

**EFEK KONDISI REAKSI TERHADAP ETERIFIKASI GLISEROL DAN  
ETANOL MENGGUNAKAN KATALIS AMBERJET 1600H UNTUK  
MENGHASILKAN ZAT ADITIF BIODISEL**

**(Skripsi)**

**Oleh :**

**FENI FITRIANI**



**FAKULTAS PERTANIAN  
UNIVERSITAS LAMPUNG  
BANDAR LAMPUNG  
2019**

## **ABSTRACT**

### **EFFECT OF REACTION CONDITIONS ON ETHERIFICATION OF CRUDE GLYCEROL AND ETHANOL WITH AMBERJET 1600H CATALYST TO PRODUCE BIODISEL ADDITIVES**

**By**

**Feni Fitriani**

The high production of biodiesel causes the production of crude glycerol, a by-product of biodiesel industry, increase significantly. The increase of crude glycerol production which is not accompanied by product diversification causes decrease price of the glycerol in the global market. The aim of the research was to determine the optimum reaction conditions (molar ratio, reaction temperature, and reaction time) on ether yield produced by using the Amberjet 1600H catalyst. The research was arranged in RSM (Response Surface Method) experimental design with independent variables consisting of reactant mole ratio, reaction temperature, and reaction time, which affected the response variables in the form of glycerol conversion, selectivity, and yield. The research results showed that the etherification reaction with the prescribed treatment only produced MEGE (monoethyl glycerol ether), but had not produced DEGE (diethyl glycerol ether)

and TEGE (diethyl glycerol ether). Eterification condition with reactants mol ratio of 5,11, reaction temperature of 210,23°C, and reaction time of 2,32 hours combination resulted in the maximum glycerol conversion of 16,06%, maximum ether selectivity of 22,70%, and maximum yield of MEGE of 2,28%. The suggestion for further research is to optimize the glycerol conversion, selectivity, and yield ether by addition of water adsorbent to eliminate water in every etherification processes.

Keywords: additives, Amberjet 1600H, crude glycerol, ethanol, etherification reaction.

## **ABSTRAK**

### **EFEK KONDISI REAKSI TERHADAP ETERIFIKASI GLISEROL KASAR DAN ETANOL MENGGUNAKAN KATALIS AMBERJET 1600H UNTUK MENGHASILKAN ZAT ADITIF BIODISEL**

**Oleh**

**FENI FITRIANI**

Produksi biodisel yang tinggi menyebabkan produksi gliserol kasar, sebagai produk samping dari biodiesel, meningkat secara signifikan. Peningkatan produksi gliserol kasar yang tidak diiringi dengan diversifikasi produk hasil pengolahan gliserol tersebut menyebabkan menurunnya nilai jual dari gliserol kasar di pasar global. Penelitian ini bertujuan untuk menghasilkan kondisi reaksi yang optimum (nisbah mol, suhu reaksi, dan waktu reaksi) terhadap rendemen eter yang dihasilkan dengan menggunakan katalis Amberjet 1600H. Penelitian disusun dalam rancangan percobaan RSM (*Response Surface Method*) dengan variable bebas yang terdiri dari nisbah mol reaktan, suhu reaksi, dan waktu reaksi, yang mempengaruhi variabel respon berupa konversi gliserol, selektivitas, dan rendemen. Hasil penelitian menunjukkan bahwa reaksi eterifikasi dengan perlakuan yang ditetapkan hanya menghasilkan MEGE (monoetil gliserol eter), belum menghasilkan DEGE (dietil gliserol eter) dan TEGE (dietil gliserol eter).

Kondisi optimasi eterifikasi dengan kombinasi perlakuan nisbah mol 5,11, suhu reaksi 210,23 °C, dan waktu reaksi 2,32 jam dapat menghasilkan konversi gliserol maksimum sebesar 16,06%, selektivitas maksimum sebesar 22,70%, dan rendemen eter maksimum sebesar 2,28%. penelitian selanjutnya dilakukan optimasi konversi gliserol, selektivitas, dan rendemen eter dengan penambahan bahan penjerap air (sorbent) untuk membantu menghilangkan air dari setiap tahapan eterifikasi.

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

**EFEK KONDISI REAKSI TERHADAP ETERIFIKASI GLISEROL KASAR  
DAN ETANOL MENGGUNAKAN KATALIS AMBERJET 1600H UNTUK  
MENGHASILKAN ZAT ADITIF BIODISEL**

**Oleh**

**FENI FITRIANI**

**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**

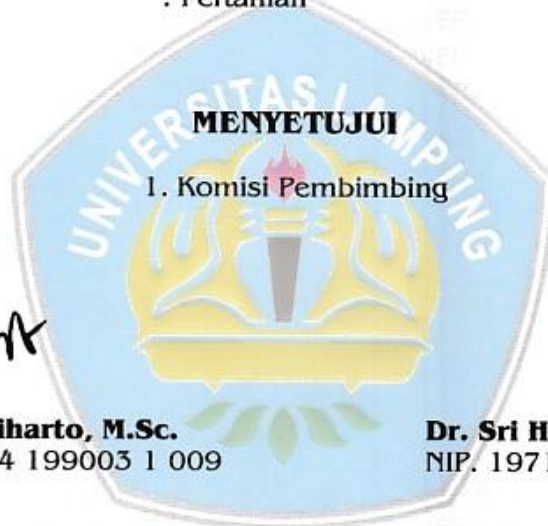
Judul Skripsi : **EFEK KONDISI REAKSI TERHADAP  
ETERIFIKASI GLISEROL KASAR DAN  
ETANOL MENGGUNAKAN KATALIS 1600H  
UNTUK MENGHASILKAN ZAT ADITIF  
BIODISEL**

Nama Mahasiswa : *Feni Fitriani*

Nomor Pokok Mahasiswa : 1514051103

Program Studi : Teknologi Hasil Pertanian

Fakultas : Pertanian



*[Signature]*  
**Ir. Ribot Sugiharto, M.Sc.**  
NIP. 19660314 199003 1 009

*[Signature]*  
**Dr. Sri Hidayati, S.T.P., M. P.**  
NIP. 19710930 199512 2 001

2. Ketua Jurusan Teknologi Hasil Pertanian

*[Signature]*  
**Ir. Susilawati, M.Si.**  
NIP 19610806 1987022 001

**MENGESAHKAN**

1. Tim Penguji

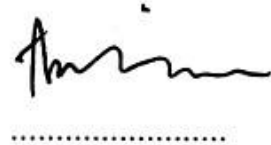
Ketua : **Ir. Ribut Sugiharto, M. Sc.**



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



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



2. Dekan Fakultas Pertanian



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

Tanggal Lulus Skripsi : **24 Oktober 2019**



## PERNYATAAN KEASLIAN HASIL KARYA

Saya adalah Feni Fitriani NPM. 1514051103

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

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

Bandar Lampung, 24 Oktober 2019  
Yang membuat pernyataan



Feni Fitriani  
NPM. 1514051103

## **RIWAYAT HIDUP**

Penulis dilahirkan di desa Tulusrejo, Pekalongan, Lampung Timur pada 28 Februari 1997. Penulis sebagai anak pertama dari dua bersaudara pasangan Bapak Suwardi dan Ibu Siti Robiah, serta sebagai kakak dari Andre Kurniawan dan Ferdi Febriansyah.

Penulis menyelesaikan pendidikan Sekolah Dasar di SD N 2 Tulusrejo pada tahun 2009. Pada tahun 2012, penulis menyelesaikan pendidikan Sekolah Menengah Pertama di SMP N 2 Metro. Pada tahun 2015 penulis menyelesaikan pendidikan Sekolah Menengah Atas di SMA N 3 Metro dan pada tahun yang sama penulis diterima sebagai mahasiswa Jurusan Teknologi Hasil Pertanian Fakultas Pertanian Universitas Lampung melalui jalur tes tertulis Seleksi Bersama Masuk Perguruan Tinggi Negeri (SBMPTN).

Pada bulan Januari sampai Februari 2018, penulis melaksanakan Kuliah Kerja Nyata (KKN) di Desa Padang Ratu, Kecamatan Limau, Tanggamus. Pada bulan Juli sampai Agustus 2018, penulis melaksanakan Praktik Umum (PU) di PT. Great Giant Pineapple , Lampung Tengah dan menyelesaikan laporan PU dengan judul “Mempelajari Penerapan Hazard Analytical Critical Control Point (HACCP)

pada Proses Produksi Pineapple Juice Concentrate (PJC) di PT. Great Giant Food (GGF) Terbanggi Besar Lampung Tengah”.

Selama menjadi mahasiswa, penulis mengikuti berbagai perlombaan karya tulis ilmiah dan mendapat Juara Harapan II Kategori Umum dalam Lomba Anugerah Inovasi Daerah Tahun 2017 yang diselenggarakan oleh Badan Penelitian dan Pengembangan Daerah Provinsi Lampung. Selain itu, penulis juga mendapat pendanaan program mahasiswa wirausaha (PMW) 2017 yang diselenggarakan oleh Universitas Lampung. Penulis juga menjadi Asisten Dosen mata kuliah Kimia Fisika tahun ajaran 2017/2018 dan Kimia Dasar I tahun ajaran 2018/2019.

## SANWACANA

Puji syukur penulis ucapkan kehadiran Allah SWT karena atas rahmat dan hidayah-Nya skripsi ini dapat diselesaikan.

Skripsi dengan judul “Efek Kondisi Reaksi terhadap Eterifikasi Gliserol Kasar dan Etanol Menggunakan Katalis Amberjet 1600H untuk Menghasilkan Zat Aditif Biodisel” adalah salah satu syarat untuk memperoleh gelar Sarjana Teknologi Pertanian di Universitas Lampung.

