

ESTERIFIKASI GLISEROL DAN ASAM LEMAK JENUH SAWIT DENGAN KATALIS MESA

ESTERIFICATION OF GLYCEROL AND SATURATED FATTY ACIDS OF PALM OIL WITH MESA AS CATALYST

Sri Wahyuni^{1)*}, Erliza Hambali^{1,2,3,)}, dan Bonar Tua Halomoan Marbun^{3,4,)}

¹⁾Program Studi Teknologi Pengolahan Sawit, Politeknik Kampar
Email : yuni.tip@gmail.com,

²⁾Departemen Teknologi Industri Pertanian, Fakultas Teknologi Pertanian, Institut Pertanian Bogor

³⁾Pusat Penelitian Surfaktan dan Bioenergi, Institut Pertanian Bogor

⁴⁾Program Studi Teknik Perminyakan, Institut Teknologi Bandung

Makalah: Diterima 13 April 2015; Diperbaiki 19 Maret 2016; Disetujui 30 Maret 2016

ABSTRACT

Glycerol esterification is one of methods that is widely used in the conversion of glycerol to produce more value-added products. The resulting products are environmentally friendly and renewable, so it could potentially be used by many industries. This study aimed to get the effects of various palm fatty acids and time period of glycerol esterification reaction on physico-chemical properties of the resulting glycerol ester. Experiments used glycerol 94%, stearic acid, palmitic acid, myristic acid, and catalyst MESA 0.5%. Esterification process was performed at a temperature of 180°C, with a stirring speed of 400 rpm for 90 minutes, 120 minutes and 150 minutes and supplied with nitrogen 100 cc/minutes. Physical and chemical properties of glycerol ester resulted were influenced by the type of glycerol esters of fatty acids and process period of esterification of glycerol ester produced. Yield, acid number, density, kinematic viscosity, flash point and pour point of glycerol ester of stearic, palmitic glycerol esters and glycerol esters of myristic showed significantly different values. While the period of variation esterification process only affected the values of the yield and acid number. Physical and chemical properties of the three glycerol esters were produced yields of 96.1% (stearic acid), 95.86% (palmitic acid), and 95.99% (myristic acid); acid number of 24.84 mg KOH/g sample (stearic acid), 21.46 mg KOH/g sample (palmitic acid), 20.89 mg KOH/g sample (myristic acid); density of 0.903 g/cm³ (stearic acid), 0.910 g/cm³ (palmitic acid), and 0.812 g/cm³ (myristic acid); kinematic viscosity (100°C) of 11.18 cSt (stearic acid), 11.30 cSt (palmitic acid), and 4.26 cSt (myristic acid); flash point of 207°C (stearic acid), 204°C (palmitic acid), and 173°C (myristic acid); and pour point of 55.5°C (stearic acid), 54°C (palmitic acid), and 57°C (myristic acid).

Keywords: glycerol, fatty acid, MESA, esterification, glycerol ester

ABSTRAK

Esterifikasigliserol merupakan salah satu metode yang banyak digunakan dalam konversi gliserol untuk menghasilkan produk turunannya. Produk yang dihasilkan bersifat ramah lingkungan dan terbarukan sehingga sangat berpotensi dimanfaatkan pada berbagai industri. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh jenis asam lemak jenuh sawit dan lama proses esterifikasi terhadap sifat fisiko-kimia gliserol ester yang dihasilkan. Percobaan menggunakan gliserol 94%, asam stearat, asam palmitat, asam miristat dan katalis MESA 0,5%. Proses esterifikasi dilakukan pada suhu 180°C, dengan kecepatan pengadukan 400 rpm selama 90 menit, 120 menit dan 150 menit dan dialiri gas nitrogen 100 cc/menit. Sifat fisiko-kimia gliserol ester dipengaruhi oleh jenis asam lemak dan lama proses esterifikasi gliserol ester yang dihasilkan. Parameter uji rendemen, bilangan asam, densitas, viskositas kinematik, titik nyala dan titik tuang dari gliserol ester stearat, gliserol ester palmitat dan gliserol ester miristat menunjukkan nilai yang berbeda nyata. Sedangkan variasi lama proses esterifikasi hanya berpengaruh pada nilai parameter uji rendemen dan bilangan asam. Sifat fisiko kimia ketiga gliserol ester yang dihasilkan adalah sebagai berikut rendemen mencapai 96,10% (asam stearat); 95,86% (asam palmitat); 95,99% (asam miristat), bilangan asam 22,7 mg KOH/g sampel (asam stearat); 21,46 mg KOH/g sampel (asam palmitat); 20,89 mg KOH/g sampel (asam miristat), densitas 0,903 g/cm³ (asam stearat); 0,910 g/cm³ (asam palmitat); 0,812 g/cm³ (asam miristat), viskositas kinematik (100°C) 11,18 cSt (asam stearat); 11,30 cSt (asam palmitat); 4,26 cSt (asam miristat), titik nyala 207°C (asam stearat); 204°C (asam palmitat); 173°C (asam miristat) dan titik tuang 55,5°C (asam stearat); 54°C (asam palmitat); 57°C (asam miristat).

Kata kunci: gliserol, asam lemak, MESA, esterifikasi, gliserol ester

PENDAHULUAN

Gliserol (C₃H₈O₃) merupakan senyawa golongan alkohol polihidrat dengan tiga buah gugus

hidroksil dalam satu molekul, bersifat polar dan kental (*viscous*). Gliserol dapat diperoleh melalui proses transesterifikasi pada industri biodiesel, proses saponifikasi pada industri sabun dan proses

hidrolisis pada industri asam lemak. Pada industri biodiesel akan dihasilkan gliserol sebanyak 12,5% dari kapasitas produksinya dengan tingkat kemurnian yang masih rendah karena mengandung komponen air dan bahan pengotor lainnya. Realisasi produksi industri biodiesel nasional telah mencapai 3,2 juta kL untuk tahun 2014 (KESDM, 2014), yang berarti dihasilkan pula gliserol kasar sekitar 400 ribu kL.

Konsumsi bioenergi dalam negeri terus meningkat karena didukung oleh adanya kebijakan mandatori biodiesel melalui Permen ESDM No. 20 Tahun 2014. Peraturan tersebut menetapkan kewajiban pemanfaatan minimal biodiesel sebagai campuran BBM secara bertahap sampai tahun 2025 sebesar 30% sehingga menjadi pemicu meningkatnya kegiatan produksi biodiesel yang tentunya juga sejalan dengan peningkatan produksi gliserol. Peningkatan kapasitas produksi industri biodiesel menyebabkan meningkatnya produksi gliserol kasar, sehingga harus diiringi dengan perluasan pasar dan peningkatan nilai tambah agar harga gliserol tidak jatuh.

