*

Parameter	Keterangan
Bentuk fisik	Butiran granular berwarna hitam
Ion yang bereaksi	Hidrogen
Konsentrasi situs aktif	2,2 eq/L
Kadar air	44 – 53%
Densitas kamba	830 g/L (51,8 lbs/ft ³)
Ukuran partikel	
• Ukuran rata-rata	0,58 – 0,80 mm
• Koefisien keseragaman	1,5
• Butiran halus	< 0,425 mm
• Butiran kasar	> 1,180 mm
Luas permukaan	33 m ² /g
Rata-rata diameter pori	170 Å
Total volume pori	0,15 mL/g
Suhu operasi maksimum	140°C

Sumber : Rohm dan Haas (2003)

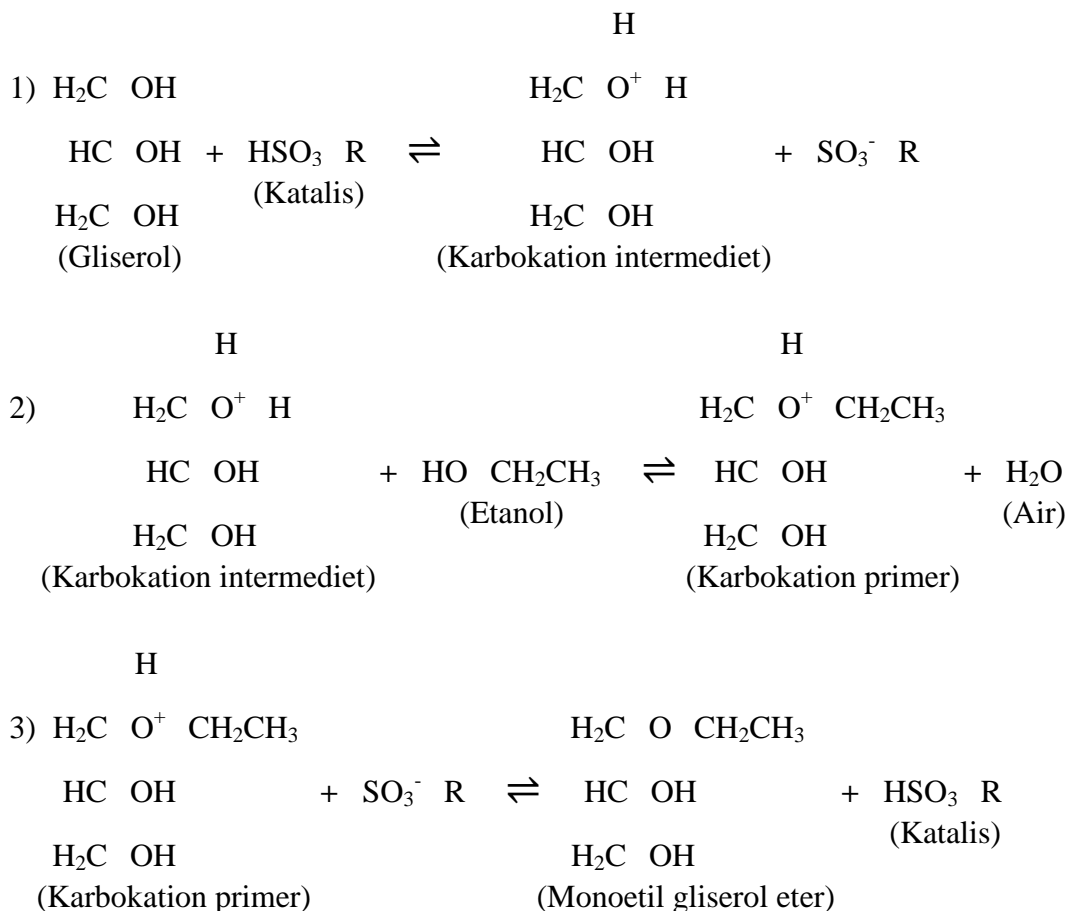
2.4 Eterifikasi

Eter merupakan senyawa yang memiliki dua gugus organik yang terikat dengan atom O tunggal (R–O–R'). Eter tidak memiliki atom H yang terikat pada oksigen, sehingga tidak dapat membentuk ikatan hidrogen sesamanya. Namun, eter dapat membentuk ikatan hidrogen dengan senyawa-senyawa –OH seperti air, alkohol, dan fenol. Eter dapat dibuat secara industri melalui dehidrasi alkohol oleh katalis asam. McMurry (1998) menyatakan bahwa pada reaksi pembentukan trietil gliserol eter, tiap satu mol gliserol akan bereaksi dengan tiga mol etanol dan dengan bantuan katalis (H⁺) akan mensintesis satu mol trietil gliserol eter dan tiga mol air (Gambar 4).



Gambar 4. Reaksi sintesis trietil gliserol eter (McMurry, 1998; Loudon, 2002)

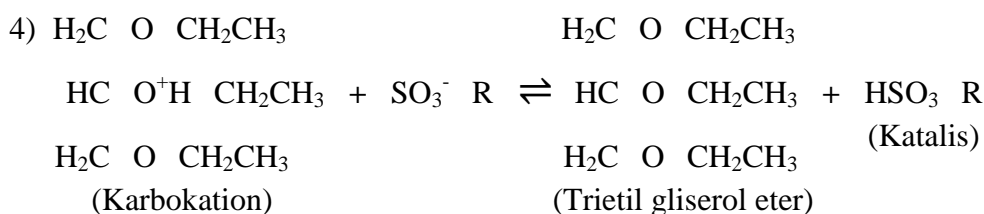
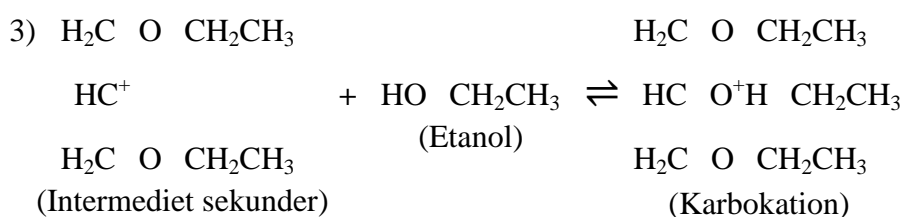
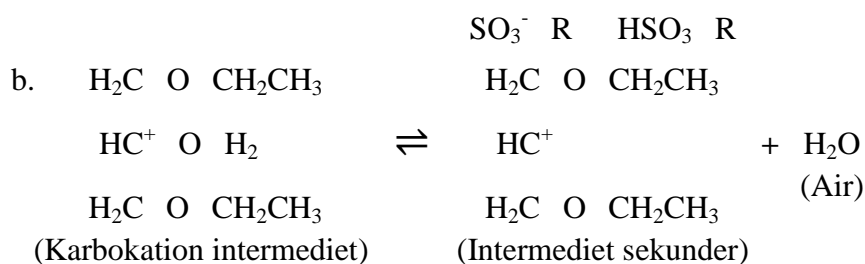
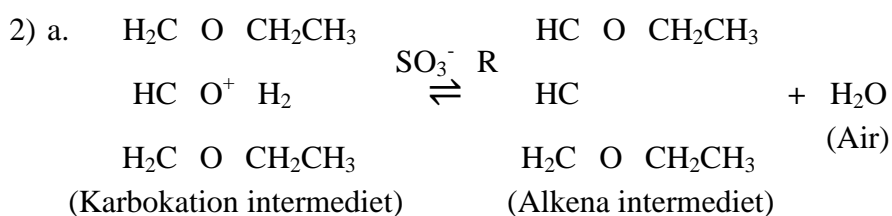
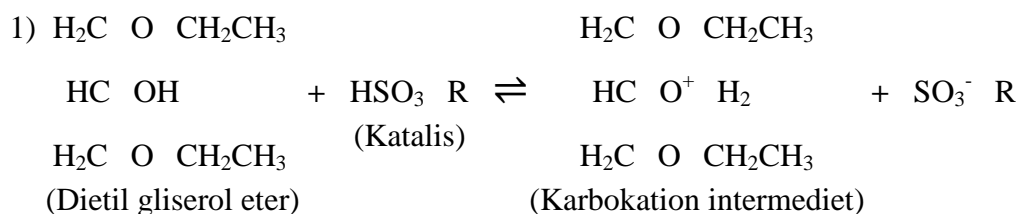
Mekanisme reaksi eterifikasi gliserol pada atom karbon nomor 1 atau 3 molekul gliserol (alkohol primer) menjadi monoetil gliserol eter (MEGE) terjadi melalui tiga tahapan yang melibatkan karbokation intermediet. Pada tahap pertama, gugus hidroksil pada gliserol menerima proton dari katalis asam dalam reaksi asam-basa Bronsted. Berikutnya, terjadi pemutusan ikatan oksigen karbon dalam disosiasi asam-basa Lewis, dimana asam (katalis) menerima pasangan elektron dari basa untuk menghasilkan air dan karbokation primer. Pada tahap akhir, terjadi deprotonasi pada karbokation primer menghasilkan monoetil gliserol eter dan katalis (Loudon, 2002). Gambar 5 berikut merupakan mekanisme pembentukan monoetil gliserol eter.