Dalam kesempatan ini, penulis mengucapkan terimakasih kepada:

1. Bapak Prof. Dr. Ir. Irwan Sukri Banuwa, M.Si., selaku dekan Fakultas Pertanian Universitas Lampung;
2. Ibu Ir. Susilawati, M.Si., selaku ketua Jurusan Teknologi Hasil Pertanian;
3. Bapak Ir. Ribut Sugiharto, M. Sc., selaku pembimbing utama sekaligus pembimbing akademik atas kesediaannya untuk memberikan motivasi, bimbingan, kritik, dan saran dalam proses penyelesaian skripsi;
4. Ibu Dr. Sri Hidayati, S.T.P., M. P., selaku pembimbing kedua atas kesediaannya untuk memberikan bimbingan, kritik, dan saran dalam proses penyelesaian skripsi ini;

5. Ibu Prof. Dr. Ir. Tirza Hanum, M. S., selaku penguji utama pada ujian skripsi.  
Terimakasih atas masukan dan saran pada seminar proposal terdahulu;
6. Seluruh Bapak dan Ibu dosen pengajar, staff administrasi dan laboratorium di Jurusan Teknologi Hasil Pertanian, Fakultas Pertanian, Universitas Lampung dan khususnya seluruh pihak Laboratorium Pengelolaan Limbah Agroindustri Lampung;
7. Kedua Orang Tua dan adik tercinta, atas kasih sayang yang tercurah, semangat, motivasi, nasihat, dan doa yang selalu menyertai Penulis;
8. Sahabat- sahabatku Welly, Anggria, Cempaka, Ninda, Hamida, Aliya, Inara, Nova, Dina, Mela, Anggi, dan Edi, serta Donni Mara Romadhon. Terimakasih atas bantuan dan motivasi kepada penulis;
9. Teman seperjuangan penelitian Opal, Mbak Cinan dan Mbak Bella serta seluruh teman- teman THP angkatan 2015 atas kebersamaan selama ini.

Penulis berharap semoga ALLAH membalas kebaikan yang telah diberikan dan semoga skripsi ini dapat bermanfaat bagi penulis maupun pembaca.

Bandar Lampung, 24 Oktober 2019

**Feni Fitriani**

## DAFTAR ISI

	Halaman
<b>DAFTAR TABEL</b> .....	xvi
<b>DAFTAR GAMBAR</b> .....	xvii
<b>I. PENDAHULUAN</b> .....	1
1.1. Latar Belakang dan Masalah .....	1
1.2. Tujuan Penelitian .....	3
1.3. Kerangka Pemikiran .....	3
1.4. Hipotesis .....	6
<b>II. TINJAUAN PUSTAKA</b> .....	7
2.1. Biodisel .....	7
2.2. Gliserol .....	9
2.3. Etanol .....	11
2.4. Katalisator .....	13
2.5. Eterifikasi .....	16
2.6. Faktor-Faktor yang Mempengaruhi Laju Eterifikasi .....	18
<b>III. BAHAN DAN METODE</b> .....	20
3.1. Tempat dan Waktu Penelitian .....	20
3.2. Bahan dan Alat .....	20
3.3. Metode Penelitian.....	21
3.4. Pelaksanaan Penelitian .....	23
3.4.1 Persiapan Bahan Baku Gliserol.....	23
3.4.2 Persiapan Katalis .....	24

3.4.3 Proses Eterifikasi .....	24
3.5. Pengamatan .....	27
3.5.1. Persiapan Sampel Analisis .....	27
3.5.2. Analisis Sanpel pada GC .....	27
<b>III. HASIL DAN PEMBAHASAN .....</b>	<b>29</b>
4.1. Larutan Standar .....	29
4.2. Konversi Gliserol .....	30
4.3. Selektivitas .....	34
4.4. Rendemen .....	38
4.5. Kondisi Perlakuan Optimum.....	43
<b>IV. SIMPULAN DAN SARAN.....</b>	<b>45</b>
<b>DAFTAR PUSTAKA .....</b>	<b>47</b>
<b>LAMPIRAN.....</b>	<b>51</b>

## DAFTAR TABEL

Tabel	Halaman
1. Standar mutu biodisel .....	8
2. Sifat fisikokimia gliserol kasar dan gliserol hasil pemurnian .....	11
3. Spesifikasi produk etanol dengan kemurnian mencapai 95% .....	12
4. Karakteristik katalis Amberjet 1600H .....	15
5. Faktor, kode, dan taraf kode reaksi eterifikasi gliserol dan etanol ....	22
6. Desain percobaan $2^3$ faktorial dengan 3 variabel bebas.....	22
7. Hasil analisis ragam <i>full quadratic response surfance</i> konversi gliserol.....	30
8. Hasil analisis ragam <i>full quadratic response surfance</i> selektivitas ..	34
9. Hasil analisis ragam <i>full quadratic response surfance</i> rendemen eter.....	38



## DAFTAR GAMBAR

Gambar	Halaman
1. Struktur gliserol .....	9
2. Reaksi transesterifikasi minyak menjadi biodisel dan gliserol .....	10
3. Diagram reaksi tanpa atau dengan katalis .....	14
4. Mekanisme reaksi eterifikasi gliserol pada atom karbon nomor 1 atau nomor 3 molekul gliserol (alkohol primer).....	17
5. Mekanisme reaksi eterifikasi gliserol pada atom karbon nomor 2 molekul gliserol (alkohol sekunder) .....	18
6. Diagram alir proses eterifikasi dengan menggunakan reaktor mini ..	26
7. Grafik surface (a) dan grafik kontur (b) pengaruh waktu reaksi dan nisbah mol terhadap konversi gliserol.....	32
8. Grafik surface (a) dan grafik kontur (b) pengaruh suhu reaksi dan nisbah mol terhadap konversi gliserol .....	32
9. Prediksi pengaruh nisbah mol dan suhu reaksi terhadap konversi gliserol.....	32
10. Grafik surface (a) dan grafik kontur (b) pengaruh waktu reaksi dan nisbah mol terhadap selektivitas pada suhu reaksi 185 °C .....	36
11. Prediksi pengaruh nisbah mol, suhu reaksi, dan waktu reaksi terhadap selektivitas eter .....	36
12. Grafik permukaan (a) dan grafik kontur (b) pengaruh waktu reaksi dan suhu reaksi terhadap rendemen eter pada nisbah mol 8 .....	40
13. Grafik permukaan (a) dan grafik kontur (b) pengaruh waktu reaksi dan nisbah mol terhadap rendemen eter pada suhu reaksi 185°C .....	40

14. Prediksi pengaruh nisbah mol, suhu reaksi, dan waktu reaksi terhadap rendemen eter .....	40
15. Kombinasi perlakuan optimum produksi eter dari gliserol kasar dan etanol.....	43

## I. PENDAHULUAN

### 1.1. Latar Belakang dan Masalah

Indonesia merupakan salah satu produsen biodiesel yang relatif tinggi hingga mencapai 5,9 juta kL/tahun (Aprobi, 2018). Tingginya produksi biodiesel menyebabkan produksi gliserol kasar meningkat hingga mencapai 598.881-898,321 kL/tahun. Hal tersebut terjadi karena gliserol merupakan hasil samping yang dihasilkan dari pembuatan biodiesel. Meningkatnya produksi gliserol kasar yang tidak diiringi dengan diversifikasi dari produk hasil pengolahan gliserol tersebut menyebabkan harga atau nilai jual dari gliserol tersebut dipasar global rendah atau gliserol hanya menjadi limbah industri pengolahan biodiesel. Di negara Amerika Serikat gliserol dibakar setiap tahunnya mencapai 350.000 ton (Henard, 2007). Oleh karena itu, diperlukan metode konversi gliserol yang tidak hanya mampu menyerap kelebihan gliserol dalam jumlah banyak, tetapi juga produk konversinya dapat diserap secara masal.

Gliserol merupakan karbon-netral yang melimpah dan terbarukan untuk produksi biomaterial serta sebagai sumber untuk berbagai produk antara (Rahmat *et al.*, 2010). Gliserol dapat berguna sebagai bahan untuk menghasilkan zat aditif, yang dapat digunakan sebagai zat tambahan bahan bakar biodiesel. Gliserol memiliki karakteristik sebagai zat anti beku, tetapi gliserol tidak dapat digunakan

secara langsung kedalam biodisel karena gliserol kasar tidak dapat larut dalam biodisel karena perbedaan polaritas sehingga dapat terdekomposisi dan terpolimerisasi pada suhu tinggi yang dapat merusak mesin (Roze, 2013). Oleh karena itu, gliserol harus dimodifikasi terlebih dahulu agar dapat ditambahkan ke dalam bahan bakar. Klepacova *et al.* (2005), menemukan bahwa gliserol yang dikonversi menjadi gliserol tributil eter (TBGE) mempunyai sifat daya bakar yang dapat meningkatkan mutu bahan bakar bensin, biodisel, dan campuran biodisel/solar, apabila eter tersebut dicampurkan ke dalam bahan bakar. Gliserol direaksikan dengan etanol menjadi monoetil gliserol eter (MEGE), dietil gliserol eter (DEGE) dan trietil gliserol eter (TEGE) yang berfungsi sebagai zat aditif dan diharapkan memiliki sifat yang sama dengan tributil gliserol eter (TBGE).

Menurut Kirk (1978), proses reaksi eterifikasi gliserol dipengaruhi oleh beberapa faktor diantaranya suhu, jenis katalis, konsentrasi katalis, waktu reaksi, dan nisbah mol. Reaksi eterifikasi juga memerlukan reaktan seperti etanol. Etanol merupakan alkohol non *petroleum* dan sumber energi terbarukan yang disintesis dari bahan organik sehingga ramah lingkungan. Reaksi eterifikasi gliserol dengan etanol memerlukan katalis, salah satu katalis yang digunakan adalah Amberjet 1600H. Penggunaan katalis dengan merek dagang Amberjet 1600H merupakan jenis resin penukar ion dalam bentuk gel yang tidak mudah hancur selama reaksi sehingga mudah dalam memisahkan katalis dan hasil reaksi, serta dapat digunakan berulang-ulang (Rohm and Hass, 2008).

Terdapat beberapa penelitian yang berhubungan dengan eterifikasi gliserol dan etanol yang telah dilakukan sebelumnya, tetapi menggunakan jenis katalis yang

berbeda seperti Beta Zeolit, H-ZSM-5, Amberlyst 15, dan Amberjet 1600H (Lemos *et al.*, 2018; Veiga *et al.*, 2018; Lemos *et al.*, 2017; Havidh, 2017).

Menurut Havidh (2017), reaksi eterifikasi gliserol dan etanol yang dilakukan pada suhu maksimal 90 °C, nisbah mol 9,36, dan konsentrasi katalis 4% hanya menghasilkan selektivitas eter jenis monoetil gliserol eter kisaran 106,22% .

Reaksi eterifikasi memerlukan kondisi yang optimal untuk menghasilkan konversi gliserol, selektivitas, dan rendemen yang tinggi. Dengan demikian, pada penelitian ini akan diteliti lebih lanjut mengenai faktor nisbah mol reaktan, suhu dan waktu reaksi sehingga dapat memanfaatkan gliserol yang berupa hasil samping dari biodisel sebagai zat aditif biodisel secara optimal.