Peningkatan nilai tambah gliserol hasil samping industri biodiesel ini harus dilakukan agar dapat memenuhi kebutuhan berbagai industri dan *stakeholder* terkait. Pemanfaatan gliserol masih terbatas pada industri farmasi, kosmetik, rokok, kertas, percetakan dan industri tekstil (National Biodiesel Board, 2010), sehingga perlu dilakukan berbagai penelitian sehubungan pengembangan pemanfaatan gliserol untuk menghasilkan produk turunan gliserol. Salah satu metode yang dapat digunakan adalah proses esterifikasi gliserol dengan asam lemak sawit menjadi gliserol ester. Gliserol ester adalah emulsifier yang banyak dibutuhkan oleh industri pangan dan industri kimia.

Beberapa penelitian sebelumnya yang menghasilkan gliserol ester adalah Hilyati *et al.* (2001) yang melakukan pembuatan gliserol mono stearat (GMS) yang berbahan baku asam stearat. Sintesis senyawa α -monolaurin dari asam laurat dan gliserol yang dilakukan Widiyarti dan Hanafi (2008). Dakka *et al.* (2010) mereaksikan gliserol dengan asam heptanoat dan menghasilkan *plasticizer*. Rachmawati (2011) mereaksikan asam maleat dari gondorukem dengan gliserol menjadi gliserol ester gondorukem maleat. Westfechtel *et al.* (2012) mereaksikan oligogliserol dengan asam oleat menghasilkan oligogliserol ester untuk *Water Based Mud*. Penelitian lainnya dilakukan oleh Utami (2013) dan Putri (2014) mereaksikan gliserol dengan asam oleat menghasilkan gliseril ester oleat.

Pengembangan produk-produk dari konversi gliserol ini bersifat ramah lingkungan dan terbarukan karena bukan merupakan turunan dari minyak bumi. Beberapa produk turunan gliserol yang telah dihasilkan melalui penelitian adalah gliserol triheptanoat, gliserol monostearat, lesitin, tri-tetra butil gliserol (TTBG), mono oleat gliserida,

tri acetil gliserol (TAG) / triasetin, *glyceril tri benzoic* (GTB) / tribenzoin dan gliserol ester gondorukem maleat (Prasetyo *et al.*, 2012).

Penelitian ini bertujuan mengetahui pengaruh tiga jenis asam lemak jenuh sawit (asam stearat, asam palmitat dan asam miristat) dan lama proses esterifikasi gliserol terhadap sifat fisiko-kimia gliserol ester yang dihasilkan. Pada penelitian ini yang digunakan adalah gliserol dengan kemurnian 94% dengan katalis MESA 0,5%.

BAHAN DAN METODE

Tempat dan Waktu

Penelitian ini dilaksanakan selama enam bulan dimulai pada bulan Juni sampai dengan Desember 2014 di laboratorium *Surfactant and Bioenergy Research Center* Lembaga Penelitian dan Pengabdian kepada Masyarakat Institut Pertanian Bogor (SBRC LPPM-IPB).

Alat dan Bahan

Bahan yang digunakan adalah gliserol hasil samping industri biodiesel dari SBRC (*Surfactant and Bioenergy Research Center*) IPB, asam stearat dan asam palmitat diperoleh dari PT Wilmar serta asam miristat dari PT Ecogreen Oleochemical, katalis MESA dari SBRC IPB, asam fosfat teknis 85% dan gas nitrogen. Bahan untuk analisis meliputi H_2SO_4 (E-Merck), larutan NaOH (E-Merck) dan $NaIO_4$, etilen glikol, alkohol netral 95%, larutan Wijs, larutan KI, indikator bromtimol biru dan indikator PP.

Peralatan yang digunakan terdiri atas alat-alat proses seperti reaktor pemurnian gliserol berkapasitas 20 L dan reaktor esterifikasi berupa labu leher tiga, *hot plate*, termometer, neraca analitik dan kondensor. Data analisis densitas digunakan *density meter* DMA 4500M Anton Paar, viskositas diukur dengan *viscometer* Brookfield DV-III ultra, viskositas kinematik diukur dengan *viscometer* Otswald, pH diukur dengan pH meter dan Pensky-Martens *closed cup tester*.

Tahapan Penelitian Pemurnian Gliserol

Tahap persiapan sampel mencakup pemurnian gliserol hasil samping industri biodiesel, dan analisis gliserol. Pemurnian gliserol dilakukan dengan menggunakan reaktor pemurnian yang meliputi proses *refining* dengan menggunakan asam fosfat teknis 85% sebanyak 5% (v/v) kemudian dilanjutkan dengan filter vakum dan distilasi vakum.

Analisis Sifat Fisiko-kimia Gliserol

Analisis sifat fisiko-kimia gliserol yang dilakukan mencakup analisis kadar abu (SNI 06-1564-1995), kadar gliserol (SNI 06-1564-1995), densitas dengan *density meter* DMA 4500M Anton Paar, viskositas dengan *viscometer* Brookfield DV-

III ultra, warna, pH dengan pH meter, bilangan asam (SNI 01-3555-1998), titik nyala (ASTM D 92 2005a), titik tuang (ASTM D 97 2009), dan kadar air (SNI 06-1564-1995).

Sintesis Gliserol Ester

Pada tahapan sintesis gliserol ester digunakan model Rancangan Acak Lengkap Faktorial 3x3 sehingga terdapat 9 interaksi perlakuan dengan dua kali ulangan. Pada tahap ini esterifikasi gliserol hasil pemurnian dilakukan dengan menggunakan asam stearat, asam palmitat, dan asam miristat, katalis MESA 0,5% pada suhu 180°C selama waktu 90 menit, 120 menit dan 150 menit dengan mengalirkan gas nitrogen 100 cc/menit. Rasio molar gliserol terhadap asam lemak sawit adalah 0,94:1 dan kecepatan putar pengadukan adalah 400 rpm. Pada proses esterifikasi, kondensor digunakan untuk menangkap air sehingga tidak merusak gliserol ester yang dihasilkan.