Gambar 5. Mekanisme reaksi eterifikasi gliserol pada atom karbon nomor 1 atau 3 molekul gliserol (alkohol primer) menjadi monoetil gliserol eter (McMurry, 1998; Loudon, 2002)

Menurut Klepacova *et al.* (2005), pada umumnya reaksi dari 1- dan 3- gugus hidroksil primer pada gliserol cenderung terjadi pada dua posisi membentuk di-eter gliserol. Mekanisme reaksi eterifikasi gliserol pada atom karbon nomor 2 molekul gliserol (alkohol sekunder) menjadi trietil gliserol eter (TEGE) disajikan pada Gambar 6. Pada tahap pertama, gugus hidroksil gliserol menerima proton dari katalis asam yang akan menghasilkan karbokation intermediet. Pada tahap kedua, dehidrasi alkohol sekunder untuk membentuk alkena intermediet hanya akan terjadi apabila didukung oleh kondisi yang sesuai, yaitu penggunaan suhu reaksi relatif tinggi dan dilanjutkan dengan penghilangan air. Setiap alkena yang

terbentuk di bawah kondisi ringan akan terprotonasi menjadi intermediet sekunder yang bereaksi dengan etanol menghasilkan karbokation yang akan mengalami deprotonasi untuk menghasilkan trietil gliserol eter (TEGE) dan katalis (Loudon, 2002).



Gambar 6. Mekanisme reaksi eterifikasi gliserol pada atom karbon nomor 2 molekul gliserol (alkohol sekunder) menjadi trietil gliserol eter (McMurry, 1998; Loudon, 2002)

2.5 Zat Aditif Biodiesel

Zat aditif merupakan senyawa ikatan atom yang ditambahkan pada bahan bakar kendaraan, baik mesin bensin maupun mesin diesel. Hardjono (2001) dan Andriyanto (2008) menyatakan bahwa senyawa kimia zat aditif akan beroksidasi dengan rantai ikatan atom bahan bakar untuk membentuk rantai ikatan atom yang lebih bercabang, sehingga meningkatkan bilangan oktan atau setana bahan bakar. Zat aditif digunakan untuk memberikan peningkatan sifat dasar tertentu yang telah dimiliki oleh bahan bakar, seperti aditif anti detonasi (*anti knocking*) untuk bahan bakar mesin bensin dan untuk meningkatkan kemampuan bertahan terhadap terjadinya oksidasi pada pelumas. Menurut Nouredini (2001), zat aditif juga dapat digunakan untuk mengatasi permasalahan emisi akibat pembakaran bahan bakar dengan meningkatkan bilangan setana pada mesin diesel. Peningkatan mutu bahan bakar biodiesel dipengaruhi oleh dua hal, yakni parameter bahan bakar yang baik dan ketersediaan oksigen yang cukup.

Salah satu diantara zat aditif yang sering digunakan dalam biodiesel, yaitu senyawa oksigenat. Bahan aditif oksigenat adalah senyawa organik cair yang dapat dicampur ke dalam bahan bakar untuk meningkatkan efisiensi pembakaran dan mengurangi pencemaran dengan cara menambah kandungan oksigen dalam bahan bakar. Marchetti *et al.* (2003) melaporkan bahwa bahan bakar yang mengandung 10 – 25% (v/v) zat aditif oksigenat secara efektif dapat mengurangi emisi partikulat. Selama pembakaran, oksigen tambahan di dalam biodiesel dapat mengurangi emisi karbon monoksida (CO), NO_x dan CO₂, serta material-material pembentuk ozon atmosferik (Santoso, 2010).

Di Amerika dan beberapa negara Eropa Barat, penggunaan TEL (*Tetraethyl Lead*) sebagai aditif anti ketuk di dalam biodiesel makin banyak digantikan oleh senyawa organik beroksigen (oksigenat), seperti alkohol primer (metanol, etanol, isopropil alkohol) dan eter (Metil Tersier Butil Eter (MTBE), Etil Tersier Butil Eter (ETBE), Tersier Amil Metil Eter (TAME)). Hal tersebut dikarenakan penggunaan zat aditif TEL diduga sebagai penyebab utama keberadaan timbal (Pb) di atmosfer. Penggunaan alkohol sebagai zat aditif pengganti TEL masih terbatas karena beberapa masalah antara lain tekanan uap dan daya higroskopisnya yang tinggi. Oleh karena itu, senyawa eter lebih banyak digunakan daripada alkohol. MTBE merupakan salah satu senyawa eter yang paling dikenal dan umum digunakan secara komersial sebagai zat aditif untuk peningkat bilangan setana biodiesel dan digunakan sebagai pengganti TEL. Menurut Michael *et al.* (2000), oksigen yang terkandung dalam MTBE menambahkan kadar oksigen dalam bahan bakar, sehingga dapat meningkatkan pembakaran menjadi lebih sempurna. Berdasarkan hasil pengamatan dan penelitian dalam satu dasawarsa ini, penggunaan MTBE berdampak buruk bagi manusia dan lingkungan, yaitu bersifat karsinogenik bagi manusia dan menimbulkan masalah pencemaran air tanah karena MTBE merupakan zat yang sukar terurai dalam tanah dan tidak larut dalam air, sehingga penggunaannya sebagai zat aditif biodiesel perlu ditinjau lagi (Adinata, 2009).

Gliserol kasar yang merupakan hasil samping dari reaksi pembentukan biodiesel akan lebih termanfaatkan apabila diproses menjadi senyawa oksigenat. Telah banyak penelitian mengenai konversi gliserol menjadi zat aditif oksigenat dengan tujuan untuk menghasilkan oksigenat yang mengandung residu pencemaran relatif

rendah terhadap lingkungan. Di negara-negara Eropa, penggunaan etil gliserol eter mulai populer sebagai komponen dalam bahan bakar biodiesel. Monoetil gliserol eter (MEGE), dietil gliserol eter (DEGE), dan trietil gliserol eter (TEGE) merupakan senyawa oksigenat yang terbentuk dari reaksi eterifikasi antara gliserol dan etanol dengan bantuan katalisator. Pengubahan gliserol menjadi senyawa oksigenat yang diketahui dapat digunakan sebagai aditif bahan bakar mampu meningkatkan kinerja mesin menjadi lebih baik (Melero *et al.*, 2010; Rahmat *et al.*, 2010). Nouredini (2001) juga menyatakan bahwa ketika turunan gliserol oksigenat tersebut dicampur dalam biodiesel, bahan bakar yang dihasilkan memiliki viskositas rendah dan bersifat lebih dingin terhadap mesin. Selain itu, diketahui bahwa emisi partikel padat, hidrokarbon, dan karbon monoksida mengalami penurunan (Karas *et al.*, 1994; Jaecker-Voirol *et al.*, 2008).

Pariante *et al.* (2009) menyatakan bahwa dietil gliserol eter (DEGE) dan trietil gliserol eter (TEGE) dapat digunakan sebagai zat aditif oksigenat yang sangat potensial karena kelarutannya yang baik dalam biodiesel. Namun, monoetil gliserol eter (MEGE) memiliki kelarutan yang rendah terhadap biodiesel, sehingga perlu diubah menjadi turunan *dioxolane* yang sangat baik apabila dicampurkan ke dalam bahan bakar biodiesel. Selain itu, turunan *dioxolane* kompatibel dengan biodiesel dan menghasilkan kandungan molar oksigen yang tinggi. Menurut Klepacova *et al.* (2005), gliserol eter yang bagus digunakan sebagai aditif bahan bakar biodiesel adalah di- dan tri-*tert* butil gliserol eter karena kelarutannya dalam bahan bakar biodiesel yang lebih baik daripada mono-*tert* butil gliserol eter, sehingga proses eterifikasi gliserol harus diarahkan untuk memaksimalkan formasi pembentukan di-*tert* butil dan tri-*tert* butil gliserol eter.