## **1.2. Tujuan Penelitian**

Tujuan dari penelitian ini adalah mendapatkan kondisi reaksi yang optimum (nisbah mol, suhu reaksi, dan waktu reaksi) terhadap rendemen eter yang dihasilkan dengan menggunakan katalis Amberjet 1600H.

## **1.3. Kerangka Pemikiran**

Eterifikasi gliserol adalah salah satu proses yang dapat digunakan untuk produksi zat aditif biodisel (Karinen dan Krause, 2006). Mereaksikan gliserol dan etanol membutuhkan katalis untuk meningkatkan laju reaksi dengan cara mempengaruhi energi pengaktifan suatu reaksi kimia. Keberadaan katalis akan menurunkan energi pengaktifan, sehingga reaksi dapat berjalan dengan cepat (Laksono, 2007). Katalis yang memiliki karakteristik asam kuat mampu menghasilkan konversi gliserol yang tinggi. Hal tersebut terjadi karena katalis dengan karakteristik asam

kuat akan menghasilkan produk yang lebih baik dalam konversi gliserol, karena asam kuat dapat memberikan proton lebih banyak pada gugus hidroksil gliserol menjadi karbokation intermediet yang selanjutnya membentuk etil gliserol eter (Marc, 2002). Menurut penelitian Behr dan Obendorf (2003), katalis yang bersifat asam yaitu toluena asam sulfonat dan asam fosfotungstat menghasilkan produk dan konversi gliserol yang lebih baik dibandingkan katalis lain. Namun, kedua katalis tersebut merupakan jenis katalis homogen sehingga pemisahan dan daur ulang katalis tersebut sulit. Oleh karena itu, pada penelitian ini digunakan katalis heterogen yaitu Amberjet 1600H agar pemisahan dan daur ulang katalis tersebut tidak sulit dilakukan.

Ebbing dan Wrington (1990) menyatakan bahwa, waktu yang dibutuhkan suatu reaksi kimia berbeda-beda untuk menghasilkan suatu produk bergantung pada karakteristik reaktan dan produk serta kondisi reaksi yang berlangsung. Suatu reaksi akan berjalan berdasarkan waktu reaksi yang digunakan, semakin lama waktu reaksi maka konversi akan bertambah sampai mencapai kesetimbangan reaksi. Waktu reaksi merupakan faktor penting dalam reaksi eterifikasi. Semakin lama waktu reaksi yang digunakan mampu meningkatkan rendemen eter yang dihasilkan (Lemos *et al.*, 2017; Mravec *et al.*, 2017; Srinivas *et al.*, 2009).

Berdasarkan penelitian Havidh (2017), reaksi eterifikasi gliserol dan etanol dengan penambahan katalis Amberjet 1600H dengan menggunakan lama reaksi 4 jam belum mencapai titik optimal. Sehingga, penelitian ini menggunakan lama reaksi yang bervariasi yaitu selama 3 jam, 4 jam, dan 5 jam.

Selain jenis dan karakteristik katalis dapat mempengaruhi suatu reaksi kimia, suhu reaksi juga berpengaruh terhadap konversi gliserol (Yadav *et al.*, 2016).

Kecepatan suatu reaksi dapat meningkat seiring dengan kenaikan suhu reaksi.

Semakin tingginya suhu reaksi, semakin banyak pula energi yang dapat digunakan untuk mencapai energi aktivasi. Penggunaan suhu yang lebih tinggi dari 150 °C mampu meningkatkan konversi gliserol dan rendemen eter yang dihasilkan

(Mravec *et al.*, 2017; Yuan *et al.*, 2011; Lemos *et al.*, 2017, 2018). Suhu

mempengaruhi proses reaksi eterifikasi gliserol. Suhu yang lebih tinggi

mempercepat konversi gliserol. Tingginya suhu reaksi mampu menyebabkan

banyaknya energi yang dapat digunakan reaktan mencapai energi aktivasi

sehingga mengakibatkan seringnya terjadi tumbukan diantara molekul-molekul

reaktan untuk kemudian melakukan reaksi yang mampu meningkatkan gliserol

yang terkonversi meningkat. Havidh (2017) melaporkan bahwa reaksi eterifikasi

gliserol dan etanol dengan penambahan katalis Amberjet 1600H menghasilkan

rendemen eter yang belum maksimal dengan menggunakan suhu reaksi lebih

besar dari 123,63 °C. Sehingga, penelitian ini menggunakan suhu lebih besar dari

123,63 °C yaitu 170 °C, 185 °C, dan 200 °C untuk menghasilkan rendemen eter

yang tinggi.

Selain waktu reaksi dan suhu reaksi, nisbah mol gliserol terhadap etanol juga

merupakan faktor penting dalam reaksi eterifikasi. Reaksi eterifikasi merupakan

reaksi kesetimbangan sehingga membutuhkan etanol yang berlebih agar

kesetimbangan mengarah pada pembentukan etil gliserol eter. Pada dietil gliserol

eter (DEGE) dan trietil gliserol eter (TEGE) mengalami peningkatan selektivitas

seiring tingginya nisbah mol yang digunakan dalam eterifikasi gliserol.

Penggunaan rasio etanol yang lebih banyak dibandingkan gliserol (3:1) supaya gliserol yang digunakan terkonversi secara total membentuk eter sehingga hasil konversi gliserol, selektivitas, dan rendemen eter yang diinginkan tinggi.

Berdasarkan penelitian sebelumnya menyatakan bahwa semakin tingginya perbandingan molar gliserol terhadap etanol yang digunakan (nisbah mol 3-10) dapat mempengaruhi tingginya hasil konversi gliserol (lebih besar dari 70%) rendemen eter, dan selektivitas (Pinto *et al.*, 2015; Malero *et al.*, 2012; Lemos *et al.*, 2017). Havidh (2017) menyatakan bahwa nisbah mol 6 mampu menghasilkan konversi gliserol 100% pada suhu reaksi lebih besar dari 50°C dan nisbah mol 9,36 mampu menghasilkan selektivitas sebesar 74% dengan kondisi reaksi 106,65 °C menggunakan katalis Amberjet 1600H.

#### **1.4. Hipotesis**

Hipotesis yang diajukan dari penelitian ini adalah terdapat kondisi reaksi yang optimum (nisbah mol, suhu reaksi, dan waktu reaksi) terhadap rendemen eter yang dihasilkan dengan menggunakan katalis Amberjet 1600H.



## II. TINJAUAN PUSTAKA

### 2.1. Biodisel

Biodisel merupakan bahan bakar berbasis non-petroleum yang terdiri dari alkil ester yang dihasilkan dari transesterifikasi gliserol (TG) atau esterifikasi asam lemak bebas (FFA) dengan berat molekul alkohol rendah. Aliran dan pembakaran biodisel sifatnya meyerupai dengan disel berbasis minyak bumi. Dengan demikian, bahan bakar tersebut dapat digunakan sebagai bahan bakar alternatif pengganti bahan bakar disel. Biodisel terbuat dari sumber daya yang terbarukan, biodegradable, tidak beracun, memiliki titik nyala yang lebih tinggi daripada bahan bakar lainnya. Biodisel pula mampu meningkatkan pelumasan yang mampu memperpanjang umur mesin, dan mengurangi frekuensi pengantian bagian mesin. Keuntungan lain biodisel yaitu profil emisi dan mengandung oksigen 10-11%. Biodisel disebut juga sebagai bahan bakar yang ramah lingkungan karena menyediakan untuk mendaur ulang karbon dioksida atau dengan kata lain bahan bakar biodisel ini tidak berkontribusi terhadap pemanasan global (Loterio *et al.*, 2005).

Berdasarkan hasil evaluasi kelayakan yang telah dilakukan sebagai bahan baku biodisel, menurut Ruhyat dan Firdaus (2006) bahan baku pembuatan biodisel yang cocok untuk jenis minyak nabati yaitu minyak goreng bekas atau jelantah.

Biodisel yang terbuat dari bahan nabati tersebut kemudian dikonversikan menjadi campuran bahan bakar pada minyak solar. Syarat mutu biodisel sebagai bahan bakar menurut SNI-04-7182-2006 disajikan pada Tabel 1.

Tabel 1. Standar mutu biodisel

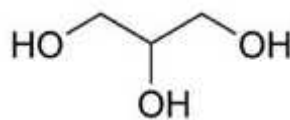
Parameter Uji	Satuan, min/maks	Persyaratan	Metode Uji
Massa jenis pada 40°C	kg/m <sup>3</sup>	850 -890	ASTM D 1298 atau ASTM D 4052
Viskositas Kinematik pada 40°C	mm <sup>2</sup> /s (cSt)	2,3 - 6,0	ASTM D 445
Angka setana	Min	51	ASTM D 613 atau ASTM D 6890
Titik nyala (mangkok tertutup)	°C, min	100	ASTM D 93
Titik kabut	°C, maks	18	ASTM D 2500
Korosi lempeng tembaga (3 jam pada 50°C)		nomor 1	ASTM D 130
Residu karbon	%-massa, maks		ASTM D 4530 atau ASTM D 189
- dalam per contoh asli, atau		0,05	
- dalam 10% ampas distilasi		0,3	
Air dan sedimen	%-vol, maks	0,05	ASTM D 2709
Temperatur distilasi 90%	°C, maks	360	ASTM D 1160
Abu tersulfatkan	%-massa, maks	0,02	ASTM D 874
Belerang	mg/kg, maks	100	ASTM D 5453 atau ASTM D 1266
Fosfor	mg/kg, maks	10	AOCS Ca 12-55
Angka asam	mg-KOH/g, maks	0,5	AOCS Cd 3d-63 atau ASTM D 664
Gliserol bebas	%-massa, maks	0,02	AOCS Ca 14-56 atau ASTM D 6584
Gliserol total	%-massa, maks	0,24	AOCS Ca 14-56 atau ASTM D 6584
Angka iodium	%-massa(g-I <sub>2</sub> /100g), maks	115	AOCS Cd 1-25
Kadar monogliserida	%-massa, maks	0,8	ASTM D 6584
Kestabilan oksidasi	Menit		
- Periode induksi metode rancimat, atau		360	EN 15751
- Periode induksi metode petro oksidasi		27	ASTM D 7545

Sumber : Badan Standarisasi Nasional (2016)

Biodisel memiliki beberapa keunggulan dibandingkan dengan bahan bakar diesel petroleum. Kelebihan tersebut antara lain (1) bahan bakar biodisel ini bersifat biodegradasi dan tidak beracun, (2) bilangan setana  $> 45$  (tinggi), (3) terdapat fase cair, (4) menurunkan emisi CO, Nox, dan hidrokarbon (Haryanto,2002). Bahan bakar biosolar ini digunakan dengan sederhana karena mampu bercampur dengan minyak solar karena memiliki kemiripan dengan solar pada umumnya sehingga mudah diaplikasikan ke mesin-mesin diesel yang ada tanpa adanya proses merubah mesin diesel tersebut (Prakoso, 2003).