Analisis Sifat Fisiko-kimia Gliserol Ester

Analisis sifat fisiko-kimia gliserol ester yang dihasilkan mencakup bilangan asam (SNI 01-3555-1998), densitas dengan menggunakan *density meter* DMA 4500M Anton Paar, viskositas kinematik dengan menggunakan *viscometer* Otswald (ASTM D 445 2009), titik nyala (ASTM 92 2005a) dan titik tuang (ASTM D 97 2009).

HASIL DAN PEMBAHASAN

Sifat Fisiko-Kimia Sampel Gliserol

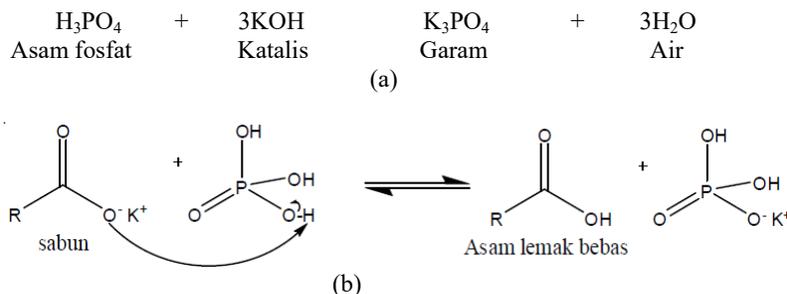
Gliserol ($C_3H_8O_3$) dengan nama kimia 1,2,3-propanatriol merupakan cairan kental yang memiliki rasa manis, tidak berwarna, tidak berbau, mudah larut air, meningkatkan viskositas larutan, mengikat air, dan menurunkan aktivitas air (a_w). Gliserol memiliki berat molekul sebesar 92 g/mol, densitas 1,261 g/mL, viskositas 1,5 Pa.s, titik leleh 17,8°C, dan titik nyala 290°C (Pagliaro dan Rossi, 2008).

Gliserol kasar hasil samping industri biodiesel memiliki kualitas rendah akibat adanya zat pengotor seperti sisa metanol, sisa katalis, sabun, biodiesel, air, dan bahan-bahan pengotor lainnya

yang berasal dari bahan baku, sehingga harus dimurnikan agar dapat dimanfaatkan pada beragam industri. Pemurnian gliserol kasar dilakukan dengan cara mereaksikan gliserol kasar dengan asam fosfat teknis sebanyak 5% (v/v). Asam fosfat digunakan karena sifatnya yang sangat higroskopis, sehingga sangat mudah berikatan dengan bahan yang bersifat polar. Penambahan asam fosfat ini bertujuan untuk mengikat sisa katalis KOH dan sabun kalium. Ion kalium dari basa dan sabun berikatan dengan ion fosfat sehingga membentuk garam. Reaksi antara asam fosfat dengan KOH akan membentuk garam berupa kalium fosfat (K_3PO_4), berwujud padat yang dapat digunakan sebagai pupuk sedangkan reaksi antara sabun kalium dengan asam fosfat akan membentuk asam lemak dan garam (Gambar 1). Garam yang terbentuk akan mengendap karena kelarutannya rendah dan dimurnikan melalui vakum filtrasi. Sisa metanol, air dan bahan pengotor lainnya yang masih terdapat pada gliserol 80% dipisahkan melalui vakum destilasi.

Proses ini berhasil meningkatkan kadar kemurnian gliserol dari 40-50% menjadi 94%. Peningkatan kadar gliserol yang dihasilkan dari proses pemurnian dapat dilihat dari perubahan sifat fisiko-kimia hasil analisis antara gliserol kasar sebelum pemurnian dengan gliserol setelah pemurnian. Tabel 1 berikut menyajikan perbedaan sifat fisiko-kimia gliserol kasar dengan gliserol hasil pemurnian yang menjadi sampel pada penelitian.

Kadar abu merupakan salah satu faktor penting untuk menilai kualitas gliserol. Adanya abu di dalam gliserol membuat kualitas gliserol menjadi turun. Kadar abu menggambarkan jumlah senyawa anorganik yang terdapat di dalam gliserol. Kadar abu gliserol kasar sebesar 14,18% yang berasal dari sabun, asam lemak, dan katalis KOH dari reaksi transesterifikasi. Hal ini disebabkan gliserol merupakan bahan organik yang terdiri atas atom C, H, dan O yang akan berubah menjadi gas CO_2 dan uap H_2O ketika diabukan. Oleh karena itu, salah satu tujuan pemurnian gliserol adalah menurunkan kadar abu gliserol. Kadar abu gliserol setelah proses pemurnian sebesar 2,75%, nilai tersebut lebih rendah dibandingkan gliserol sebelum proses pemurnian.



Gambar 1. Reaksi pembentukan (a) garam K_3PO_4 , (b) asam lemak bebas (Farobie, 2013)

Tabel 1. Sifat fisikokimia gliserol kasar dan gliserol hasil pemurnian

Parameter uji	Satuan	Gliserol kasar	Gliserol Hasil Pemurnian	Metode
Kadar abu	%	14,18	2,75	SNI 06-1564-1995
Kadar gliserol	%	45	94,45	SNI 06-1564-1995
Densitas (15 °C)	g/cm ³	1,0745 ± 0,0001	1,2858 ± 0,0001	
Viskositas	cP	405	460	
Warna		Coklat gelap	Kuning kecoklatan	
pH		9,32	6,07	
Bilangan asam	mg KOH/g sampel	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

Gliserol hasil samping biodiesel mempunyai kadar gliserol sebesar 45-50%. Setelah pemurnian gliserol, kadar gliserolnya berhasil ditingkatkan menjadi 94%. Hal ini menunjukkan bahwa senyawa pengotor pada gliserol kasar sudah berhasil dihilangkan melalui proses pemurnian dengan menggunakan asam fosfat, filtrasi vakum dan distilasi vakum. Nilai densitas dan viskositas gliserol semakin meningkat dengan dilakukannya proses pemurnian. Densitas gliserol kasar sebesar 1,0745 g/cm³, setelah pemurnian meningkat menjadi 1,2858 g/cm³. Setelah pemurnian gliserol menjadi lebih kental sehingga nilai viskositasnya meningkat menjadi 460 cP. Hal di atas terjadi karena zat-zat pengotor seperti air, asam lemak, sabun, sisa katalis, sisa asam fosfat dan sisa metanol sudah berhasil dihilangkan dari gliserol.