III. BAHAN DAN METODE

3.1 Tempat dan Waktu Penelitian

Penelitian ini dilaksanakan di Laboratorium Pengelolaan Limbah Agroindustri dan Laboratorium Analisis Hasil Pertanian, Jurusan Teknologi Hasil Pertanian, Fakultas Pertanian, Universitas Lampung pada bulan Februari hingga Juli 2019.

3.2 Bahan dan Alat

Bahan utama dalam penelitian ini adalah gliserol kasar yang diperoleh dari PT. Louis Dreyfus Company (LDC) Indonesia. Bahan pendukung meliputi etanol absolut, asetonitril, katalis *Amberlyst 40wet*, akuades, standar 3-etoksi-1,2-propanediol (MEGE), standar 1,3-dietoksi-2-propanol (DEGE), standar 3-etoksi propionaldehid dietil asetal (TEGE), gas pembawa (helium), gas pembakar (hidrogen), dan gas penambah (nitrogen).

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian antara lain reaktor mini berupa tabung silinder yang terbuat dari *stainless steel* dilengkapi dengan termometer dan *pressure gauge* (beserta alat penunjang regulator voltase pada *heater* dan kunci pas), *magnetic stirrer* (panjang 3 cm), *hotplate*, oven, cawan porselen, spatula, neraca analitik, desikator, gelas piala (150, 250, 500 mL), gelas ukur 25 dan 100

mL, pipet tetes, pipet ukur 1 mL, *rubber bulb*, labu ukur 5 mL, labu Erlenmeyer 250 mL, labu Buchner 250 mL, *blower*, corong kaca (diameter 75 mm), corong Buchner (diameter 100 mm), kertas saring Whatman (diameter 125 mm), botol kaca 140 mL, botol vial transparan 3 mL, *syringe filter* (diameter 13 mm), *syringe injector*, serta *Gas Chromatography (GC) 2010 Plus* Shimadzu.

3.3 Metode Penelitian

Penelitian disusun dalam rancangan percobaan metode permukaan respon (*Response Surface Methodology*) dengan desain komposit terpusat (*Central Composite Design*) untuk menentukan kondisi optimum pada reaksi eterifikasi gliserol kasar dan etanol menggunakan katalis *Amberlyst 40wet* dalam menghasilkan konversi gliserol, selektivitas, dan rendemen eter tertinggi. RSM merupakan suatu metode gabungan antara teknik statistik dan matematika yang digunakan untuk mengembangkan, meningkatkan, dan mengoptimalkan proses, dimana beberapa variabel bebas mempengaruhi variabel respon dengan tujuan akhirnya untuk mengoptimalkan respon (Radojkovic *et al.*, 2012). Gagasan utama dari metode RSM adalah mengetahui pengaruh variabel bebas terhadap respon, mendapatkan model hubungan antara variabel bebas dan respon, serta mendapatkan kondisi proses yang menghasilkan respon terbaik. Menurut Ghevariya *et al.* (2011), keunggulan program ini dapat digunakan untuk analisis dan pemodelan dari satu atau lebih perlakuan dalam penelitian.

Penelitian ini memiliki jumlah variabel bebas (perlakuan) $k = 3$, desain percobaan menggunakan 2^k faktorial = $2^3 = 8$, ditambah dengan $2k$ pengaruh kuadrat berarti

6, dan untuk menambah ketelitian terhadap respon, maka ditambahkan 6 percobaan sebagai titik pusat (*center point*), sehingga diperoleh total penelitian (N) adalah 20 percobaan (Singh dan Pradeep, 2007). Level percobaan pada masing-masing variabel bebas perlu dikodekan dalam mempermudah perhitungan. Kode -1 menyatakan nilai bawah, kode 0 menyatakan nilai tengah, dan kode 1 menyatakan nilai atas. Pada percobaan pembuatan model kuadratik dengan 3 variabel bebas yang dilakukan menggunakan desain komposit terpusat memberikan nilai rotatabilitas ($\alpha = \sqrt[4]{(2^3)} = 1,68179 \approx 1,682$). Oleh karena itu, nilai $\pm 1,682$ termasuk nilai yang digunakan untuk pengkodean pada saat analisis data (Nuryanti dan Salimy, 2008). Selanjutnya, desain komposit terpusat dengan 3 variabel bebas akan menghasilkan desain permukaan respon yang menunjukkan jumlah rancangan percobaan 2^3 faktorial, 6 titik potong, dan 6 titik aksial (Tabel 5).

Tabel 5. Hasil desain permukaan respon

Desain Komposit Terpusat	Total		Total
Faktor	3	Ulangan	1
Perlakuan	20	Jumlah perlakuan	20
Blok	1	Jumlah blok	1
Faktorial dua level; Faktorial penuh			
Titik potong	8		
Titik tengah perpotongan	6		
Titik aksial	6		
Titik tengah aksial	0		
: 1,68179			

Variabel bebas yang digunakan dalam penelitian ini terdiri atas nisbah mol reaktan (4,64; 6; 8; 10; dan 11,36), suhu reaksi (159,77; 170; 185; 200; dan 210,23°C), serta waktu reaksi (2,32; 3; 4; 5; dan 5,68 jam) (Tabel 6). Kemudian, diperoleh rancangan percobaan 2^k faktorial dengan sistem pengkodean yang disajikan pada Tabel 7. Variabel respon (parameter) yang diamati, yaitu konversi

gliserol, selektivitas, dan rendemen eter. Hasil variabel respon yang diperoleh lalu diolah dengan menggunakan program *Minitab* versi 18 untuk mendapatkan bentuk permukaan (*surface plot*) dan kontur respon (*contour plot*) serta analisis sidik ragam dalam menguji kesesuaian dan kecukupan model.

Tabel 6. Faktor, kode, dan taraf kode pada reaksi eterifikasi gliserol dengan etanol menggunakan katalis *Amberlyst 40wet*

No.	Faktor	Kode	Taraf Kode				
			- -1,682	Rendah -1	Tengah 0	Tinggi 1 1,682	
1	Nisbah mol reaktan	X ₁	4,64	6	8	10	11,36
2	Suhu reaksi (°C)	X ₂	159,77	170	185	200	210,23
3	Waktu reaksi (jam)	X ₃	2,32	3	4	5	5,68

Tabel 7. Desain percobaan 2^k faktorial dengan 3 variabel bebas

Run	Taraf Kode			Taraf Tak Terkode			Kode Sampel
	X ₁	X ₂	X ₃	Nisbah Mol Reaktan	Suhu Reaksi (°C)	Waktu Reaksi (jam)	
1	-1	-1	-1	6	170	3	R ₁
2	1	-1	-1	10	170	3	R ₂
3	-1	1	-1	6	200	3	R ₃
4	1	1	-1	10	200	3	R ₄
5	-1	-1	1	6	170	5	R ₅
6	1	-1	1	10	170	5	R ₆
7	-1	1	1	6	200	5	R ₇
8	1	1	1	10	200	5	R ₈
9	-1,682	0	0	4,64	185	4	R ₉
10	1,682	0	0	11,36	185	4	R ₁₀
11	0	-1,682	0	8	159,77	4	R ₁₁
12	0	1,682	0	8	210,23	4	R ₁₂
13	0	0	-1,682	8	185	2,32	R ₁₃
14	0	0	1,682	8	185	5,68	R ₁₄
15	0	0	0	8	185	4	R ₁₅
16	0	0	0	8	185	4	R ₁₆
17	0	0	0	8	185	4	R ₁₇
18	0	0	0	8	185	4	R ₁₈
19	0	0	0	8	185	4	R ₁₉
20	0	0	0	8	185	4	R ₂₀

Sumber : Irawan dan Astuti (2006)

3.4 Pelaksanaan Penelitian

Penelitian ini dilaksanakan melalui dua tahapan, yaitu persiapan bahan penelitian dan proses eterifikasi. Adapun persiapan bahan penelitian yang dilakukan meliputi pengeringan gliserol kasar, pengeringan katalis *Amberlyst 40wet*, serta pembuatan larutan standar (nisbah mol reaktan, monoetil gliserol eter (MEGE), dietil gliserol eter (DEGE), dan trietil gliserol eter (TEGE)). Kemudian, dilanjutkan ke reaksi eterifikasi antara gliserol kasar dengan etanol menggunakan katalis *Amberlyst 40wet*.