## 2.2. Gliserol

Gliserol merupakan hasil samping dari produksi biodisel. Gliserol dihasilkan dari reaksi transesterifikasi dan termasuk senyawa alkohol yang memiliki gugus hidroksi sebanyak tiga buah yang disajikan pada Gambar 1. Setiap molekul gliserol mampu mengikat satu, dua, tiga molekul asam lemak yang termasuk dalam bentuk ester atau sering disebut dengan monogliserida, digliserida, dan trigliserida. Gliserol termasuk suatu cairan yang tidak berbau, tidak berwarna tetapi termasuk cairan yang kental dan mempunyai rasa yang manis, serta memiliki titik lebur  $18,2^{\circ}\text{C}$  dan titik didih  $290^{\circ}\text{C}$  (Pagliaro dan Rossi, 2008).

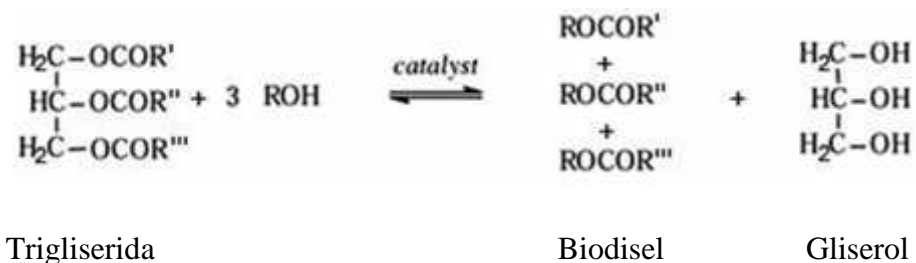


Gambar 1. Struktur gliserol

Pemurnian gliserol dapat dilakukan dengan cara destilasi menggunakan tekanan rendah yang sebelumnya didapatkan melalui cara penguapan agar dapat dilakukan

pengolahan yang dapat meningkatkan nilai jual dari gliserol misalnya digunakan pada industri makanan, farmasi, pengolahan air, dan lain sebagainya. Secara umum lemak yang dibiarkan diudara terbuka dapat menyebabkan timbulnya bau dan rasa menyimpang atau tidak sedap. Hal tersebut terjadi akibat adanya asam lemak yang dihasilkan dari reaksi hidrolisis maupun reaksi oksidasi terhadap asam lemak tidak jenuh. Oksidasi tersebut dapat menghasilkan senyawa peroksida yang berubah menjadi aldehid yang menyebabkan timbulnya bau tidak sedap tersebut (Poedjiadi, 2006).

Gliserol dihasilkan dari pembuatan biodisel. Reaksi transesterifikasi minyak nabati, trigliserida kemudian direaksikan menggunakan alkohol dengan katalis asam atau basa kuat sehingga produk yang dihasilkan yaitu ester metil atau biodisel dan gliserol sebagai hasil samping. Reaksi tersebut disajikan dalam Gambar 2.



Gambar 2. Reaksi transesterifikasi minyak menjadi biodiesel dan gliserol (Loterio *et al.*, 2005).

Menurut Pachauri dan He (2006), ketersediaan gliserol melimpah akibat produksi biodisel yang meningkat. Gliserol kasar dari hasil samping biodisel perlu dilakukan pemurnian terlebih dahulu sebelum digunakan. Akibat melimpahnya gliserol tersebut perlu dilakukannya diversifikasi lain dari gliserol. Upaya yang

dilakukan seperti mengonversi gliserol sehingga memiliki nilai tambah. Gliserol kasar dan gliserol murni memiliki sifat fisik yang berbeda disajikan pada Tabel 2.

Tabel 2. 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 <sup>3</sup>	1,0745 ± 0,0001	1,2858 ± 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	°C	>90	>140	ASTM D 92-05a
Titik tuang	°C	3	-30	ASTM D 97-09
Kadar air	%	0,63	0,03	SNI 06-1564-1995

Sumber :Wahyuni (2015)

### 2.3. Etanol

Etanol sering disebut juga dengan etil alkohol. Rumus kimia etanol yaitu  $C_2H_5OH$ , bentuknya cairan yang transparan, mudah terbakar, tidak berwarna, mudah menguap, dapat bercampur dengan air, eter, kloroform (Bender, 1982). Etanol termasuk kedalam kelompok hidroksil yang memberikan polaritas pada molekul dan mengakibatkan meningkatnya ikatan hidrogen intermolekuler. Massa jenis etanol yaitu 0,7893 g/mL, titik didih etanol pada tekanan atmosfer yaitu 78,32°C, indeks bias dan viskositas pada temperatur 20°C yaitu 1,36 dan 1,17 cP (Kirk and Othmer, 1965). Etanol dapat digunakan pada berbagai jenis produk misalnya sebagai campuran bahan bakar, produk minuman, penambah rasa, industri fermentasi, dan bahan-bahan kimia. Etanol dapat digunakan sebagai salah satu sumber energi alternatif yang dapat dijadikan sebagai energi alternatif dari bahan bakar nabati (BBN). Kelebihan etanol dibandingkan bahan bakar premium

yaitu sifat etanol yang dapat diperbaharui, menghasilkan gas buangan yang ramah lingkungan sebab rendahnya gas CO<sub>2</sub> yang dihasilkan (Jeon, 2007).

Etanol dapat dijadikan sebagai bahan bakar, namun etanol tersebut harus memiliki tingkat kemurnian yang tinggi atau rendahnya kandungan air didalamnya. Etanol murni dapat digunakan sebagai cairan pencampur bensin. Angka oktan etanol cukup tinggi sehingga dapat digunakan untuk menaikkan angka oktan. Penggunaan etanol sebagai bahan bakar tidak dapat langsung digunakan sebagai bahan bakar kendaraan bermotor, namun etanol harus ditambahkan dengan bensin. Misalnya sebanyak 10% etanol dari 1 L bensin dapat digunakan sebagai bahan bakar atau sering disebut E10. Namun, dalam penggunaan bahan bakar ini harus berhati-hati karena etanol harus terbebas dari air sebab adanya air dapat merusak atau menyebabkan korosi pada mesin. Spesifikasi etanol dengan kemurnian mencapai 95% disajikan pada Tabel 3.

Tabel 3. Spesifikasi produk etanol dengan kemurnian mencapai 95%

Parameter	Satuan	Nilai batas <sup>*)</sup>
Konsentrasi rata-rata pada 16°C ( <i>proof</i> )	-	Min. 192,4 (min 96,2% vol)
Spesifikasi gravitasi 16°C	-	0,7870-0,7950
Konsentrasi alkohol derajat tinggi	ppm, v/v	<10
Konsentrasi metanol	Ppm, v/v	<40
Residu tidak menguap	Mg/100mL	Max 2,5
Derajat keasaman sebagai asam asetat	Ppm	6-12
Uji penampakan	-	Bersih, bebas dari padatan dan kontaminan
Warna	Pt-Co	Max 10
Waktu permanganat	Menit	Min 4,0
Asetaldehid	Ppm, v/v	<10

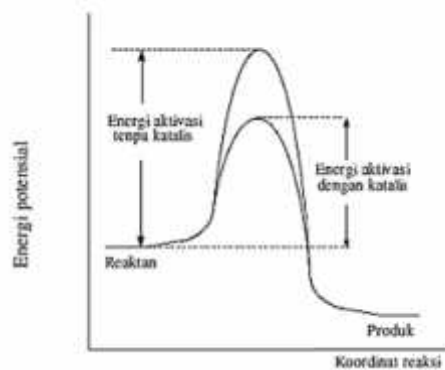
Sumber : William (2000)

Keterangan: <sup>\*)</sup> Spesifikasi produk pada *Pekin Plant Fuel-Grade Ethanol*

Jenis etanol yang biasa digunakan sebagai bahan bakar alternatif yaitu jenis etanol anhidrous(absolut). Gasohol atau campuran 10-20% volume etanol absolut dengan bensin telah digunakan di pemerintahan negara Brasilia (Kosaric *at al.*, 1993). Gasohol dengan kadar 10% yang biasa digunakan sering disebut E10.

#### **2.4. Katalisator**

Katalisator merupakan suatu zat yang digunakan untuk mempercepat suatu reaksi kimia pada suhu yang telah ditentukan hingga mencapai keseimbangan kimianya. Peran katalis dalam suatu reaksi bukan sebagai pereaksi atau produk. Katalis digunakan dalam proses reaksi yang mampu dihasilkan kembali diakhir reaksi tanpa menyatu dengan senyawa produk reaksi. Katalis digunakan untuk menurunkan energi aktivasi ( $E_a$ ) yang mampu menjadikan pereaksi lebih mudah mencapai kompleks yang aktif untuk menghasilkan *intermediate* reaktif yang berinteraksi membentuk suatu produk. Energi aktivasi ( $E_a$ ) yaitu energi yang digunakan untuk menghasilkan produk pada tingkat energi yang minimum (Atkins, 1997). Katalis yang ditambahkan dalam suatu reaksi mampu menurunkan energi aktivasi, sehingga reaksi dapat berjalan dengan cepat seperti yang ditunjukkan pada diagram reaksi tanpa dan dengan katalis yang disajikan pada Gambar 3.