Gliserol yang telah dimurnikan mengalami perubahan warna dari coklat gelap menjadi kuning kecoklatan. Warna gliserol dipengaruhi oleh warna CPO (*Crude Palm Oil*) sebagai bahan baku biodiesel. CPO mengandung zat warna alami berupa α dan β -karoten, xantofil, klorofil, dan antosianin yang menyebabkan minyak berwarna kuning, kuning kecoklatan, kehijau-hijauan dan kemerah-merahan. Pigmen berwarna merah jingga atau kuning disebabkan oleh karotenoid yang bersifat larut dalam minyak. Warna gelap pada gliserol kasar merupakan hasil degradasi zat warna alami dan suhu pemanasan yang tinggi sehingga minyak mengalami reaksi oksidasi (Ketaren, 2008).

Sifat Fisiko-Kimia Gliserol Ester

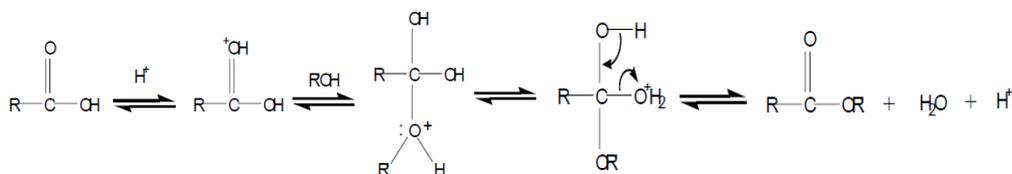
Gliserol ester merupakan senyawa turunan asam karboksilat yang dihasilkan dari proses esterifikasi gliserol dengan asam lemak. Dalam proses esterifikasi terjadi reaksi penggantian kedudukan hidrogen pada suatu asam lemak oleh grup alkohol untuk membentuk ester. Ester asam karboksilat mengandung gugus $-\text{CO}_2\text{R}'$ dan R, dapat berupa alkil maupun aril. Reaksi esterifikasi merupakan reaksi endotermal yang bersifat *reversible*. Fessenden dan Fessenden (1982) menyebutkan bahwa untuk memperoleh produk yang maksimum, kesetimbangan reaksi harus digeser ke arah reaksi pembentukan produk dengan beberapa cara, yakni pemasokan energi ke dalam reaksi,

pengumpanan reaktan dalam jumlah berlebih serta pengambilan produk reaksi secara kesinambungan selama reaksi.

Proses esterifikasi diawali dengan mencampurkan gliserol dan asam lemak dengan rasio mol 0,94:1 pada suatu reaktor, kemudian ditambahkan katalis MESA dengan konsentrasi 0,5%. Reaksi esterifikasi ketiga asam lemak sawit dengan gliserol tersebut bersifat bolak-balik karena dikatalisis oleh asam. Katalis asam menyebabkan asam karboksilat mengalami konyugasi (Widiyarti dan Hananfi, 2010). Proses esterifikasi dilakukan pada suhu 180°C dengan lama waktu reaksi (90, 120, dan 150 menit) dan kecepatan pengadukan sebesar 400 rpm. Gas nitrogen dialirkan secara berkesinambungan untuk menghindari terjadi reaksi oksidasi dan mendorong uap air yang terbentuk ke kondensor sehingga produk yang diperoleh dapat optimal dan proses esterifikasi tetap berjalan ke arah kanan untuk menghasilkan produk, sehingga rendemen senyawa monolaurin yang dihasilkan tinggi. Adapun mekanisme reaksi esterifikasi ketiga asam lemak sawit dengan gliserol yang dikatalisis oleh asam tampak pada Gambar 2.

Pada akhir reaksi esterifikasi, produk gliserol ester yang terbentuk terdiri dari dua lapisan, yaitu lapisan atas merupakan campuran gliserol ester dan lapisan bawah sisa gliserol yang tidak ikut bereaksi. Terbentuknya dua lapisan ini kemungkinan disebabkan karena gliserol yang diumpankan berlebih dan lama proses esterifikasi yang masih kurang sehingga pada akhir reaksi masih terdapat sisa gliserol yang belum bereaksi.

Produk gliserol ester yang dihasilkan dari ke tiga jenis asam lemak merupakan campuran antara gliserol monoester, diester, triester, sisa katalis, sisa gliserol, air, dan asam lemak bebas. Sifat fisiko-kimia gliserol ester yang dihasilkan dipengaruhi oleh konfigurasi struktural asam lemak seperti struktur molekul, panjang rantai, tingkat kejenuhan, dan cabang rantai. Secara umum, karakteristik ketiga gliserol ester yang dihasilkan berbeda tergantung dari jenis asam lemak yang digunakan sebagai reaktan, hal ini terlihat dari sifat fisiko-kimia gliserol ester yang dihasilkan.



Gambar 2. Mekanisme reaksi esterifikasi dengan menggunakan katalis asam (Widiyarti dan Hanafi, 2010)

Rendemen

Rendemen merujuk pada jumlah produk reaksi yang dihasilkan pada suatu reaksi kimia atau persentase produk yang dihasilkan dibanding dengan bahan baku yang terolah sehingga dapat menunjukkan efektivitas dari prosedur. Persentase rendemen produk gliserol ester yang dihasilkan disajikan pada Gambar 3.

Pada proses esterifikasi, rendemen tidak mungkin dapat mencapai 100% karena reaksi esterifikasi bersifat *reversible* sehingga konversi sempurna tidak mungkin tercapai. Uap air yang terbentuk merupakan salah satu faktor yang dapat mengurangi rendemen produk gliserol ester apabila tidak dipisahkan dari dalam reaktor karena dapat menghidrolisis gliserol ester menjadi gliserol dan asam karboksilat kembali.

