

47221/14/12



ITS
Institut
Teknologi
Sepuluh Nopember

RTKi
547.27
Sil
S.1
2012

TESIS SK-2402

**SINTESIS ESTER TERHIDROKSILASI DENGAN
BAHAN BAKU DESTILAT ASAM LEMAK MINYAK
SAWIT DAN METIL OLEAT**

SILVIANA

NRP. 1409201010

DOSEN PEMBIMBING

Prof. Dr. R.Y. Perry Burhan, M.Sc

PROGRAM MAGISTER KIMIA
BIDANG KEAHLIAN KIMIA HAYATI
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2012

PERPUSTAKAAN ITS	
Tgl Terima	2 - 3 - 2012
Terima Dari	H
No Agenda Prp.	-

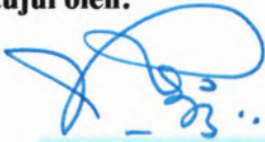
LEMBAR PENGESAHAN

Tesis disusun untuk memenuhi salah satu syarat gelar
Magister Sains (M.Si)
di
Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Oleh:
Silviana
NRP. 1409201010

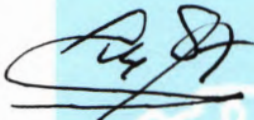
Tanggal Ujian: 23 Februari 2012
Periode Wisuda: Maret 2012

Disetujui oleh:



1. Prof. Dr. R. Y Perry Burhan, M.Sc
NIP: 195902151987011001

(Pembimbing)



2. Prof. Mardi Santoso, PhD.
NIP: 196501311989101001

(Penguji)



3. Prof. Dr. Surya Rosa Putra, MS.
NIP: 196309281988031001

(Penguji)



Direktur Program Pascasarjana,

Prof. Dr. Ir. Adi Soeprijanto, MT.
NIP: 19640451990021001



ABSTRAK

SINTESIS ESTER TERHIDROKSILASI DENGAN BAHAN BAKU DESTILAT ASAM LEMAK MINYAK SAWIT DAN METIL OLEAT

Nama mahasiswa : Silviana
NRP : 1409201010
Dosen Pembimbing : Prof. DR. R.Y. Perry Burhan, M.Sc.

ABSTRAK

Solar sebagai bahan bakar diesel, secara alamiah mempunyai kandungan belerang. Kadar belerang tersebut harus dihilangkan agar tidak mengontaminasi bahan bakar solar melalui proses desulfurisasi. Tapi desulfurisasi menyebabkan efek baru yaitu menurunkan lubrisitas solar. Lubrisitas solar dapat ditingkatkan dengan penambahan zat aditif berupa senyawa ester terhidroksilasi. Pembuatan ester terhidroksilasi antara lain berasal dari bahan baku minyak sawit mentah melalui reaksi transesterifikasi telah dilakukan. Penelitian menggunakan sampel metil oleat dan DALMS (Destilat Asam Lemak Minyak Sawit) untuk sintesis ester terhidroksilasi. DALMS diesterifikasi dengan BF_3/MeOH menghasilkan metil ester DALMS. Metil ester DALMS yang diperoleh ditransesterifikasi menggunakan propilen glikol dan etilen glikol dengan katalis K_2CO_3 menghasilkan ester terhidroksilasi. Metil oleat ditransesterifikasi dengan cara yang sama. Senyawa ester terhidroksilasi yang diperoleh, diidentifikasi dengan kromatografi gas-spektrometer massa (KG-SM). Hasil analisa KG-SM produk transesterifikasi metil ester DALMS menunjukkan adanya senyawa 2-hidroksi propil palmitat, 2-hidroksi propil oleat, 2-hidroksi etil palmitat, dan 2-hidroksi etil oleat. Sedangkan produk transesterifikasi metil oleat adalah 2-hidroksi propil oleat dan 2-hidroksi etil oleat.

Kata kunci: DALMS, esterifikasi, ester terhidroksilasi, KG-SM, metil oleat



ABSTRACT

SYNTHESIS HYDROXYLATED ESTERS FROM *PALM FATTY ACID DISTILLATE (PFAD)* AND METHYL OLEATE

By : Silviana
Student Identity Number : 1409201010
Supervisor : Prof. DR. R.Y. Perry Burhan, M.Sc.

ABSTRACT

Diesel fuel naturally has a sulfur content. Sulfur content must be reduce in order to not contaminate diesel fuel by desulfuritation. But a new desulfuritation cause reduction of diesel oil lubricity. The lubricity could be increased by adding additives such as hydroxylated ester. Synthesis of hydroxylated ester such as from crude palm oil was carried out by transesterification. In this study, hydroxylated ester was synthesized from methyl oleate and PFAD. Esterification of PFAD was carried out with methanol and using BF_3/MeOH as catalyst, followed by a transesterification process with propylen glycol and ethylen glycol and using K_2CO_3 as catalyst. With the same prosedur, methyl oleate is transesterified. Product are analysed by Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS). Gas Chromatography-Mas Spectrometry (GC-MS) shows 2-hydroxy propyl palmitate, 2-hydroxy propyl oleate, 2-hydroxy ethyl palmitate, and 2-hydroxy ethyl oleate as content of PFAD methyl ester transesterification product. While the product of transesterification of methyl oleate is 2-hydroxy propyl oleate and 2-hydroxy ethyl oleate.