Gambar 3. Diagram reaksi tanpa atau dengan katalis  
Sumber : Utomo Dan Laksono (2007)

Katalis terbagi menjadi 2 bentuk yaitu katalis homogen dan katalis heterogen. Katalis homogen merupakan katalis yang berada pada fase yang sama (*liquid*) dengan reaktan. Sedangkan katalis heterogen yaitu katalis yang berada pada fase yang tidak sama dengan reaktannya (Helwani, 2009). Reaksi katalisis heterogen biasanya menggunakan katalis padatan dimana interaksi terjadi di permukaan padatan/ gas atau cairan/ padatan. Permukaan pori katalis merupakan pusat aktivitas katalis. Jenis katalis heterogen yang biasa digunakan dalam reaksi eterifikasi seperti resin penukar ion (Amberlyst 15, Amberlyst 36 Dry, Amberlyst 36 wet, Dowex G-25), silika, dan zeolit. Keuntungan katalis heterogen yaitu memiliki aktivitas yang tinggi, kondisi reaksi yang ringan, biaya katalis rendah, tidak korosif, ramah lingkungan, menghasilkan sedikit masalah pembuangan, dan mudah dipisahkan dari larutan produksisehingga dapat digunakan kembali (Bangun, 2008).

Katalis homogen digunakan dalam reaksi eterifikasi asam sulfonat p-toluen yang merupakan katalis asam. Kelemahan katalis homogen yaitu bersifat korosif, berbahaya karena mampu merusak kulit, mata, pemisahan dengan produk sulit



untuk dilakukan sehingga terbangun saat pencucian, mencemari lingkungan, tidak dapat digunakan kembali (Widyastuti, 2007). Keuntungan katalis homogen yaitu tidak dibutuhkan suhu dan tekanan yang tinggi dalam reaksi. Menurut Handoko (2003) parameter yang harus diperhatikan mengenai kualitas katalis seperti aktivitas, selektivitas, kestabilan, rendemen katalis/ *yield*, dan kemudahan diregenerasi.

Katalis Amberjet 1600H merupakan resin penukar ion yang berukuran seragam untuk partikelnya, berbentuk gel, resin pertukaran kation asam kuat dengan kombinasi kapasitas yang tinggi. Amberjet 1600H mempunyai stabilitas fisik yang baik dan stabilitas oksidatif dari resin kation yang tersedia secara komersial, baik gel maupun berpori. Karakteristik Amberjet 1600H dapat dilihat pada Tabel 4.

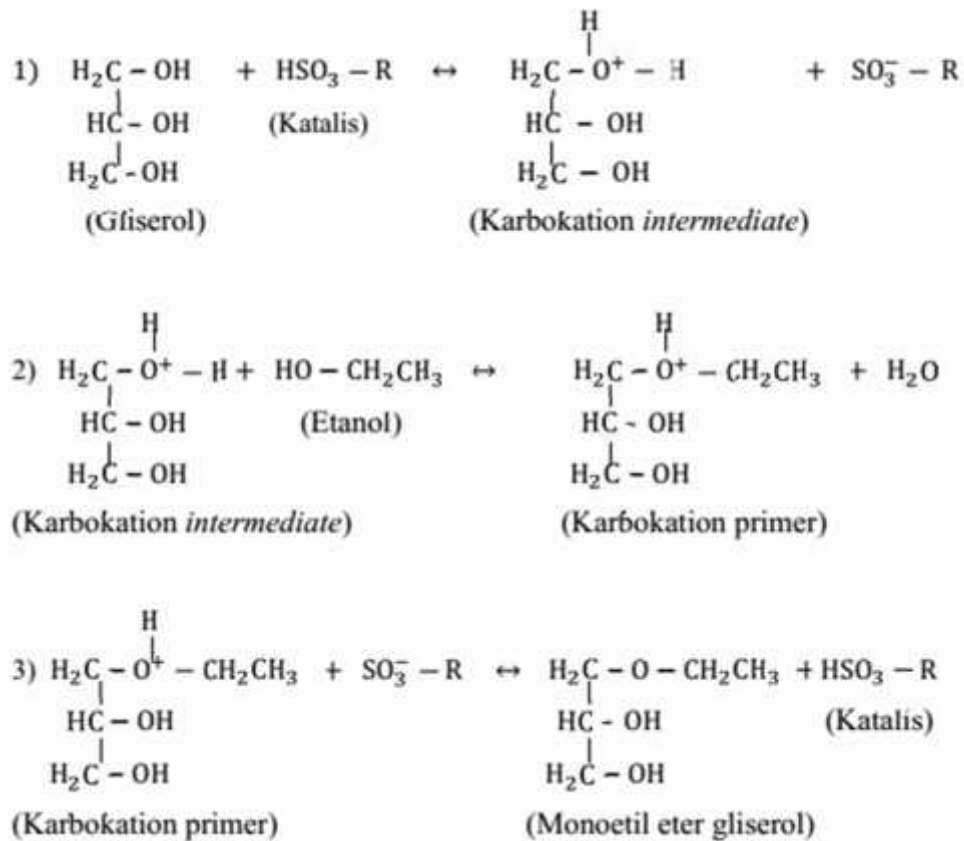
Tabel 4. Karakteristik katalis amberjet 1600H

Karakteristik	Keterangan
Bentuk fisik	Amber gelap manik bulat transparan
Grup fungsional	Asam sulfonat
Ion yang bereaksi	H <sup>+</sup>
Konversi ke bentuk H <sup>+</sup>	99% minimum
Berat jenis	1,28 ( bentuk H <sup>+</sup> )
Ukuran partikel	
• Butiran halus	1,2 mm; 0,5% max
• Butiran kasar	0,60-0,70; 0,5% max
Tingkat (100% basis)	120-320 g/L (7,5-20 lbs/ft <sup>3</sup> )
Waktu kontak minimum	30 menit
Total kapasitas tukar	2,40 eq/L ( bentuk H <sup>+</sup> )
Temperatur maksimum	135°C/ 275°F

Sumber : Rohm and Hass (2008)

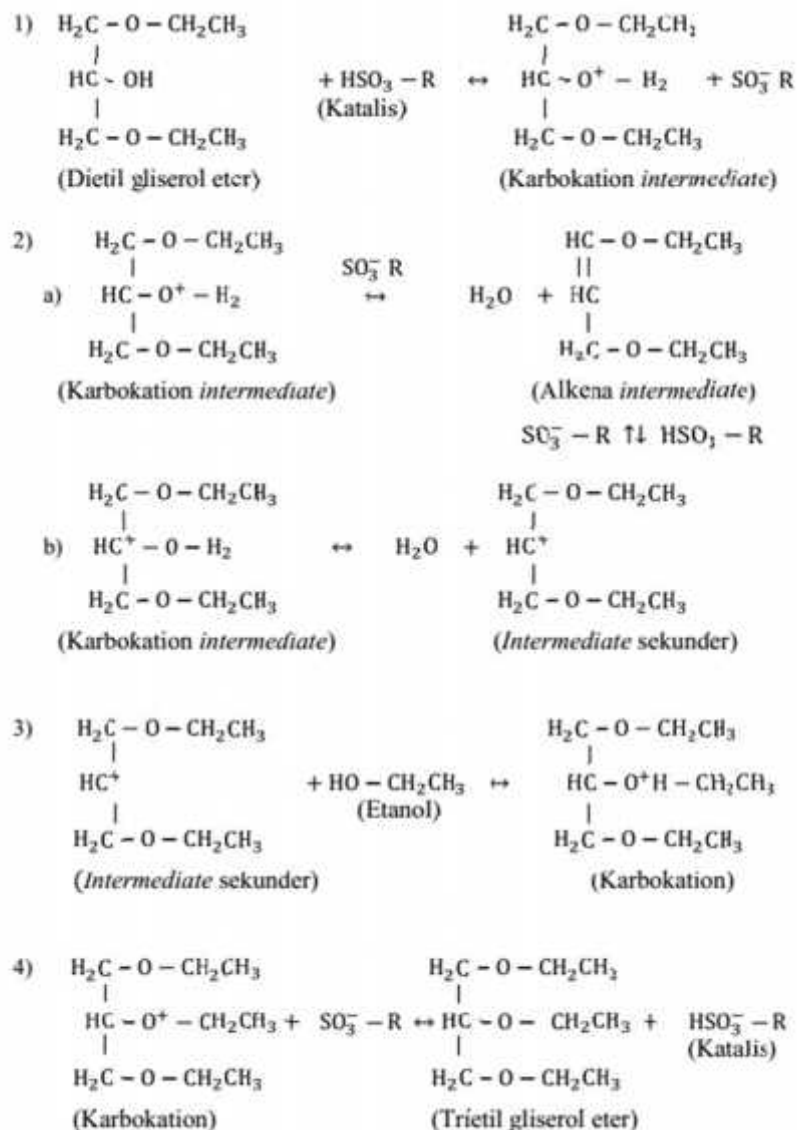
## 2.5. Eterifikasi

Eter merupakan suatu senyawa organik yang memiliki gugus  $R-O-R'$ , dengan R dapat berupa alkil. Eter tidak membentuk ikatan hidrogen terhadap sesamanya karena eter tidak mempunyai atom H yang terikat oksigen. Eter dapat dibuat secara industri oleh katalis asam dengan cara dehidrasi alkohol. Mekanisme reaksi eterifikasi gliserol pada atom karbon nomor 1 atau nomor 3 molekul gliserol menjadi mono gliserol eter (MEGE) disajikan pada Gambar 4. Menurut Marc (2002), langkah pertama gugus hidroksil menerima proton dari katalis asam menjadi karbokation *intermediate*. Kemudian, air dan karbokation primer dihasilkan akibat adanya pemotongan ikatan oksigen karbon pada etanol. Selanjutnya tahap akhir, monoetil gliserol eter dan katalis dihasilkan akibat adanya proses deprotonasi pada karbokation primer. Alkohol sekunder dan tersier mampu menghasilkan eter simetris dengan adanya perlakuan asam kuat encer dalam pelarut alkohol apabila bereaksi dengan alkohol primer (Marc, 2002). Secara umum reaksi dari 1- dan 3- gugus hidroksil pada gliserol terjadi relatif pada posisi membentuk dietil gliserol eter (DEGE). Mekanisme reaksi eterifikasi gliserol pada atom karbon nomor 2 molekul gliserol menjadi trietil gliserol eter (TEGE) disajikan pada Gambar 5. Tahap awal gugus hidroksil gliserol pada nomor atom 2 menjadi karbokation setelah menerima proton dari katalis asam. Alkohol sekunder mudah melepas  $H_2O$  setelah protonasi untuk membentuk alkena *intermediate* yang diikuti dengan pembentukan *intermediate* sekunder yang stabil. Selanjutnya, *intermediate* sekunder bereaksi dengan etanol menghasilkan karbokation yang mengalami deprotonasi untuk menghasilkan TEGE dan katalis (Marc, 2002).



Gambar 4. Mekanisme reaksi eterifikasi gliserol pada atom karbon nomor 1 atau nomor 3 molekul gliserol (alkohol primer). Sumber : Marc (2002); McMurry (1996).