3.4.1 Persiapan Bahan Penelitian

3.4.1.1 Pengeringan Gliserol Kasar

Gliserol kasar yang digunakan berupa hasil samping dari produksi biodiesel dengan konsentrasi 85%. Selanjutnya, dikeringkan untuk menguapkan kandungan air hingga benar-benar habis dengan mengikuti prinsip metode gravimetri, yaitu berdasarkan pengurangan bobot yang terjadi selama pemanasan dalam oven bersuhu 100 – 105°C (AOAC, 2005). Pengeringan gliserol kasar dilakukan menggunakan gelas piala yang telah dikeringkan dalam oven selama 30 menit, didinginkan dalam desikator selama 15 menit, dan ditimbang. Gliserol kasar dimasukkan dalam gelas piala dan ditimbang, kemudian dimasukkan dalam oven pada suhu 105°C selama 3 jam, didinginkan dalam desikator selama 15 menit, dan ditimbang. Perlakuan tersebut diulangi hingga dicapai bobot konstan. Untuk mengetahui jumlah air yang hilang pada bahan, dapat dihitung dengan menggunakan rumus sebagai berikut :

$$\text{Kadar air (\%)} = \frac{W_1 - W_2}{W_1 - W} \times 100\%$$

Keterangan : W = bobot gelas piala kosong (g)

W₁ = bobot gelas piala dan gliserol kasar sebelum dikeringkan (g)

W₂ = bobot gelas piala dan gliserol kasar setelah dikeringkan (g)

3.4.1.2 Pengeringan Katalis *Amberlyst 40wet*

Katalis yang digunakan adalah *Amberlyst 40wet* dalam bentuk butiran yang masih mengandung air sebanyak 44 – 53% (Rohm dan Haas, 2003), sehingga tidak dapat langsung digunakan. Oleh karena itu, *Amberlyst 40wet* perlu dilakukan proses pengeringan terlebih dahulu untuk menghilangkan kandungan air di dalamnya. Karinen dan Krause (2006) menyatakan bahwa katalis yang masih mengandung air dikeringkan menggunakan oven pada suhu 105°C. Metode pengeringan dapat dilakukan dengan memanaskan cawan porselen dalam oven pada suhu 105°C selama 30 menit, didinginkan dalam desikator selama 15 menit, dan ditimbang. Katalis *Amberlyst 40wet* dimasukkan dalam cawan dan ditimbang. Cawan beserta bahan kemudian dipanaskan dalam oven bersuhu 105°C selama 3 jam, didinginkan dalam desikator selama 15 menit, dan ditimbang (diulang sampai bobotnya tetap dengan asumsi semua air telah diuapkan).

3.4.1.3 Pembuatan Larutan Standar

Larutan standar yang dibuat antara lain standar nisbah mol reaktan (untuk mengetahui jumlah gliserol awal tanpa penambahan katalis, suhu ruang ± 25°C, dan waktu reaksi 0 jam) serta standar eter (MEGE, DEGE, dan TEGE). Sebelum dianalisis, larutan standar tersebut harus diencerkan terlebih dahulu masing-masing sebanyak lima kali dengan menggunakan pelarut asetonitril, 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 reaktan

0,1 g campuran gliserol kasar dan etanol (sesuai perlakuan nisbah mol) dilarutkan dalam 5 mL asetonitril, diambil sebanyak 1 mL, dilarutkan kembali dalam 5 mL asetonitril, disaring menggunakan *syringe filter*, lalu dimasukkan ke botol vial, sehingga didapatkan konsentrasi nisbah mol reaktan sebesar 684, 756, 928, 1.104, dan 1.332 ppm.

2. Larutan standar eter

0,5 g standar MEGE, DEGE, dan TEGE dilarutkan dalam 5 mL asetonitril, diambil sebanyak 3 mL, dilarutkan kembali dalam 5 mL asetonitril, disaring menggunakan *syringe filter*, lalu dimasukkan ke botol vial, sehingga diperoleh konsentrasi MEGE (104,72; 174,528; 290,88; 484,8; dan 880 ppm), DEGE (108,45; 180,75; 301,25; 502,08; dan 836,8 ppm), serta TEGE (107,83; 179,712; 299,52; 499,2; dan 832 ppm).

3.4.2 Reaksi Eterifikasi

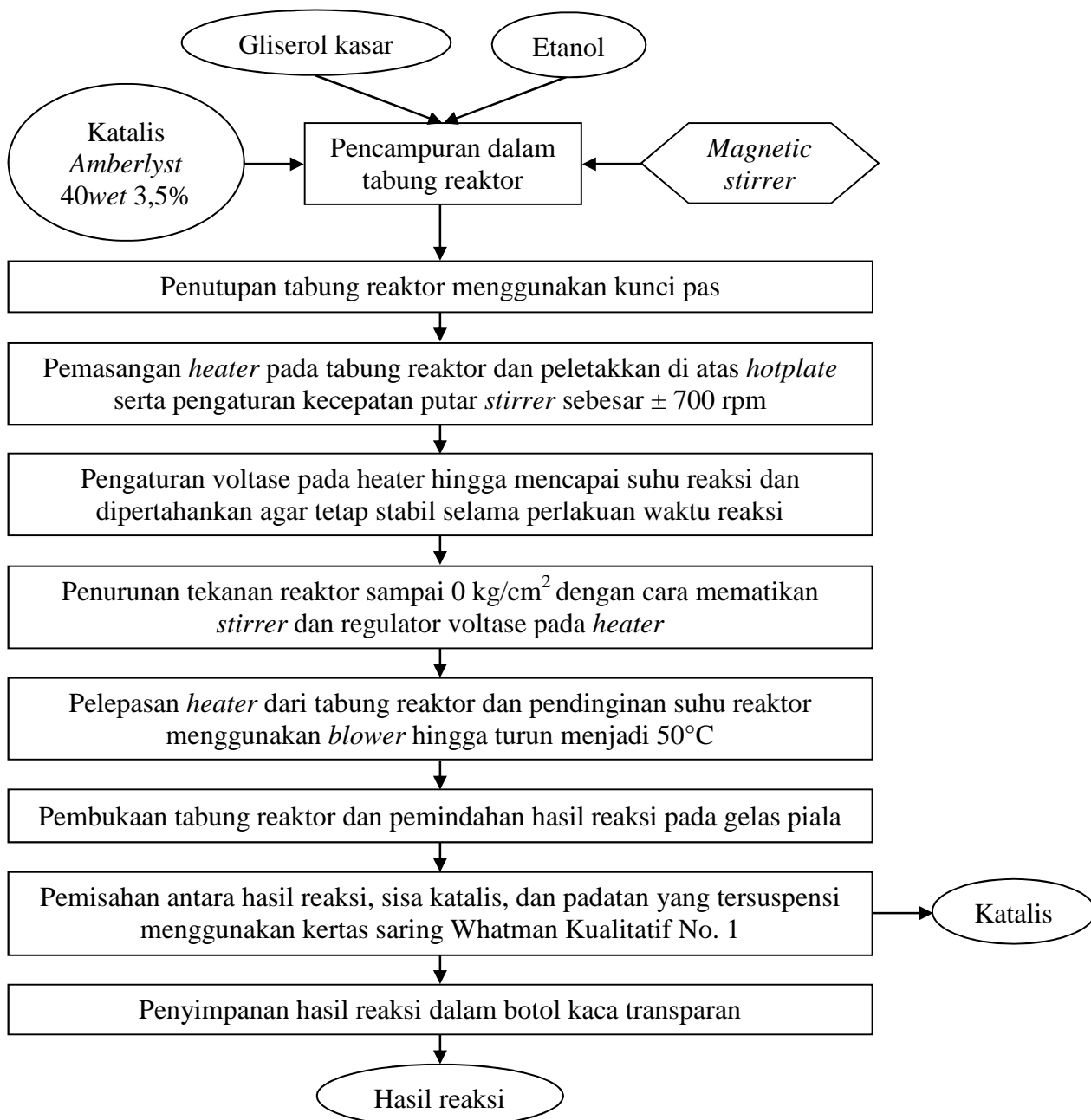
Proses eterifikasi dilakukan dengan mereaksikan gliserol kasar yang telah dikeringkan dan etanol dengan bantuan katalis *Amberlyst 40wet*. Gliserol kasar dan etanol dihitung berdasarkan perbandingan molaritas (Lampiran 1). Sementara itu, katalis dihitung berdasarkan persentase katalis dikalikan dengan berat kering gliserol kasar (Lampiran 2). Hasil perhitungan jumlah gliserol kasar, etanol, dan katalis yang digunakan untuk masing-masing percobaan disajikan pada Tabel 8.