Gambar 3 menunjukkan bahwa peningkatan rendemen berbanding lurus dengan jenis asam lemak yang digunakan dan lama proses esterifikasi berpengaruh secara signifikan ($\alpha = 0,05$) terhadap nilai rendemen. Penambahan lama proses esterifikasi akan meningkatkan nilai rendemen disebabkan karena waktu untuk berlangsungnya reaksi esterifikasi menjadi lebih lama sehingga konversi reaktan menjadi gliserol ester akan semakin tinggi. Rendemen tertinggi, yaitu 96,1%, diperoleh dari gliserol ester stearat pada waktu reaksi 150 menit, sedangkan nilai rendemen terendah, yaitu sebesar 95,99%, dan berbeda secara signifikan dihasilkan dari gliserol ester miristat. Namun secara umum hasilnya menunjukkan bahwa konversi gliserol ester dari ketiga jenis asam lemak reaktan cukup besar dari semua jenis asam lemak yang digunakan. Nilai rendemen yang diperoleh dari penelitian ini juga cukup tinggi, yaitu umumnya di atas 90%. Hal ini disebabkan adanya pengaruh kadar kemurnian gliserol yang digunakan. Semakin tinggi kemurnian gliserol maka semakin banyak terbentuk ikatan ester antara gliserol dengan asam lemak sehingga semakin meningkat pula nilai rendemen produk gliserol ester yang dihasilkan. Hal ini sejalan dengan hasil analisis ragam terhadap rendemen bahwa penggunaan jenis asam lemak yang berbeda dan peningkatan lama proses esterifikasi dari 90 menit hingga 150 menit menunjukkan peningkatan nilai rendemen secara signifikan pada $\alpha = 0,05$, akan tetapi tidak terdapat interaksi antara kedua faktor tersebut.

Bilangan Asam

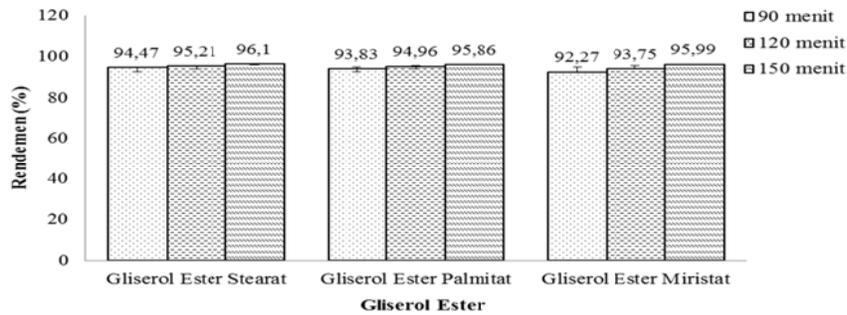
Analisis bilangan asam dilakukan untuk mengetahui sisa asam lemak bebas yang terkandung dalam produk. Sisa asam lemak tersebut mempunyai korelasi dengan kandungan gliserol ester yang terbentuk selama reaksi. Hasil percobaan terhadap bilangan asam tersaji pada Gambar 4.

Secara umum pada Gambar 4 memperlihatkan adanya penurunan bilangan asam. Semakin lama proses esterifikasi maka bilangan asam yang dihasilkan semakin rendah. Penurunan bilangan asam ini menunjukkan adanya konversi asam lemak menjadi ester sehingga semakin sedikit kandungan asam lemaknya. Hal ini disebabkan dengan semakin lama proses esterifikasi maka semakin banyak asam lemak yang terkonversi menjadi gliserol ester. Selain itu, semakin lama reaksi menyebabkan tumbukan antar molekul reaktan semakin sering terjadi sehingga konversi menjadi produk semakin besar. Peningkatan lama proses menunjukkan adanya perbedaan yang signifikan terhadap penurunan bilangan asam, semakin lama proses esterifikasi terlihat semakin kecil nilai bilangan asam gliserol ester. Rata-rata penurunan nilai bilangan asam dari ketiga gliserol ester tersebut $> 87\%$. Asam stearat sebagai reaktan memiliki nilai bilangan asam 198-203 mg KOH/g sampel yang turun menjadi 22,7-24,84 mg KOH/g sampel gliserol ester stearat, asam palmitat sebagai reaktan memiliki nilai bilangan asam 217-220 mg KOH/g sampel dan turun menjadi 21,46-24,21 mg KOH/g sampel gliserol ester palmitat dan asam miristat sebagai reaktan memiliki nilai bilangan asam 244-248 mg KOH/g sampel dan yang turun menjadi 20,89-24,1 mg KOH/g sampel gliserol ester miristat.

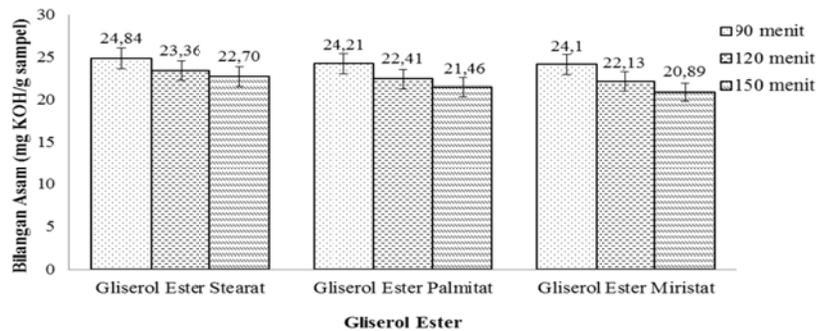
Berdasarkan hasil analisis ragam juga menunjukkan bahwa perbedaan yang signifikan terhadap bilangan asam gliserol ester dipengaruhi oleh jenis asam lemak dan lama proses, sedangkan interaksi antara kedua perlakuan tersebut tidak berpengaruh secara signifikan ($\alpha = 0,05$). Dapat disimpulkan dari perubahan bilangan asam pada gliserol ester yang dihasilkan, konversi tertinggi terjadi pada reaksi dengan kondisi lama proses esterifikasi 150 menit.

Densitas

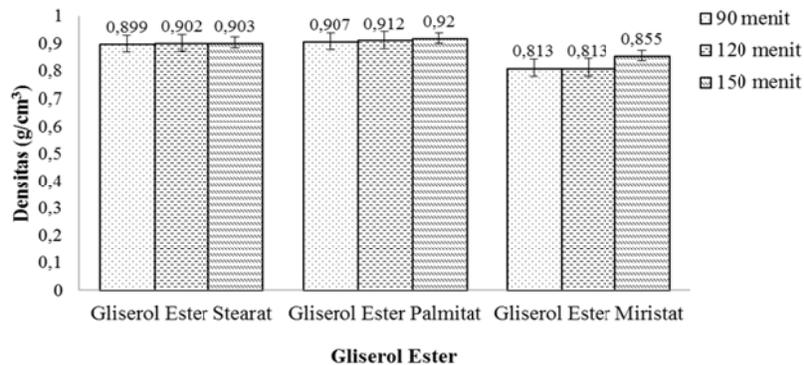
Pengujian densitas dilakukan untuk mengetahui berat jenis atau kerapatan antar molekul dalam gliserol ester yang dihasilkan. Hasil pengujian densitas gliserol ester disajikan pada Gambar 5.