DEGE dan TEGE dapat digunakan sebagai bahan zat aditif biosolar karena pencampurannya baik dalam biosolar. Kelemahan MEGE yaitu memiliki kelarutan yang rendah pada biosolar. Menurut Pariente *et al.* (2009), penggunaan DEGE dan TEGE baik untuk langsung digunakan sebagai zat aditif biosolar, namun tidak untuk MEGE karena bersifat larut air (polar).



Gambar 5. Mekanisme reaksi eterifikasi gliserol pada atom karbon nomor 2 molekul gliserol (alkohol sekunder). Sumber : Marc (2002); McMurry (1996)

## 2.6. Faktor-Faktor yang Mempengaruhi Laju Etrifikasi

Reaksi eterifikasi antara gliserol dan etanol dipengaruhi oleh beberapa faktor antara lain konsentrasi katalis, nisbah mol, suhu reaksi, dan lama reaksi. Katalis meningkatkan laju reaksi dengan cara mempengaruhi energi pengaktifan suatu reaksi kimia. Keberadaan katalis akan menurunkan energi pengaktifan,

sehingga reaksi dapat berjalan dengan cepat (Utomo dan Laksono, 2007). Oleh karena itu, konsentrasi katalis dapat mempengaruhi tingkat efektivitas konversi gliserol, semakin tinggi konsentrasi katalis dapat mengurangi tingkat efektivitasnya karena konversi gliserol sudah mencapai maksimal, sedangkan semakin rendah konsentrasi katalis maka hasil konversi gliserol menurun (Klepacova *et al.*, 2003).

Rasio mol etanol dan gliserol merupakan salah satu faktor yang sangat penting, karena eterifikasi merupakan reaksi setimbang, maka dibutuhkan etanol yang berlebih agar kesetimbangan mengarah pada pembentukan etil gliserol eter. Penggunaan etanol yang tinggi berfungsi untuk meminimalisir terbentuknya *by product* dari gliserol (Melero *et al.*, 2010). Namun, reaksi eterifikasi merupakan reaksi reversibel, maka penggunaan etanol yang berlebih dapat menurunkan produk yang dihasilkan akibat produk berubah kembali menjadi reaktan (Dharsono, 2010). Selain konsentrasi katalis dan nisbah mol, suhu reaksi juga berpengaruh terhadap reaksi eterifikasi gliserol dan etanol. Kenaikan suhu reaksi dapat meningkatkan kecepatan suatu reaksi. Peningkatan suhu reaksi dapat meningkatkan energi yang dapat digunakan untuk sampai pada titik aktivasi. Jika suhu reaksi yang digunakan rendah maka konversi gliserol yang dihasilkan juga rendah, sedangkan jika terlalu tinggi maka tidak efektif karena konversi gliserol sudah mencapai maksimal (Klepacova *et al.*, 2003). Faktor lain yang mempengaruhi reaksi eterifikasi yaitu waktu reaksi. Suatu reaksi dengan menggunakan waktu yang semakin lama dapat meningkatkan konversi gliserol yang dihasilkan sampai mencapai titik setimbang sehingga waktu reaksi perlu diperhatikan karena eterifikasi bersifat reversibel (Wulandari dan Septiana, 2010).

### III. METODE PENELITIAN

#### 3.1. Tempat dan Waktu Penelitian

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

#### 3.2. Bahan dan Alat

Bahan yang digunakan pada penelitian ini antara lain gliserol kasar (*crude glycerol*) yang diperoleh dari PT. LDC Indonesia, etanol murni untuk analisis, katalis Amberjet 1600H, Acetonitril, aquades, 3- etoksi-1,2-propanediol (MEGE), 1,3-dietoksi-2-propanol (DEGE), dan 3- etoksi propionaldehid dietil asetal (TEGE), gas nitrogen, gas hidrogen, dan gas helium.

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah reaktor mini berupa tabung silinder yang terbuat dari *stainless steel* dilengkapi dengan termometer dan *pressure gauge* (berserta alat penunjang pengatur voltase pada heater dan kunci pas), oven, neraca analitik, desikator, gelas piala, *Erlenmeyer*, penyedot vakum, *syringe filter*, pipet ukur, gelas ukur, *magnetic stirrer* (panjang 3 cm), *hotplate*, botol kaca transparan, *syringe filter* (diameter 13mm), kertas saring Whatman

(diameter 125 mm), pinset, mikropipet, pipet tetes, kertas saring, corong, *syringe injector*, botol vial gelap dan transparan 5ml, dan Kromatografi Gas (GC) Shimadzu C118049 2010 yang dilengkapi dengan kolom polar RTX-Wax.

### 3.3. Metode Penelitian

Penelitian ini disusun dalam rancangan percobaan RSM (*Response Surface Method*) untuk menentukan nilai optimum dari waktu reaksi, nisbah mol, dan suhu reaksi eterifikasi gliserol dan etanol untuk menghasilkan konversi gliserol, selektivitas, dan rendemen eter terbanyak. Penelitian ini dilakukan dengan mereaksikan gliserol dan etanol dengan perlakuan waktu reaksi 3 jam, 4 jam, dan 5 jam, rasio mol dari gliserol dan etanol (4,64; 6; 8; 10; dan 11,36), dan suhu reaksi (159,8°C; 170°C, 185 °C, 200°C dan 210,2 °C). Faktor, kode, dan taraf kode perlakuan dapat dilihat pada Tabel 5. Desain percobaannya adalah  $2^k$  faktorial dengan jumlah 3 variabel bebas ( $k = 3$ ) yang dicobakan yaitu, nisbah mol etanol (N), suhu reaksi (S), dan waktu reaksi (W) serta variabel respon berupa konversi gliserol, selektivitas, dan rendemen eter tertinggi, Satuan percobaan  $2^k$  faktorial =  $2^3 = 8$  unit percobaan faktorial, ditambah dengan  $2k$  pengaruh kuadrat berarti 6 ulangan, dan untuk menambah ketelitian terhadap respon ditambah dengan 6 percobaan center poin sebagai titik pusat, jadi diperoleh jumlah total penelitian (N) adalah 20 percobaan (Singh dan Pradeep, 2007). Level- level pada masing-masing variabel bebas dikodekan dengan angka yaitu -1 untuk level rendah dan 1 untuk level tinggi. Desain rancangan komposit terpusat (*Central Composit Design*) pada percobaan yang menggunakan tiga variabel bebas nilai rotabilitasnya ( ) adalah  $(2^3)^{1/4} = 1,682$ . Oleh karena itu,  $\pm 1,682$  termasuk nilai yang digunakan

untuk pengodean (Nuryanti dan Djati, 2008). Rancangan percobaan pada penelitian ini menggunakan desain percobaan  $2^3$  yang dapat dilihat pada Tabel 6.

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

Tabel 5. Faktor, kode, dan taraf kode 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	159,77	170	185	200	210,23
3	Waktu reaksi (jam)	W	2,32	3	4	5	5,68

Keterangan:

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

k = jumlah faktor atau variabel bebas

Tabel 6. Desain percobaan  $2^3$  faktorial dengan 3 variabel bebas

Run	Taraf kode			Taraf tak berkode			
	N	S	W	Nisbah etanol terhadap gliserol	Suhu reaksi (°C)	Waktu reaksi (jam)	Sampel
1	-1	-1	-1	6	170	3	N2S2W2
2	1	-1	-1	10	170	3	N4S2W2
3	-1	1	-1	6	200	3	N2S4W2
4	1	1	-1	10	200	3	N4S4W2
5	-1	-1	1	6	170	5	N2S2W4
6	1	-1	1	10	170	5	N4S2W4
7	-1	1	1	6	200	5	N2S4W4



Run	Taraf kode			Taraf tak berkode			
	N	S	W	Nisbah etanol terhadap gliserol	Suhu reaksi (°C)	Waktu reaksi (jam)	Sampel
8	1	1	1	10	200	5	N4S4W4
9	-1,682	0	0	4,64	185	4	N1S3W3
10	1,682	0	0	11,36	185	4	N5S3W3
11	0	-1,682	0	8	159,77	4	N3S1W3
12	0	1,682	0	8	210,23	4	N3S5W3
13	0	0	-1,682	8	185	2,32	N3S3W1
14	0	0	1,682	8	185	5,68	N3S3W5
15	0	0	0	8	185	4	N3S3W3
16	0	0	0	8	185	4	N3S3W3
17	0	0	0	8	185	4	N3S3W3
18	0	0	0	8	185	4	N3S3W3
19	0	0	0	8	185	4	N3S3W3
20	0	0	0	8	185	4	N3S3W3

Sumber : Iriawan dan Astuti (2006)

### 3.4. Pelaksanaan Penelitian

#### 3.4.1. Persiapan Bahan Baku Gliserol

Bahan baku yang digunakan adalah gliserol kasar dengan kemurnian 85% dikeringkan untuk mengurangi kadar air yang masih terkandung 15% didalamnya. Pengeringan gliserol dilakukan berdasarkan metode AOAC (2005), yaitu menggunakan perhitungan mengenai analisis kadar air. Pengeringan gliserol menggunakan gelas piala yang berukuran 1 L yang sebelumnya telah dicuci dan dikeringkan selama 15 menit dalam oven dan ditimbang. Gliserol sebanyak 500 ml dimasukkan kedalam gelas piala dan ditimbang, kemudian dimasukkan dalam oven dengan suhu mencapai 100-105°C selama 3 jam, kemudian didinginkan dalam desikator lalu ditimbang kembali. Selanjutnya dipanaskan kembali dalam

oven selama 30 menit lalu didinginkan dengan desikator dan ditimbang, perlakuan tersebut dilakukan hingga berat konstan

( selisih penimbangan berturut-turut kurang dari 0,2mg). Pengurangan berat adalah banyaknya air dalam **bahan**.

$$\% \text{ Air} = \frac{W_2 - W_3}{W_1} \times 100\%$$

Keterangan:

$W_1$  = Berat Sampel Basah

$W_2$  = Gelas Piala + Sampel Basah

$W_3$  = Gelas Piala + Sampel Kering

### 3.4.2. Persiapan Katalis

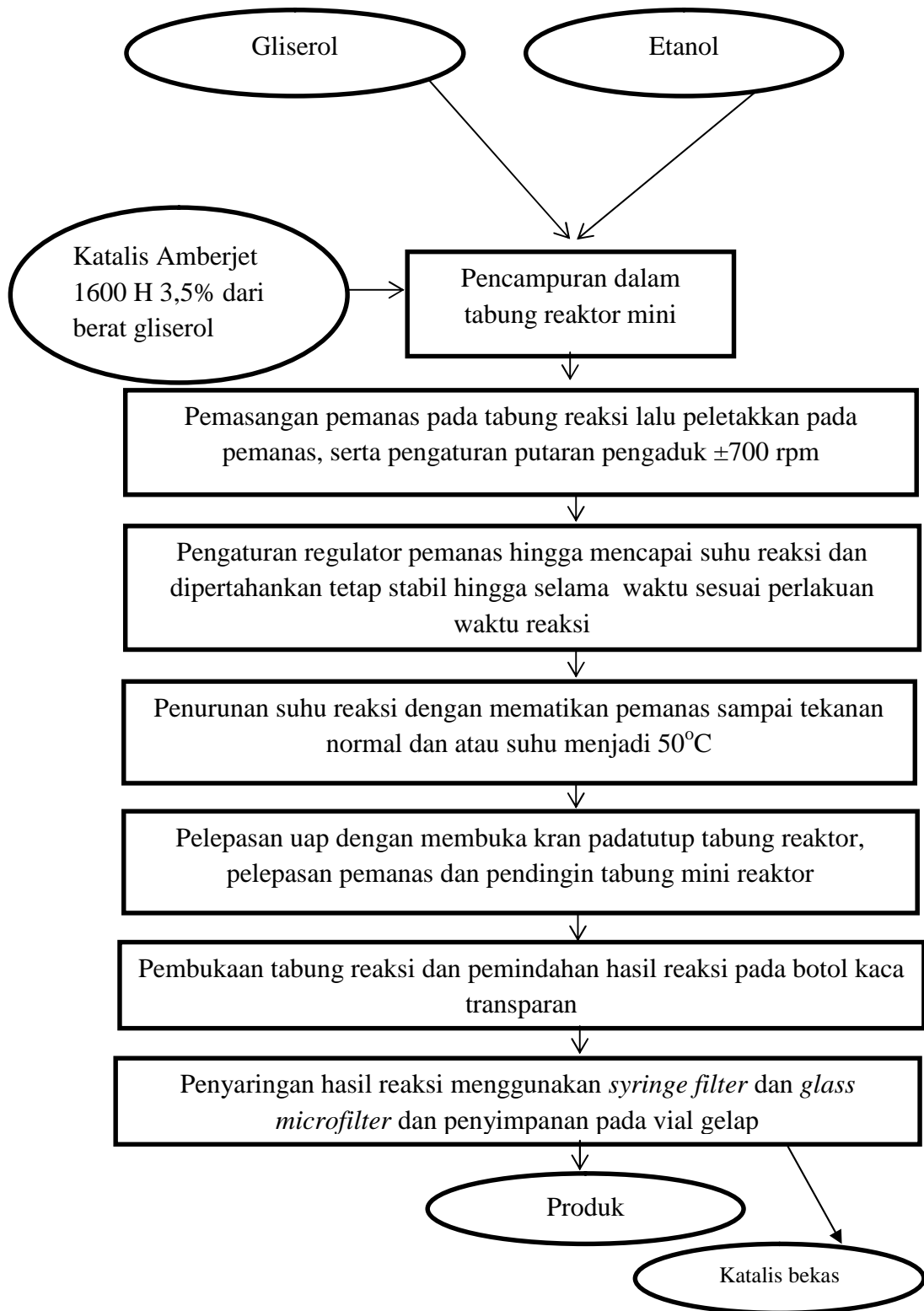
Katalis yang digunakan yaitu katalis Amberjet 1600H. Katalis Amberjet 1600H bentuknya berupa butiran yang didalamnya masih terkandung air sehingga katalis ini tidak dapat langsung digunakan saat penelitian. Oleh karena itu, katalis Amberjet 1600H perlu dikeringkan terlebih dahulu. Katalis Amberjet 1600H dikeringkan menggunakan oven pada suhu 105°C sampai kering selama 3 jam tanpa adanya proses pencucian sebelumnya.

### 3.4.3. Proses Eterifikasi

Proses eterifikasi dilakukan dengan mereaksikan gliserol dan etanol dengan bantuan katalis serta penentuan ratio mol gliserol dan etanol sesuai perlakuan. Campuran larutan gliserol dan etanol dimasukkan dalam tabung reaktor mini, dan ditambahkan katalis Amberjet 1600H serta *magnetic stirrer*. Rincian penggunaan

gliserol, etanol, dan katalis setiap perlakuan dapat dilihat pada Lampiran 1. Lalu, tutup rapat tabung reaktor yang akan digunakan tersebut, lalu dipasang *heater* dengan tegangan mencapai 40 bar pada badan tabung tersebut dan diletakkan di atas *hotplate*. *Hotplate dan heater* dinyalakan, mengatur putaran pada angka 7 dengan kecepatan putar  $\pm 700$  rpm, dan mengatur tegangan listrik pada *heater* untuk mencapai suhu pemanasan yang diinginkan sesuai perlakuan.

Perbandingan rasio mol antara gliserol dan etanol, suhu reaksi dan waktu reaksi yang menjadi perlakuan dapat dilihat pada Tabel 5. Setelah mencapai suhu yang diinginkan, suhu dipertahankan dengan mengatur pemanas. Reaksi berlangsung sesuai waktu dan suhu sesuai perlakuan. Kemudian *heater* dan *hotplate (stirer)* dimatikan, sampai tekanan menjadi nol dan /atau suhu menurun hingga  $50^{\circ}\text{C}$ , agar uap keluar kran yang berada pada tutup tabung dibuka. Dilakukan pendinginan tabung reaktor dengan melepaskan pemanas lalu dibuka dan hasil reaksi disaring menggunakan *vacuum filter* disimpan dalam botol kaca transparan. Diagram alir proses eterifikasi dengan menggunakan reaktor mini disajikan pada Gambar 6.



Gambar 6. Diagram alir proses etrifikasi dengan menggunakan reaktor mini

### **3.5. Pengamatan**

#### **3.5.1. Persiapan Sampel Analisis**

Hasil reaksi eterifikasi berupa filtrasi akan dianalisis dengan menggunakan kromatografi gas yang dilengkapi dengan kolom RTX-Wax Carbowax dan detektor FID. Sebelumnya hasil filtrasi dan standar diencerkan dengan menggunakan pengencer yaitu Acetonitril. Standar yang dianalisis menggunakan kromatografi gas berupa standar eter seperti monoetil gliserol eter (MEGE), dietil gliserol eter (DEGE), dan trietil gliserol eter (TEGE). Sampel pembanding dilakukan satu kali pengenceran, sedangkan untuk standar gliserol dan monoetil gliserol eter (MEGE) dilakukan pengenceran 5 kali. Hal ini dibutuhkan untuk membentuk kurva linear dan menentukan persamaan regresi yang digunakan untuk menginkubasi output gliserol pada sampel menjadi ppm. Pengenceran standar gliserol dengan masing-masing konsentrasi larutan yaitu 1.332 ppm, 1.104 ppm, 928 ppm, 756 pmm, dan 684 ppm. Pengenceran MEGE dengan konsentrasi 808 ppm; 484,8 ppm; 290,88 ppm, 174,528 ppm, dan 104,72 ppm

#### **3.1.1. Analisis Sampel pada GC**

Hasil percobaan akan dianalisis dengan menggunakan *Gas Chromatography* Shimadzu C118049 2010 yang dilengkapi dengan kolom polar RTX-Wax (panjang 30m, ketebalan film 0,25  $\mu\text{m}$ , dan diameter 0,25 mm) dan detektor *Flame Ionisation Detector* (FID). Sampel hasil percobaan lalu diinjeksikan dalam GC dimana program dimulai pada suhu kolom 60°C yang ditahan selama 5 menit. Kemudian, temperatur meningkat sebesar 10°C/menit hingga temperatur akhir

mencapai 220 °C dan dibiarkan selama 5 menit. Total running GC yaitu selama 38 menit. Tempat injeksi diatur pada suhu 250 °C, suhu detektor FID 250 °C, dan aliran helium diatur sebesar 1,4 ml/menit kemudian diinjeksikan larutan standar berupa standar nisbah mol reaktan dan standar eter (MEGE, DEGE, TEGE) dan sampel hasil reaksi yang telah diencerkan masing-masing sebanyak 1 µL dengan menggunakan *syringe* pada *injector port*, lalu dilakukan *running* pada GC. Data output analisis GC berupa kromatogram digunakan untuk mengolah data sebagai variabel respon. Variabel respon yang diuji pada reaksi eterifikasi gliserol dan etanol seperti selektivitas, rendemen, dan konversi gliserol yaitu sebagai berikut:

$$\text{Konversi (\%)} = \frac{\text{jumlah gliserol yang bereaksi (ppm)}}{\text{jumlah gliserol awal (ppm)}} \times 100\%$$

$$\text{Selektivitas (\%)} = \frac{\text{jumlah eter (MEGE, DEGE, atau TEGE) (ppm)}}{\text{jumlah gliserol yang bereaksi (ppm)}} \times 100\%$$

$$\text{Rendemen (\%)} = \text{konversi} \times \text{selektivitas} \times 100\%$$

(Klepacova *et al.*, 2005; Xiao *et al.*, 2011)

## V. SIMPULAN DAN SARAN

### 5.1. Simpulan

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

1. Penelitian ini hanya menghasilkan monoetil gliserol eter (MEGE), belum menghasilkan dietil gliserol eter (DEGE) dan trietil gliserol eter (TEGE).
2. Nisbah mol berpengaruh linear terhadap nilai konversi gliserol dan nilai selektivitas eter sedangkan suhu reaksi dan waktu reaksi tidak berpengaruh.
3. Nisbah mol dan suhu reaksi berpengaruh linear terhadap nilai rendemen eter sedangkan waktu reaksi tidak berpengaruh. Terdapat dua interaksi yang berpengaruh terhadap nilai rendemen eter yaitu interaksi antara nisbah mol dan waktu reaksi serta interaksi antara suhu reaksi dan waktu reaksi.
4. Kondisi optimasi eterifikasi dengan kombinasi perlakuan nisbah mol 5,11, suhu reaksi 210,23 °C, dan waktu reaksi 2,32 jam dapat menghasilkan konversi gliserol maksimum sebesar 16,06%, selektivitas maksimum sebesar 22,70%, dan rendemen eter maksimum sebesar 2,28%.