Tabel 8. Jumlah gliserol kasar, etanol, dan katalis *Amberlyst 40wet*

Run	Berat Gliserol Kasar (g)	Berat Etanol (g)	Berat Katalis (g)
1	32,67	98,02	1,14
2	21,06	105,30	0,74
3	32,67	98,02	1,14
4	21,06	105,30	0,74
5	32,67	98,02	1,14
6	21,06	105,30	0,74
7	32,67	98,02	1,14
8	21,06	105,30	0,74
9	40,21	93,29	1,41
10	18,79	106,72	0,66
11	25,61	102,44	0,90
12	25,61	102,44	0,90
13	25,61	102,44	0,90
14	25,61	102,44	0,90
15	25,61	102,44	0,90
16	25,61	102,44	0,90
17	25,61	102,44	0,90
18	25,61	102,44	0,90
19	25,61	102,44	0,90
20	25,61	102,44	0,90

Campuran larutan gliserol kasar dan etanol dimasukkan dalam tabung reaktor mini, kemudian ditambahkan katalis *Amberlyst 40wet* sebanyak 3,5% (dari jumlah gliserol kasar yang direaksikan) beserta *magnetic stirrer*. Tabung reaktor ditutup sampai rapat, dipasang *heater* pada badan tabung, lalu diletakkan di atas *hotplate* yang telah dilengkapi dengan *stirrer*. Kecepatan putar *stirrer* diatur sebesar ± 700 rpm dan regulator voltase yang terhubung pada *heater* dinyalakan untuk mencapai suhu reaksi sesuai perlakuan. Jika suhu yang diinginkan telah terpenuhi, maka dipertahankan supaya tetap stabil selama perlakuan waktu reaksi melalui pengontrolan voltase pada regulator. Setelah waktu reaksi selesai, *stirrer* dan regulator voltase pada *heater* dimatikan sampai tekanan menjadi 0 kg/cm^2 (tekanan atmosfer), dilepas *heater* dari badan tabung, lalu diturunkan suhu reaktor menggunakan *blower* hingga 50°C . Selanjutnya, tabung reaktor dibuka dan hasil

reaksi dipindahkan dalam gelas piala. Hasil reaksi disaring sebanyak dua kali dengan kertas saring Whatman Kualitatif No. 1 untuk memisahkan sisa katalis dan padatan tersuspensi, disimpan hasil reaksi dalam botol kaca transparan, lalu dianalisis dengan *Gas Chromatography*. Diagram alir reaksi eterifikasi menggunakan reaktor mini disajikan pada Gambar 7.



Gambar 7. Diagram alir reaksi eterifikasi gliserol kasar dan etanol menggunakan reaktor mini (Bangsawan, 2017 yang telah dimodifikasi)

3.5 Pengamatan

Sampel dan larutan standar dianalisis menggunakan *Gas Chromatography* (GC) 2010 *Plus* Shimadzu yang dilengkapi dengan kolom kapiler *RTx-Wax* (panjang 30 m, ketebalan *film* 0,25 μm , dan diameter 0,25 mm) serta detektor *Flame Ionization Detector* (FID). Prosedur pengamatan dilakukan sebagai berikut :

1. Sampel yang telah disimpan dalam botol kaca transparan diencerkan dengan mengikuti tahap pada pembuatan larutan standar nisbah mol reaktan.
2. Program dimulai pada suhu 60°C dan ditahan selama 5 menit. Suhu meningkat 10°C/menit hingga suhu akhir 220°C dan ditahan selama 5 menit.
3. Ruang injektor dan detektor diatur pada suhu 250°C serta laju alir gas helium diatur 1,4 mL/menit. Apabila program sudah *ready*, sampel dan larutan standar disuntikkan masing-masing sebanyak 1 μL secara bergantian pada *port* menggunakan *syringe injector* lalu dilakukan *running* selama 38 menit.

Data *output* dari analisis GC berupa grafik kromatogram yang memuat luas area puncak dan waktu retensi. Diamati dan dibandingkan waktu retensi masing-masing larutan standar. Waktu retensi pada sampel dicocokkan dengan waktu retensi larutan standar, sehingga dapat diidentifikasi senyawa yang terdeteksi dalam sampel. Selanjutnya, luas area puncak pada sampel dimasukkan ke persamaan regresi kurva linier (Lampiran 3 dan 4) untuk memperoleh jumlah gliserol sisa dan eter yang nantinya digunakan dalam perhitungan tiga kriteria hasil reaksi eterifikasi, yaitu konversi gliserol, selektivitas, serta rendemen eter.

Konversi gliserol, selektivitas, dan rendemen eter dihitung berdasarkan fraksi mol dengan mengacu pada rumus persamaan Xiao *et al.* (2011) sebagai berikut :

$$X (\%) = \frac{\text{mol gliserol yang terkonversi}}{\text{total mol gliserol}} \times 100\%$$

$$S (\%) = \frac{\text{mol MEGE/DEGE/TEGE yang terbentuk}}{\text{total mol gliserol yang terkonversi}} \times 100\%$$

$$Y (\%) = \frac{X (\%) \times S (\%)}{100}$$

Keterangan : X = konversi gliserol

S = selektivitas

Y = rendemen eter

Namun, dalam penelitian ini dilakukan perhitungan menggunakan perbandingan konsentrasi yang dinyatakan dalam satuan ppm (*part per million*). Konversi gliserol dihitung berdasarkan perbandingan antara konsentrasi gliserol yang bereaksi dengan konsentrasi gliserol awal yang digunakan sebelum reaksi dan hasilnya dikali 100%. Adapun konsentrasi gliserol yang bereaksi merupakan selisih antara konsentrasi gliserol awal yang terdapat pada larutan standar nisbah mol reaktan dengan konsentrasi gliserol yang tersisa pada sampel. Selektivitas dihitung berdasarkan perbandingan antara konsentrasi senyawa MEGE, DEGE, atau TEGE yang diperoleh dengan konsentrasi gliserol yang bereaksi dan hasilnya dikali 100%. Rendemen eter dihitung berdasarkan perkalian antara persentase konversi gliserol dengan persentase selektivitas dan hasilnya dibagi 100.

V. SIMPULAN DAN SARAN

5.1 Simpulan

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan, dapat diperoleh simpulan sebagai berikut :

1. Penelitian ini hanya memperoleh satu jenis produk eter berupa monoetil gliserol eter (MEGE) dan belum berhasil membentuk senyawa dietil gliserol eter (DEGE) dan trietil gliserol eter (TEGE).
2. Nisbah mol reaktan berpengaruh secara linier terhadap konversi gliserol dan terdapat interaksi antara nisbah mol reaktan dengan waktu reaksi, sedangkan suhu reaksi tidak berpengaruh. Prediksi kondisi optimal proses eterifikasi yang menghasilkan konversi gliserol sebesar 29,4% adalah nisbah mol reaktan 4,64 dan waktu reaksi 5,68 jam.
3. Nisbah mol reaktan berpengaruh secara linier maupun kuadratik dan suhu reaksi berpengaruh secara linier terhadap selektivitas MEGE serta terdapat interaksi antara nisbah mol reaktan dengan waktu reaksi. Prediksi kondisi optimal proses eterifikasi yang menghasilkan selektivitas MEGE sebesar 79,3% adalah nisbah mol reaktan 11,36; suhu reaksi 210,23°C; dan waktu reaksi 5,68 jam.

4. Suhu reaksi berpengaruh secara linier terhadap rendemen eter, sedangkan nisbah mol reaktan dan waktu reaksi tidak berpengaruh serta tidak terdapat interaksi antar ketiga variabel. Prediksi kondisi optimal proses eterifikasi yang menghasilkan rendemen eter sebesar 3,5% adalah suhu reaksi 210,23°C.

5.2 Saran

Adapun saran yang diajukan untuk penelitian selanjutnya adalah sebagai berikut :

1. Perlu dilakukan kajian lebih lanjut tentang proses netralisasi pada bahan baku gliserol kasar.
2. Penggunaan adsorben zeolit sintetis 4Å (ukuran diameter pori 4 angstrom) yang mampu mengikat molekul air dari setiap tahapan reaksi eterifikasi.