Gambar 3. Pengaruh jenis asam lemak dan lama proses esterifikasi terhadap rendemen gliserol ester



Gambar 4. Pengaruh jenis asam lemak dan lama proses esterifikasi terhadap bilangan asam gliserol ester



Gambar 5. Pengaruh jenis asam lemak dan lama proses esterifikasi terhadap densitas gliserol ester

Pada Gambar 5 menunjukkan bahwa jenis asam lemak memberikan pengaruh signifikan terhadap nilai densitas, sedangkan lama proses esterifikasi tidak berpengaruh secara signifikan. Nilai densitas meningkat secara perlahan dengan perubahan nilai yang kecil. Densitas tertinggi diperoleh dari gliserol ester palmitat, yaitu $0,92\text{g/cm}^3$. Densitas gliserol ester terendah dihasilkan dari gliserol ester miristat, yaitu $0,813\text{g/cm}^3$. Phillips dan Mattamal (1978) menjelaskan bahwa nilai densitas ester dari asam lemak karboksilat dipengaruhi oleh bobot molekul. Menurut Ramirez *et al.* (2012), densitas akan berkurang dengan meningkatnya bobot molekul dan densitas meningkat seiring meningkatnya ketidakjenuhan asam lemak.

Berdasarkan hasil analisis ragam didapatkan bahwa jenis asam lemak berpengaruh secara signifikan terhadap densitas gliserol ester. Sedangkan lama proses esterifikasi dan interaksi antara kedua perlakuan tidak berpengaruh secara signifikan ($\alpha = 0,05$).

Viskositas kinematik

Pengujian viskositas kinematik digunakan untuk mengetahui besarnya hambatan gliserol ester untuk dialirkan. Semakin tinggi nilai viskositas kinematik, maka akan semakin sulit untuk mengalir sehingga hal tersebut dihindari pada penggunaan gliserol ester sebagai pelumas. Pengaruh jenis asam lemak dan lama proses esterifikasi terhadap viskositas kinematik gliserol ester dapat dilihat pada Gambar 6.



Gambar 6. Pengaruh jenis asam lemak dan lama proses esterifikasi terhadap viskositas kinematik gliserol ester

Gambar 6 menunjukkan bahwa penggunaan jenis asam lemak mempengaruhi nilai viskositas kinematik gliserol ester yang dihasilkan dan secara umum terlihat terjadi peningkatan viskositas kinematik seiring meningkatnya lama proses esterifikasi, namun tidak signifikan. Peningkatan viskositas kinematik dipengaruhi oleh fitur struktur seperti panjang rantai molekul. Jenis asam lemak yang memiliki panjang rantai terbesar memiliki nilai viskositas kinematik tertinggi dan nilainya akan semakin kecil seiring berkurangnya panjang rantai molekul. Viskositas kinematik gliserol ester dari yang terendah berturut-turut adalah sebagai berikut gliserol ester miristat (4,25-4,26 cSt), gliserol ester palmitat (10,18-11,3 cSt) dan gliserol ester stearat (10,63-10,48 cSt). Nilai viskositas kinematik dipengaruhi oleh panjang rantai karbon, derajat kejenuhan, posisi dan jumlah dari ikatan rangkap dari asam lemak ataupun alkohol yang digunakan dalam mensintesis ester. Semakin panjang rantai karbon maka semakin tinggi nilai viskositas kinematik, namun dengan keberadaan ikatan rangkap akan menurunkan nilai viskositas kinematiknya (Knothe, 2005; Knothe dan Steidley, 2011; Ramirez *et al.*, 2011). Pada hasil terlihat gliserol ester miristat memiliki nilai viskositas kinematik terendah karena memiliki panjang rantai yang paling pendek dibanding palmitat dan stearat. Gliserol ester oleat memiliki nilai viskositas yang rendah dibandingkan palmitat dan stearat meskipun merupakan ester berantai panjang karena adanya pengaruh ikatan rangkap (Wahyuni, 2015).

Hasil analisis ragam menunjukkan bahwa perbedaan yang signifikan terhadap viskositas kinematik gliserol ester hanya ditunjukkan dari pengaruh perlakuan jenis asam lemak yang digunakan. Adapun lama proses esterifikasi dan interaksi kedua perlakuan tidak memberikan pengaruh yang berarti pada perubahan nilai viskositas kinematik pada $\alpha = 0,05$.

Titik Nyala

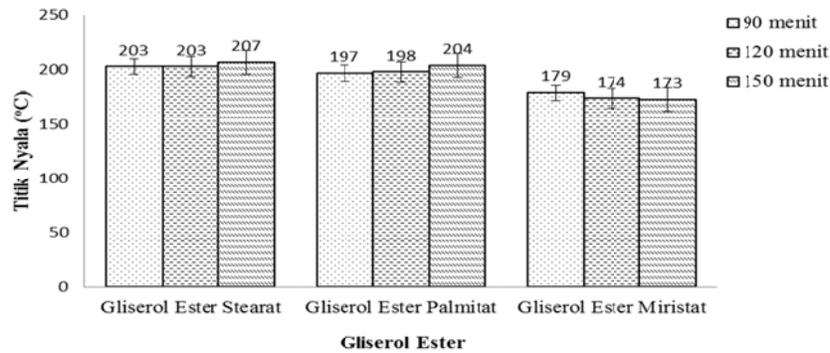
Titik nyala mengindikasikan tinggi rendahnya volatilitas dan menunjukkan temperatur terendah dimana bahan tersebut dapat terbakar

dengan sendirinya. Semakin rendah titik nyala suatu bahan maka semakin mudah bahan tersebut terbakar sehingga membutuhkan penanganan khusus dalam penyimpanan. Hasil pengujian titik nyala dapat dilihat pada Gambar 7.