## 5.2. Saran

Berdasarkan hasil penelitian, disarankan pada penelitian selanjutnya dilakukan optimasi konversi gliserol menjadi DEGE dan TEGE, selektivitas, dan rendemen eter dengan penggunaan bahan penjerap air (sorbent) untuk membantu menghilangkan air dari setiap tahapan eterifikasi.



## DAFTAR PUSTAKA

- Asosiasi Produsen Biofuel Indonesia. 2018. *Data Produksi dan Distribusi Biodiesel*. <http://www.aprobi.or.id/data-produksi-dan-distribusi-biodiesel/>. Diakses pada tanggal 27 November 2018.
- Atkins, F.W. 1997. *Kimia Fisika 2*. Edisi Keempat. Erlangga. Jakarta. 510 hlm.
- Badan Standarisasi Nasional. 2006. *Standar Nasional Indonesia (SNI) Nomor 04-7182: 2006 tentang Biodiesel*. BSN. Jakarta.
- Bangun, N. 2008. Dimetil Ester Rantai Cabang Sebagai Energi Biodiesel Hasil Turunan Asam Oleat Minyak Kelapa Sawit. (Skripsi). Universitas Sumatera Utara. Medan. 108 pp.
- Behr, A. and 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.
- Bender, A.E. 1982. *Dictionary of Nutrition and Food Technology*. 6th Edition. Butterworths. London. 256 hlm.
- Dharsono, W dan Oktari, Y.S. 2010. Proses Pembuatan Biodiesel dari Dedak dan Metanol Dengan Esterifikasi In Situ. (Skripsi). Universitas Diponegoro. Semarang. 64 pp.
- Fakhry, M.N. dan Rahayu, S.S. 2016. Pengaruh Suhu pada Esterifikasi Amil Alkohol dengan Asam Asetat Menggunakan Asam Sulfat sebagai Katalisator. *Jurnal Rekayasa Proses*. 10(2): 64-69.
- Handoko, D. dan Setiawan, P. 2003. Aktivitas Katalis Cr/Zeolit dalam Reaksi Konversi Katalitik Fenol dan Metil Isobutil Keton. *Jurnal Ilmu Dasar*. 4(2) : 73-76.
- Haryanto, B. 2002. *Bahan Bakar Alternatif Biodiesel*. Fakultas Teknik. Jurusan Teknik Kimia. Universitas Sumatra Utara. USU Digital Library. Sumatra Utara. 78 pp.

- Havidh, Y. 2017. Eterifikasi Gliserol dan Etanol dengan Katalis Amberjet 1600H untuk Menghasilkan Zat Aditif Biosolar. (Skripsi). Universitas Lampung. Bandar Lampung. 99 pp.
- Helwani, Z., Othman, M.R., Aziz, N., Kim, J., and Fernando, W.J.N. 2009. Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol: A review. *Applied Catalysis A: General*. 363: 1–10.
- Henard, M.C. 2007. *Impacts on Oil Seed Industry Following Biofuel Boom*. USDA Foreign Agricultural Service: GAIN Report No. FR7009, 2/16/2007: 1-5.
- Iswahyudi. 2012. Pengaruh Waktu Reaksi dan Penambahan Katalis pada Pembuatan Gliserol Monooleat dari Gliserol dan Asam Oleat. *Jurnal Teknik Kimia*. 18(1): 55-59.
- Jeon, B.Y. 2007. Development of a Sereal Bioreactor System for Direct Etanol Production from Starch Using *Aspergillus niger* and *Saccharomyces cerevisiae*. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*. 12 : 566-73.
- Kirk. 1978. *Encyclopedia of Chemical Technology*. Interscience Publication. New York. 832 hlm.
- Kirk, R.E. and Othmer, D.F. 1965. *Encyclopedia of Chemical Technology*. Interscience Encyclopedia, Inc. New York.
- Kosaric, N., Duvnjak, Z., Farkas, A., Sahm, H., Bringer-Meyer, S., Goebel, O. and Mayer, D. 1993. "Ethanol" dalam Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Edisi ke-5. Vol. A9. Verlag-Chemie. Weinheim. Jerman.
- Klepacova, K., Mravec, D., and Bajus, M. 2005. Tert-Butylation of Glycerol Catalyzed by Ion-Exchange Resin. *Applied Catalysis A: General*. 294: 141-147.
- Lemos, C.O.T., Leticia, L.R., Marcos A.S.B., Lucio, C.F., and Carla E.H. 2018. Study of Glycerol Etherification with Ethanol in Fixed Bed Reactor Under High Pressure. *Fuel Processing Technology*. 178: 1-6.
- Lemos, C.O.T., Leticia, L.R., Marcos A.S.B., Lindoval D.F., Lucio, C.F., and Carla E.H. 2017. Optimization of Catalytic Glycerol Etherification with Ethanol in a Continuous Reactor. *Energy and Fuel*. 31 :5158-5164.
- Lotero, E., Liu, Y. , Dora, E., Lopez, Suwannakarn, K., Bruce, A. D., and Goodwin, Jr. J.G. 2005. Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis. *Journal of Chemical Engineering*. 44(14) : 5353-5363.

- Melero, J. A., Gemma, V., Marta, P., Gabriel, M., and Patricia, M. 2012. Etherification of Biodiesel-Derived Glycerol with Ethanol for Fuel Formulation Over Sulfonic Modified Catalysts. *Bioresource Technology*. 103: 142-151.
- Marc, L.G. 2002. *Organic Chemistry 4th Edition*. Oxford University Press. New York. 408-460 hlm.
- McMurry, J. 1996. *Organic Chemistry 4th Edition*. Brooks/Cole Publishing Co. Pacific Grove California. 632-715 pp.
- Mravec, D., Andrej, A., Adriana, F., Natalia, M., Eniko, V., Gyorgy, O., Szabolcs, H., Jozsef, V., and Alexander, K. 2017. Catalytic Etherification of Bioglycerol with Bioethanol Over H-Beta, H-Y and H-MOR Zeolites. *Fuel Processing Technology*. 159: 111-1117.
- Noureddini, H., and Medikonduru. 2000. Glycerolysis of Fats and Methyl Esters. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 4 (74): 445-450.
- Pachauri N, and He B. 2006. *Value-added utilization of crude glycerol from biodiesel production: a survey of current research activities. ASABE Annual International Meeting; Oregon Convension Center, 9-12 July 2006*. American Society of Agricultural and Biological Engineers. Portland.
- Pagliaro, M. and Michele, R. 2008. *The Future of Glycerol: New Uses of a Versatile Raw Material*. RSC Publishing. United Kingdom.
- Pariante S., Tanchoux, N., and Fajula, F. 2009. *Etherification of Glycerol with Ethanol Over Acid Catalysts*. *Green Chem*. 11: 1256-1261.
- Pinto, B.P. , Jessica, T.L. , Julia, A.C. , Nascimento, and Claudio, J.A.M. 2015. Ethers of Glycerol and Ethanol as Bioadditives for Biodisel. *Fuel*. 168 : 76-80.
- Poedjiadi, A. 2006. *Dasar-Dasar Biokimia*. Edisi Revisi. UI-Press. Jakarta. 159 hlm.
- Prakoso, T. 2003. *Potensi Biodiesel Indonesia. Laboratorium Termofluida dan Sistem Utilitas*. Departemen Teknik Kimia ITB. Bandung. 102 hlm.
- Rahmat, N., Abdullah, A.Z., and Mohamed, A.R. 2010. Recent progress on innovative and potential technologies for glycerol transformation into fuel additives: critical review. *Renew. Sus. Energ. Rev.* 14: 142-151.
- Rinaldi, A. 2012. *Optimalisasi Sintesis Monolaurin Melalui Reaksi Esterifikasi Gliserol dengan Asam Laurat*. (Skripsi). Universitas Tadulako. Palu. 98 pp.

- Ruhyat, N., dan Firdaus, A. 2006. *Analisis Pemilihan Bahan Baku Biodiesel di DKI Jakarta*. Universitas Mercu Buana Press. Jakarta. 132 hlm.
- Roze, M., Kampars, V., Teivena, K., Kampare, R., and Liepins, E. 2013. Catalytic Etherification of Glycerol with Alcohols. *Material Science and Applied Chemistry*. 28 : 67-72.
- Rohn and Hass. 2008. *Ion Exchange Resin – Product Data Sheet Amberjet™1600H*. Industrial Grade High Capacity Gel Cation Exchange Resin. Lenntech. Philadelphia. USA.  
<http://www.lenntech.com/Datasheets/Amberjet-1600-H-L.pdf>. Diakses pada 16 Oktober 2018.
- Syaputri, Y. 2012. Kromatografi Kolom. <Http://yolanisyaputri.blogspot.co.id/>. Diakses pada 29 Juli 2019.
- Usman T., Ariany L., Rahmalia W., dan Advant R. 2009. Esterifikasi Asam Lemak dari Limbah Kelapa Sawit (Sludge Oil) Menggunakan Katalis Tawas. *Indo.J.Chem.* 9(3): 474-478.
- 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.
- Veiga, P. M. , Alexandre C.L. G., Cláudia de O. V. , and Cristiane A. H. 2018. Etherification of different glycols with ethanol or 1-octanol catalyzed by acid zeolites. *Molecular Catalysis*. 458: 261-271.
- Widyastuti, L. 2007. Reaksi Metanolisis Minyak Biji Jarak Pagar Menjadi Metil Ester sebagai Bahan Bakar Pengganti Minyak Diesel dengan Menggunakan Katalis KOH. (Skripsi). Universitas Negeri Semarang. Semarang. 98 pp.
- Wiliam. 2000. *Pekin Plant Fuel-Grade Ethanol*. Williams Bio-Energy.  
<http://digilib.itb.ac.id/files/disk1/560/jbptitbpp-gdl-widayatnim-27998-3-2001ts-2.pdf>. Diakses pada 16 Oktober 2018.
- Wulandari D dan Septiana O. 2010. Proses Pembuatan Biodisel dari Dedak dan Metanol dengan Esterifikasi in Situ. (Skripsi). Universitas Dipenogoro. Semarang. 102 pp.
- Xiao, L., Mao, J., Zhou, J., Guo, X., and Zhang, S. 2011. Enhanced Performance of HY Zeolites by Acid Wash for Glycerol Etherification with Isobutene. *Applied Catalysis A : General*. 393 : 88-95.