DAFTAR PUSTAKA

- Adhikari, S., Fernando, S., dan Haryanto, A. 2007. Production of Hydrogen by Steam Reforming of Glycerin over Alumina-Supported Metal Catalysts. *Catalysis Today*. 129 : 355 – 364.
- Adinata, S. 2009. Uji Eksperimental Perbandingan Unjuk Kerja Motor Bakar Berbahan Bakar Premium dengan Campuran Zat Aditif Premium (C1 : 80, C3 : 80, C5 : 80). (Skripsi). Fakultas Teknik, Universitas Sumatera Utara. Medan.
- Andriyanto. 2008. Pengaruh Penambahan Zat Aditif pada Bensin Terhadap Prestasi Sepeda Motor 4-Langkah 110cc. (Skripsi). Jurusan Teknik Mesin, Universitas Lampung. Bandar Lampung.
- AOAC [Association of Official Analytical Chemists]. 2005. *Official Methods of Analysis of the Associates of Official Analytical Chemists*. Association of Official Analytical Chemists, Inc. Washington DC. Pp 1141.
- Appleby, D.B. 2005. Glycerol. Pp 264 – 276. In : *The Biodiesel Handbook*. Knothe, G., Gerpen, J.V., dan Krahl, J. (eds). Association of Chemists Society Press. Champaign. Pp 328.
- APROBI [Asosiasi Produsen Biofuel Indonesia]. 2018. Data Produksi dan Distribusi Biodiesel. <http://www.aprobi.or.id/data-produksi-dan-distribusi-biodiesel>. Diakses pada 7 Maret 2019.
- Atkins, P.W. 1997. *Kimia Fisika*. Terjemahan Irma, I.K., Jilid 2, Edisi 4. Erlangga. Jakarta. 530 hlm.
- Bailey, B.K. 1996. Performance of Ethanol as A Transportation Fuel. Pp 37 – 60. In : *Handbook on Bioethanol : Production and Utilization*. Wayman, C.E., Taylor, dan Francis. (eds). CRC Press. Washington DC. Pp 444.
- Bangsawan, O.I. 2017. Produksi Eter dari Gliserol dan Etanol dengan Katalis *Amberlyst 40*. (Skripsi). Fakultas Pertanian, Universitas Lampung. Bandar Lampung.

- 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*. 2 : 185 – 189.
- Cannilla, C., Bonura, G., Frusteri, L., dan Frusteri, F. 2014. Glycerol Etherification with TBA : High Yield to Poly-Ethers Using a Membrane Assisted Batch Reactor. *Environmental Science & Technology*. 48 : 6019 – 6026.
- Choi, C.H. dan Reitz, R.D. 1999. An Experimental Study on The Effects of Oxygenated Fuel Blends and Multiple Injection Strategies on Diesel Engine Emission. *Fuel*. 78 (11) : 1303 – 1317.
- Dasari, M.A. 2006. Catalytic Conversion of Glycerol and Sugar Alcohols to Value-Added Product. (Disertasi). University of Missouri. Missouri.
- Daskalaki, Vasileia, M., Kondarides, dan Dimitris, I. 2008. Efficient Production of Hydrogen by Photo Induced Reforming of Glycerol at Ambient Condition. *Journal of Catalysis*. 144 : 75 – 80.
- Dewi, A.K., Sumarjaya, I.W., dan Srinadi, I.G.A.M. 2013. Penerapan Metode Permukaan Respon dalam Masalah Optimalisasi. *E-Jurnal Matematika*. 2 (2) : 32 – 36.
- Di Serio, M., Casale, L., Tesser, R., dan Santacesaria, E. 2010. New Process for the Production of Glycerol Tert-Butyl Ether. *Energy Fuels*. 24 (9) : 4668 – 4672.
- Ebbing, D.D. dan Wrighton, M.S. 1990. *General Chemistry 3rd Edition*. Houghton Mifflin Company. Boston. Pp 1035.
- Endalew, A.K., Kiros, Y., dan Zanzi, R. 2011. Heterogeneous Catalysis for Biodiesel Production from Jatropha Curcas Oil (JCO). *Journal of Energy*. 36 : 2693 – 2700.
- Estevez, R., Aguado-Deblas, L., Luna, D., dan Bautista, F.M. 2019. An Overview of The Production of Oxygenated Fuel Additives by Glycerol Etherification, Either with Isobutene or Tert-Butyl Alcohol, over Heterogeneous Catalysts. *Energies*. 12 (12) : 2364 – 2383.
- Ferreira, M.O., Filho, L.C., Silva, C., dan Sousa, E.M.B.D. 2014. Glycerol as Additive for Fuels – A Review. *Latin American Applied Research*. 44 : 47 – 56.
- Fogler, H.S. 2005. *Elements of Chemical Reaction Engineering 4th Edition*. Prentice Hall. New Jersey. Pp 1080.

- Frusteri, F., Arena, F., Bonura, G., Cannilla, C., Spadaro, L., dan Di Blasi, O. 2009. Catalytic Etherification of Glycerol by Tert-Butyl Alcohol to Produce Oxygenated Additives for Diesel Fuel. *Journal of Applied Catalysis A : General*. 367 : 77 – 83.
- Gaman, P.M. dan Sherrington, K.B. 1992. *Ilmu Pangan : Pengantar Ilmu Pangan, Nutrisi, dan Mikrobiologi*. Terjemahan Gardjito, M., Naruki, S., Murdiati, A., dan Sardjono. Gadjah Mada University Press. Yogyakarta. 317 hlm.
- Gates, B.C. 1992. *Catalytic Chemistry*. John Wiley and Sons, Inc. New York. Pp 458.
- Garmilla, J. 2012. *Production of Oxygenated Fuel Additive from Glycerol*. (Tesis). Department of Chemical and Biological Engineering, University of Saskatchewan. Saskatoon.
- Garpen, V.J., Shanks, B., Pruszko, R., Clements, D., dan Knothe, G. 2004. *Biodiesel Production Technology*. National Renewable Energy Laboratory. Colorado. Pp 105.
- Ghevariya, C.M., Bhatt, J.K., dan Dave, B.P. 2011. Enhanced Chrysene Degradation by Halotolerant *Achromobacter xylosoxidans* Using Response Surface Methodology. *Bioresource Technology*. 102 (20) : 9668 – 9674.
- Hardjono, A. 2001. *Teknologi Minyak Bumi*. Gadjah Mada University Press. Yogyakarta. 207 hlm.
- Helwani, Z. 2009. Solid Heterogenous Catalysts for Transesterification of Triglycerides with Methanol : A Review. *Applied Catalysis A : General*. 363 : 1 – 10.
- Hermida L., Abdullah, A.Z., dan Mohamed, A.R. 2011. Synthesis of Monoglyceride through Glycerol Esterification with Lauric Acid over Propyl Sulfonic Acid Postsynthesis Functionalized SBA-15 Mesoporous Catalyst. *Chemical Engineering Journal*. 174 : 668 – 676.
- Ikizer, B. 2014. Etherification of Biodiesel By-Product Glycerol to Produce Fuel Oxygenates. (Tesis). Department of Natural and Applied Sciences, Middle East Technical University. Turki.
- Indrihapsari, Sulisty, H., dan Budhijanto. 2017. B161-Konversi Gliserol Menjadi Bioaditif Menggunakan Katalis *Ion Exchanger*. *Prosiding Simposium Nasional Rekayasa Perancangan Aplikasi dan Industri*. Surakarta. 16 : 16 – 22.
- Irawan, N. dan Astuti, S.P. 2006. *Mengolah Data Statistik dengan Mudah Menggunakan Minitab 14*. CV. Andi Offset. Yogyakarta. 470 hlm.