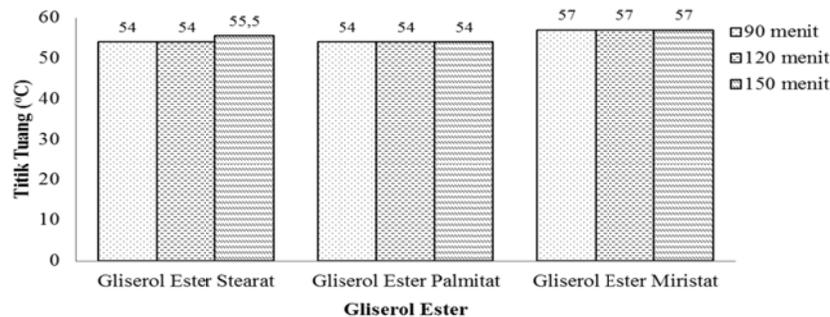
Secara umum, gliserol ester yang dihasilkan pada penelitian ini memiliki nilai titik nyala yang tinggi. Titik nyala yang lebih tinggi setelah esterifikasi menunjukkan bahwa telah terjadi penurunan kandungan fraksi ringan pada gliserol ester. Pada proses esterifikasi, komponen gliserol yang lebih mudah terbakar mengalami pelepasan proton dari gugus hidroksil sehingga menghasilkan senyawa kompleks teraktivasi. Pelepasan air dan protonasi kemudian menghasilkan gugus ester yang memiliki titik nyala lebih tinggi. Menurut Mittelbach dan Remschmidt (2004), titik nyala dipengaruhi oleh kandungan fraksi ringan (residu alkohol). Kandungan fraksi ringan yang semakin tinggi, maka semakin rendah temperatur yang dibutuhkan untuk ester bisa menyala. Semakin tinggi titik nyala suatu bahan, akan semakin baik dan semakin mudah dalam transportasi, penanganan, dan penyimpanan. Adapun titik nyala terendah dihasilkan dari gliserol ester miristat. Semakin rendah bobot molekul asam lemak bahan baku semakin rendah titik nyala yang dihasilkan. Hasil analisis ragam terhadap pengujian titik nyala menunjukkan bahwa jenis asam lemak berpengaruh secara signifikan terhadap titik nyala, sedangkan lama proses esterifikasi dan interaksi kedua perlakuan tidak berpengaruh secara signifikan pada $\alpha = 0,05$.

Titik Tuang

Titik tuang menunjukkan derajat temperatur terendah gliserol ester masih tetap mampu mengalir. Semakin rendah titik tuang suatu bahan, maka bahan tersebut mampu mengalir pada suhu yang semakin rendah. Adapun perbandingan titik tuang dari gliserol ester yang dihasilkan disajikan pada Gambar 8. Hasil pengujian titik tuang dari penelitian pendahuluan menunjukkan bahwa gliserol ester dari asam lemak jenuh memiliki titik tuang di atas 50°C, sedangkan gliserol ester dari asam lemak tak jenuh titik tuangnya 0°C.



Gambar 7. Pengaruh jenis asam lemak dan lama proses esterifikasi terhadap titik nyala gliserol ester



Gambar 8. Pengaruh jenis asam lemak dan lama proses esterifikasi terhadap titik tuang gliserol ester

Nilai titik tuang ketiga gliserol ester cenderung stabil dan tidak dipengaruhi oleh lama proses. Gliserol ester stearat dan palmitat memiliki nilai titik tuang yang hampir sama, yaitu 54°C sedangkan gliserol ester miristat memiliki titik tuang tertinggi yaitu 57°C. Ketiga gliserol ester yang dihasilkan berwujud padat pada suhu ruang. Panjang rantai dan ketidakjenuhan suatu molekul mempengaruhi nilai titik tuangnya. Rantai molekul yang semakin panjang akan meningkatkan nilai titik tuang, sedangkan adanya ikatan rangkap yang menandakan ketidakjenuhan akan menurunkan nilai titik tuang (Knothe, 2005; Soriano *et al.*, 2006; Ramos *et al.*, 2009; Knothe 2009; Edith *et al.*, 2012). Meskipun miristat memiliki berat molekul dan panjang rantai paling kecil dari stearat dan palmitat, namun nilai titik tuangnya terbesar. Hal ini diduga karena gugus alkil asam lemak miristat yang digunakan berantai lurus, sedangkan stearat dan palmitat memiliki rantai gugus alkil yang bercabang. Menurut Dunn (2009), rantai gugus alkil yang bercabang dapat mengurangi titik tuang dibandingkan gugus alkil yang berantai lurus.

Ester yang dihasilkan dari asam lemak tak jenuh memiliki nilai titik tuang yang rendah sehingga lebih baik dan mudah dalam aplikasinya. Namun demikian, ester dari asam lemak jenuh memiliki stabilitas oksidasi dan pelumasan yang lebih tinggi (Edith, 2012). Oleh karena itu, gliserol ester ini dapat digunakan sebagai bahan aditif peningkatan kualitas pengapian pada biodiesel. Hasil analisis ragam menunjukkan bahwa perbedaan

signifikan pada titik tuang gliserol ester dihasilkan dari pengaruh perlakuan jenis asam lemak, sedangkan lama proses esterifikasi dan interaksi kedua perlakuan tidak berpengaruh secara signifikan pada $\alpha = 0,05$.

KESIMPULAN DAN SARAN

Kesimpulan

Sifat fisiko-kimia gliserol ester yang dihasilkan dipengaruhi oleh jenis asam lemak reaktan dan lama proses esterifikasi. Parameter uji rendemen, bilangan asam, densitas, viskositas kinematik, titik nyala dan titik tuang dari gliserol ester stearat, gliserol ester palmitat dan gliserol ester miristat menunjukkan nilai yang berbeda nyata. Sedangkan variasi lama proses esterifikasi hanya berpengaruh pada nilai parameter uji rendemen dan bilangan asam.

Sifat fisiko kimia ketiga gliserol ester yang dihasilkan adalah sebagai berikut rendemen 96,10% (asam stearat); 95,86% (asam palmitat); 95,99% (asam miristat), bilangan asam 22,7 mg KOH/g sampel (asam stearat); 21,46 mg KOH/g sampel (asam palmitat); 20,89 mg KOH/g sampel (asam miristat), densitas 0,903 g/cm³ (asam stearat); 0,910 g/cm³ (asam palmitat); 0,812 g/cm³ (asam miristat), viskositas kinematik (100°C) 11,18 cSt (asam stearat); 11,30 cSt (asam palmitat); 4,26 cSt (asam miristat), titik nyala 207°C (asam stearat); 204°C (asam palmitat); 173°C (asam miristat) dan titik

tuang 55,5°C (asam stearat); 54°C (asam palmitat); 57°C (asam miristat).