- Iriondo, A., Barrio, V.L., Cambra, J.F., Arias, P.L., Guemez, M.B., Navarro, R.M., Sanchez-Sanchez, M.C., dan Fierro, J.L.G. 2009. Influence of La_2O_3 Modified Support and Ni and Pt Active Phases on Glycerol Steam Reforming to Produce Hydrogen. *Catalysis Communications*. 10 (8) : 1275 – 1278.
- Istadi. 2011. *Teknologi Katalis untuk Konversi Energi : Fundamental dan Aplikasi*. Graha Ilmu. Yogyakarta. 145 hlm.
- Jaeker-Voirol, A., Durand, I., Hillion, G., Delfort, B., dan Montagne, X. 2008. Glycerin for New Biodiesel Formulation. *Oil & Gas Science and Technology*. 63 (4) : 395 – 404.
- Jeon, B.Y. 2007. Development of a Serial Bioreactor System for Direct Ethanol Production from Starch Using *Aspergillus niger* and *Saccharomyces cerevisiae*. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*. 12 : 566 – 573.
- Jia, G., Ma, W., He, B., Sun, Y., dan Liu, L. 2019. Comparative Study on Catalytic Dehydration of Glycerol with Alcohols. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 30 (4) : 851 – 858.
- Karas, L.J., Kesling, H.S., Liotta, F.J., dan Nandi, M.K. 1994. Low Emission Oxygenated Diesel Fuel. *ACS Division of Fuel Chemistry*. 39 (2) : 316 – 321.
- Karinen, R.S. dan Krause, A.O.I. 2006. New Biocomponents from Glycerol. *Journal of Applied Catalysis A : General*. 306 : 128 – 133.
- Kartika, B., Guritno, A.D., dan Ismoyowati. 1997. *Petunjuk Evaluasi Produk Industri Hasil Pertanian*. PAU Pangan dan Gizi UGM. Yogyakarta. 307 hlm.
- Keenan, C.W., Kleinfelter, D.C., dan Wood, J.H. 1986. Ilmu Kimia untuk Universitas. Terjemahan Pudjaatmaka, A.H., Jilid 1, Edisi 6. Erlangga. Jakarta. 691 hlm.
- Keshani, S., Chuah, A.L., Nourouzi, M.M., Russly, A.R., dan Jamilah, B. 2010. Optimization of Concentration Process on Pomelo Fruit Juice Using Response Surface Methodology (RSM). *International Food Research Journal*. 17 : 733 – 742.
- Klepacova, K., Mravec, D., Hajekova, E., dan Bajus, M. 2003. Etherification of Glycerol. *Petroleum and Coal*. 45 (1 – 2) : 54 – 57.
- Klepacova, K., Mravec, D., dan Bajus, M. 2005. Tert-Butylation of Glycerol Catalyzed by Ion-Exchange Resins. *Journal of Applied Catalysis A : General*. 294 : 141 – 147.

- Klepacova, K., Mravec, D., Kaszonyi, A., dan Bajus, M. 2007. Etherification of Glycerol and Ethylene Glycol by Isobutylene. *Journal of Applied Catalysis A : General*. 328 : 1 – 13.
- Kocsisova, T. dan Cvengros, J. 2006. G-phase from Methyl Ester Production – Splitting and Refining. *Petroleum & Coal*. 48 (2) : 1 – 5.
- Lee, H.J., Seung, D., Jung, K.S., Kim, H., dan Filimonov, I.N. 2010. Etherification of Glycerol by Isobutylene : Tuning The Product Composition. *Journal of Applied Catalysis A : General*. 390 : 235 – 244.
- Lemos, C.O.T., Rade, L.L., Barrozo, M.A.D.S., Fernandes, L.D., Cardozo-Filho, L., dan Hori, C.E. 2017. Optimization of Catalytic Glycerol Etherification with Ethanol in a Continuous Reactor. *Energy Fuels*. 31 : 5158 – 5164.
- Lemos, C.O.T., Rade, L.L., Barrozo, M.A.D.S., Cardozo-Filho, L., dan Hori, C.E. 2018. Study of Glycerol Etherification with Ethanol in Fixed Bed Reactor Under High Pressure. *Fuel Processing Technology*. 178 : 1 – 6.
- Len, C., Delbecq, F., Corpas, C.C., dan Ramos, E.R. 2018. Continuous Flow Conversion of Glycerol into Chemicals : An Overview. *Synthesis*. 50 : 723 – 741.
- Li, Z. 2005. *Novel Solid Base Catalyst for Michael Additions : Synthesis, Characterization and Application*. (Disertasi). Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultat I. Humboldt-Universitat. Berlin.
- Logsdon, J.E. 1994. Ethanol. Pp 812-860. In : *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology 4th Edition*. Kroschwitz, J.I. dan Grant, M.H. (eds). John Wiley and Sons, Inc. New York. Pp 1183.
- Loudon, M.G. 2002. *Organic Chemistry 4th Edition*. Oxford University Press. New York. Pp 1353.
- Marchetti, A.A., Knize, M.G., Chiarappa-Zucca, M.I., Pletcher, R.J., dan Layton, D.W. 2003. Biodegradation of Potential Diesel Oxygenate Additives : Dibutyl Maleate (DBM) and Tripropylene Glycol Methyl Ether (TGME). *Chemosphere*. 52 : 861 – 868.
- Marquez-Alvarez, C., Sastre, E., dan Perez-Pariente, J. 2004. Solid Catalysts for The Synthesis of Fatty Esters of Glycerol, Polyglycerols and Sorbitol from Renewable Resources. *Topics in Catalysis*. 27 : 105 – 117.
- McMurry, J. 1998. *Fundamentals of Organic Chemistry 4th Edition*. Brooks/Cole Publishing Company. California. Pp 566.
- Melero, J.A., Vicente, G., Morales, G., Paniagua, M., Moreno, J.M., Roldan, R., Ezquerro, A., dan Perez, C. 2008. Acid-Catalyzed Etherification of Bio-

- Glycerol and Isobutylene over Sulfonic Mesostructured Silicas. *Journal of Applied Catalysis A : General*. 346 : 44 – 51.
- Melero, J.A., Vicente, G., Morales, G., Paniagua, dan Bustamante, J. 2010. Oxygenates Compounds Derived from Glycerol for Biodiesel Formulation : Influence on EN 14214 Quality Parameters. *Fuel*. 89 (8) : 2011 – 2018.
- Melero, J.A., Vicente, G., Morales, G., Paniagua, dan Munoz, P. 2012. Etherification of Biodiesel-Derived Glycerol with Ethanol for Fuel Formulation over Sulfonic Modified Catalysts. *Bioresource Technology*. 103 : 142 – 151.
- Michael, Moran, J., Clawges, R., dan Zogorski, J. 2000. Identifying the Usage Patterns of Methyl Tert-Butyl Ether (MTBE) and Other Oxygenates in Gasoline Using Gasoline Surveys. *U.S. Geological Survey*. 40 (2) : 209 – 213.
- Moffat, J.B. 1990. *Theoretical Aspects of Heterogeneous Catalysis*. Van Nostrand Reinhold. New York. Pp 531.
- Mravec, D., Turan, A., Filkova, A., Mikeskova, N., Volkovicsova, E., Onyestyak, G., Harnos, S., Lonyi, F., Valyon, J., dan Kaszonyi, A. 2017. Catalytic Etherification of Bioglycerol with Bioethanol over H-Beta, H-Y, and H-MOR Zeolites. *Fuel Processing Technology*. 159 : 111 – 117.
- Murdiyatmo, U. 2006. Pengembangan Industri Etanol : Prospek, Kendala, dan Tantangan. *Prosiding Workshop Nasional Bisnis Biodiesel dan Bioetanol di Indonesia*. Jakarta. 7 : 80 – 86.
- Noureddini, H., Dailey, W.R., dan Hunt, B.A. 1998. Production of Glycerol Ether from Crude Glycerol – The By-Product of Biodiesel Production. *Papers in Biomaterial*. 2 (2) : 232 – 243.
- Noureddini, H. 2001. Ethyl Tert-Butyl Ether and Methyl Tert-Butyl Ether : Status, Review, and Alternative Use. *ACS Symposium Series*. Washington DC. 799 : 107 – 124.
- Nuryanti dan Salimy, D.H. 2008. Metode Permukaan Respon dan Aplikasinya pada Optimasi Eksperimen Kimia. *Risalah Lokakarya Komputasi dalam Sains dan Teknologi Nuklir*. Jakarta. 373 – 391 hlm.
- Ozbay, N., Oktar, N., Dogu, G., dan Dogu, T. 2011. Effects of Sorption Enhancement and Isobutene Formation on Etherification of Glycerol with Tert-Butyl Alcohol in A Flow Reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 51 : 8788 – 8795.

- Ozbay, N., Oktar, N., Dogu, G., dan Dogu, T. 2013. Activity Comparison of Different Solid Acid Catalysts in Etherification of Glycerol with Tert-Butyl Alcohol in Flow and Batch Reactors. *Topics in Catalysis*. 56 : 1790 – 1803.
- Pachauri, N. dan He, B. 2006. Added Value Utilization of Crude Glycerol from Biodiesel Production : A Survey of Current Research Activities. *Proceedings of the ASABE Annual International Meeting*. Oregon. 9 : 1 – 16.
- Pagliaro, M., Rossi, dan Michele. 2008. *The Future of Glycerol : New Usages for a Versatile Raw Material*. RSC Green Chemistry Book Series. Cambridge. Pp 104.
- Pariante, S., Tanchoux, N., dan Fajula, F. 2009. Etherification of Glycerol with Ethanol over Acid Catalysts. *Green Chemistry*. 11 : 1256 – 1261.
- Pathak, K., Reddy, K.M., Bakhshi, N.N., dan Dalai, A.K. 2010. Catalytic Conversion of Glycerol to Value Added Liquid Products. *Journal of Applied Catalysis A : General*. 372 : 224 – 238.
- Perry, R.H. dan Green, D.W. 1997. *Perry's Chemical Engineers' Handbook 7th Edition*. McGraw-Hill Book Company, Inc. New York. Pp 2640.
- Petrucci, R.H. 1992. *Kimia Dasar : Prinsip dan Terapan Modern*. Erlangga. Jakarta. 373 hlm.
- Pinto, B.P., De Lyra, J.T., Nascimento, J.A.C., dan Mota, C.J.A. 2015. Ethers of Glycerol and Ethanol as Bioadditives for Biodiesel. *Fuel*. 168 (5) : 76 – 80.
- Prihandana R., Hendroko, R., dan Nuramin, M. 2006. *Menghasilkan Biodiesel Murah : Mengatasi Polusi dan Kelangkaan BBM*. PT. Agromedia Pustaka. Jakarta. 128 hlm.
- Prihandana, R., Noerwijari, K., Adinuraini, P.G., Setyaningsih, D., Setiadi, S., dan Hendroko, R. 2008. *Bioetanol Ubi Kayu Bahan Bakar Masa Depan*. PT. Agromedia Pustaka. Jakarta. 194 hlm.
- Qomah, S., Rustamaji, H., dan Fauziyyah, Z. 2018. Eterifikasi *Crude Glycerol* dengan *Tert-Butil Alkohol (TBA)* Menggunakan Katalis *Amberlyst-15* sebagai *Fuel Additive* (Tinjauan Pengaruh Rasio Molar dan Jumlah Katalis Terhadap Konversi Produk). *Prosiding Seminar Nasional Inovasi dan Aplikasi Teknologi di Industri*. Malang. 4 (2) : 157 – 163.
- Quispe, C.A.G., Coronado, C.J.R., dan Carvalho, J.A. 2013. Glycerol : Production, Consumption, Prices, Characterization and New Trends in Combustion. *Renewable and Sustainable Energy Review*. 27 : 475 – 493.

- Radojkovic, M., Zekovic, Z., Jokic, S., dan Vidovic, S. 2012. Determination of Optimal Extraction Parameters of Mulberry Leave Using Response Surface Methodology (RSM). *Romanian Biotechnological Letters*. 17 (3) : 7295 – 7308.
- Rahmat, N., Abdullah, A.Z., dan Mohamed, A.R. 2010. Recent Progress on Innovative and Potential Technologies for Glycerol Transformation into Fuel Additives : A Critical Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 14 (3) : 987 – 1000.
- Rizani, K.Z. 2000. Pengaruh Konsentrasi Gula Reduksi dan Inokulum (*Saccharomyces cerevisiae*) pada Proses Fermentasi Sari Kulit Nanas (*Ananas comosus* L. Merr) untuk Produksi Etanol. (Skripsi). Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Brawijaya. Malang.
- Rohm dan Haas. 2003. Amberlyst[®] 40wet : Industrial Grade Strongly Acidic Polymeric Resin.
http://www.rohmhaas.com/ionexchange/IP/fuel_ethers.htm. Diakses pada 21 Oktober 2018.
- Ruppert, A.M., Meeldijk, J.D., Kuipers, B.W.M., Erne, B.H., dan Weckhuysen, B.M. 2008. Glycerol Etherification over Highly Active CaO-Based Materials : New Mechanistic Aspects and Related Colloidal Particle Formation. *Chemistry A European Journal*. 14 : 2016 – 2024.
- Saeni, M.S. 1989. *Kimia Fisik I*. Pusat Antar Universitas Bioteknologi. Institut Pertanian Bogor. Bogor.
- Santoso, F.S.I. 2010. Pengaruh Penambahan Zat Aditif Terhadap Konsumsi Bahan Bakar dan Kinerja Mesin. (Skripsi). Fakultas Teknik, Universitas Muhammadiyah Surakarta. Surakarta.
- Setyaningsih, D., Yuliani, S., dan Solechan, A. 2011. Optimasi Proses Sintesis Gliserol Tert-Butil Eter (GTBE) sebagai Aditif Biodiesel. *Jurnal Teknologi Industri Pertanian*. 21 (1) : 9 – 15.
- Silberberg, M.S. 2000. *Chemistry : The Molecular Nature of Matter and Change 2nd Edition*. McGraw-Hill Book Company, Inc. New York. Pp 1086.
- Simanjuntak, R. 2009. Studi Pembuatan Etanol dari Limbah Gula (Molase). (Skripsi). Fakultas Pertanian, Universitas Sumatra Utara. Medan.
- 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*. 66 : 220 – 226.

- Song, J., Cheenkachorn, K., Wang, J., Perez, J., dan Boehman, A.L. 2002. Effect of Oxygenated Fuel on Combustion and Emissions in a Light Duty Turbo Diesel Engine. *Energy Fuels*. 16 (2) : 294 – 301.
- Sumardjo, D. 2009. *Pengantar Kimia : Buku Panduan Kuliah Mahasiswa Kedokteran dan Program Strata I Fakultas Bioeksakta*. EGC. Jakarta. 650 hlm.
- Tan, H.W., Azis, A.R.A., dan Aroua, M.K. 2013. Glycerol Production and Its Applications as Raw Material : A Review. *Renewable and Sustainable Energy Review*. 27 : 118 – 127.
- Veiga, P.M., Gomes, A.C.L., Veloso, C.O., dan Henriques, C.A. 2017. Etherification of Different Glycol with Ethanol or 1-Octanol Catalyzed by Acid Zeolite. *Molecular Catalysis*. 458 : 261 – 271.
- Veiga, P.M., Veloso, C.O., Dias, A.G., dan Henriques, C.A. 2018. Identification of Ethyl and t-Butyl Glyceryl Ethers Using Gas Chromatography Coupled with Mass Spectrometry. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 29 (6) : 1328 – 1335.
- Wahyuni, S., Hambali, E., dan Marbun, B.T.H. 2016. Esterifikasi Gliserol dan Asam Lemak Jenuh Sawit dengan Katalis MESA. *Jurnal Teknologi Industri Pertanian*. 26 (3) : 333 – 342.
- Xiao L., Mao, J., Zhou, J., Guo, X., dan Zhang, S. 2011. Enhanced Performance of HY Zeolites by Acid Wash for Glycerol Etherification with Isobutene. *Journal of Applied Catalysis A : General*. 393 : 88 – 95.
- Yadav, V.P., Maity, S.K., dan Shee, D. 2016. Etherification of Glycerol with Ethanol over Solid Acid Catalysts : Kinetic Study Using Cation Exchange Resin. *Indian Chemical Engineer*. 59 : 117 – 135.
- Yuan, Z., Xia, S., Chen, P., Hou, Z., dan Zheng, X. 2011. Etherification of Biodiesel-Based Glycerol with Bioethanol over Tungstophosphoric Acid to Synthesize Glyceryl Ether. *Energy Fuels*. 25 : 3186 – 3191.
- Zhang, L., Yang, B., dan Zhang, W. 2015. Vapor-Liquid Equilibrium of Water + Ethanol + Glycerol : Experimental Measurement and Modeling for Ethanol Dehydration by Extractive Distillation. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 60 (6) : 1892 – 1899.
- Zhao, W., Yang, B., Yi, C., Lei, Z., dan Xu, J. 2010. Etherification of Glycerol with Isobutylene to Produce Oxygenated Additive Using Sulfonated Peanut Shell Catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 49 (24) : 12399 – 12404.