Saran

Perlu dilakukan penelitian lebih lanjut untuk proses esterifikasi pada suhu di atas 180°C. Ini disebabkan pada suhu 180°C masih terdapat sisa reaktan gliserol. Selain itu perlu juga dilakukan penelitian lebih lanjut mengenai proses esterifikasi gliserol dengan kemurnian gliserol yang lebih tinggi dari 95% dengan reaktan asam stearat, asam palmitat dan asam miristat.

UCAPAN TERIMA KASIH

Terima kasih disampaikan kepada lembaga penelitian *Surfactant and Bioenergy Research Center* (SBRC) – LPPM IPB Kampus IPB Baranangsiang dan Departemen Teknologi Industri Pertanian Kampus IPB Dramaga atas dukungan *financial* dan teknis dalam penyelesaian penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- [ASTM] American Society for Testing and Material. 2002. *Standard Test Methods*. Washington (DC): American Society for Testing and Material.
- Dakka JM, Mozeleski EJ, dan Baugh LS. 2010. *Process for making triglyceride plasticizer from crude glycerol*. US Patent No. 2010110911.
- Dunn RO. 2009. Cold flow properties of soybean oil fatty acid monoalkyl ester admixtures. *J Energy Fuels*. 23(8):4082-4091.
- Edith O, Janius RB, dan Yunus R. 2012. Factors affecting the cold flow behaviour of biodiesel and methods for improvement – a review. *Pertanika J Sci Technol*. 20 (1): 1 – 14.
- Farobie O. 2009. Pemanfaatan gliserol hasil samping produksi biodiesel sebagai bahan penolong penghancur semen. [tesis]. Bogor (ID): Institut Pertanian Bogor.
- Fessenden RJ dan Fessenden JS. 1982. *Kimia Organik*. Jilid 2. Edisi Ketiga. Jakarta (ID): Erlangga.
- Hilyati, Wuryaningsih, dan Anah L. 2001. Pembuatan gliserol monostearat dari gliserol dan asam stearat minyak sawit. Di dalam: *Prosiding Seminar Nasional X Kimia dalam Industri dan Lingkungan*.
- [KESDM] Kementerian Energi dan Sumber Daya Mineral. 2014. Peraturan Menteri Energi dan Sumber Daya Mineral Nomor 25 Tahun 2014 dalam Perubahan atas Peraturan Menteri Energi dan Sumber Daya Mineral Nomor 32 Tahun 2008 Tentang Penyediaan, Pemanfaatan, dan Tata Niaga Bahan Bakar Nabati (*Biofuel*) Sebagai Bahan Bakar Lain. Jakarta.
- Ketaren S. 2008. *Pengantar Teknologi Minyak dan Lemak Pangan*. Cetakan Pertama. Jakarta (ID): UI Press.
- Knothe G. 2005. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. *Fuel Process Technol*. 86: 1059–1070.
- Knothe G. 2009. Improving biodiesel fuel properties by modifying fatty ester composition. *Energy Environ Sci*. 2(7): 759–766.
- Knothe G dan Steidley KR. 2011. Kinematic viscosity of fatty acid methyl esters: Prediction, calculated viscosity contribution of esters with unavailable data, and carbon–oxygen equivalentss. *Fuel*. 90 (11): 3217–3224.
- Knothe G dan Steidley KR. 2005. Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds, Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuel components. *Fuel*. 84 (9): 1059-1065.
- Mittelbach M dan Remschmidt C. 2004. *Biodiesel the Comprehensive Hand Book*. 2nd edition. Vienna: Boersedruck Ges. MBH.
- National Biodiesel Board. 2010. *Uses of Methyl Esters, Glycerol. National Biodiesel Board Report Database*. Washington (DC):NBB.
- Pagliari M dan Rossi M. 2008. *The Future of Glycerol: New Uses of a Versatile Raw Material. RSC Green Chemistry Book Series*. London (GB): RSC Publishing.
- Phillips JC dan Mattamal GJ. 1978. Effect of number of carboxyl groups on liquid density of esters of alkyl carboxylic acids. *J Chem Eng*. 23(1): 1-6.
- Prasetyo AE, Anggra W, dan Widayat. 2012. Potensi gliserol dalam pembuatan turunan gliserol melalui proses esterifikasi. *J Ilmu Lingk*. 10 (1): 26-31.
- Putri GN. 2014. Rasio molar dan konsentrasi katalis methyl ester sulfonic acid pada proses sintesis gliseril ester. [skripsi]. Bogor (ID): Institut Pertanian Bogor.
- Rachmawati M. 2011. Esterifikasi gondorukem maleat dengan gliserol. [skripsi]. Bogor (ID): Institut Pertanian Bogor.
- Ramirez-Verduzco LF, Rodriguez-Rodriguez JE, Jaramillo-Jacob A. 2012. Predicting cetane number, kinematic viscosity, density and higher heating value of biodiesel from its fatty acid methyl ester composition. *J Fuel*. 91 (1): 102-111.
- Ramos MJ, Fernández C M, Casas A, Rodríguez L, Pérez Á. 2009. Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties. *J Biores Technol*. 100(1): 261–268.

- [SNI] Standar Nasional Indonesia. 1995. SNI 06-1564-1995: *Gliserol Kasar*. Jakarta: SNI.
- [SNI] Standar Nasional Indonesia. 1998. SNI 01-3555-1998: *Minyak dan Lemak*. Jakarta: SNI.
- Soriano NU Jr, Migo VP, dan Matsumura M. 2006. Ozonized vegetable oil as pour point depressant for neat biodiesel. *J Fuel*. 85: 25-31.
- Utami A. 2013. Pengaruh konsentrasi *katalis methyl ester sulfonic acid* terhadap sifat fisikokimia gliserol ester oleat yang dihasilkan. [skripsi]. Bogor (ID): Institut Pertanian Bogor.
- Wahyuni S. 2015. Esterifikasi gliserol dengan asam lemak sawit menggunakan katalis *Methyl Ester Sulfonic Acid (MESA)*. [tesis]. Bogor (ID): Institut Pertanian Bogor.
- Westfechtel A, Maker D, dan Muller H. 2012. Oligoglycerol Fatty Acid Ester Additives for Water-Based Drilling Fluids. *US Patent* No. 8148305.
- Widiyarti G dan Hanafi M. 2008. Pengaruh konsentrasi katalis dan perbandingan molaritas reaktan pada sintesis senyawa α -monolaurin. *J Reaktor*. 12(2): 90-97.