Keyword: esterification, GCMS, hydroxylated ester, methyl oleate, PFAD



KATA PENGANTAR

KATA PENGANTAR

Puji syukur penulis panjatkan ke hadirat Allah SWT karena atas limpahan rahmat dan hidayah-Nya sehingga Tesis yang berjudul *Sintesis Ester Terhidroksilasi dengan Bahan Baku Destilat Asam Lemak Minyak Sawit dan Metil Oleat* dapat diselesaikan dengan baik. Semoga shalawat dan salam dilimpahkan kepada Nabi besar Muhammad SAW, suri teladan bagi seluruh umat.

Dengan selesainya naskah ini, penulis mengucapkan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada :

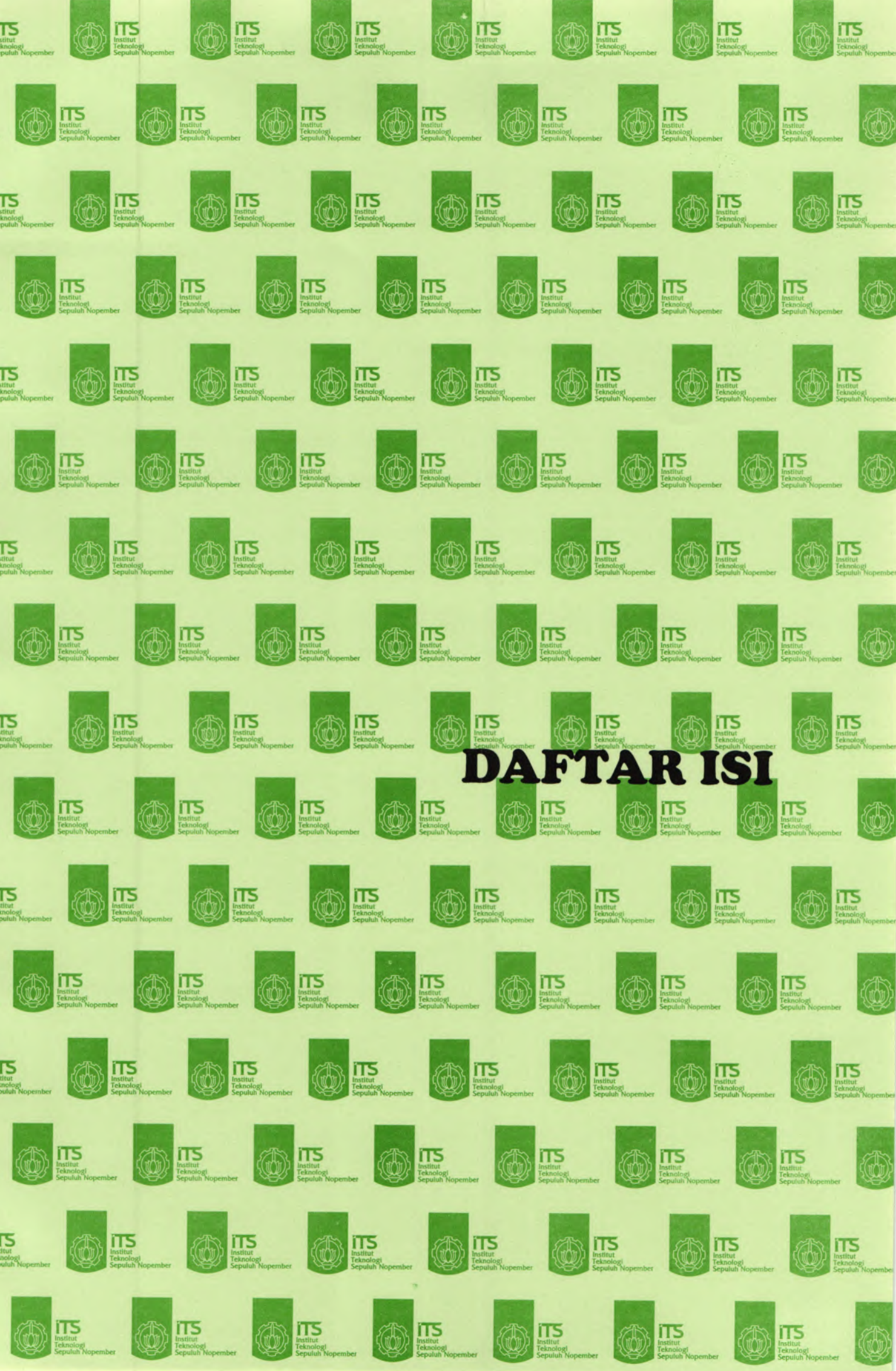
1. Bapak Prof. DR. R. Y. Perry Burhan, MSc. selaku dosen pembimbing yang telah memberikan bimbingan dan pengarahan selama penyusunan naskah proposal tesis ini.
2. Bapak Prof. DR. Taslim Ersam, M.S selaku Koordinator program Pascasarjana Kimia FMIPA ITS Surabaya
3. Dosen Penguji yang telah memberikan masukan untuk memperbaiki penyusunan Tesis ini.
4. PT. Wilmar Nabati Indonesia, Gresik atas kesediaannya menyediakan fasilitas yang dibutuhkan untuk penelitian.
5. Kedua orang tua, bapak dan ibu atas semua dukungannya
6. Serta semua pihak yang telah membantu selama penyusunan naskah tesis ini.

Semoga Allah SWT melimpahkan rahmat-Nya kepada semua pihak di atas.

Penulis menyadari bahwa tulisan ini jauh dari sempurna. Oleh karena itu, saran dan kritik yang membangun dibutuhkan penulis untuk meningkatkan kualitas tulisan ini. Akhir kata, penulis berharap agar penelitian ini dapat bermanfaat bagi perkembangan ilmu pengetahuan dan kemaslahatan umat.

Surabaya, Februari 2012

Penulis

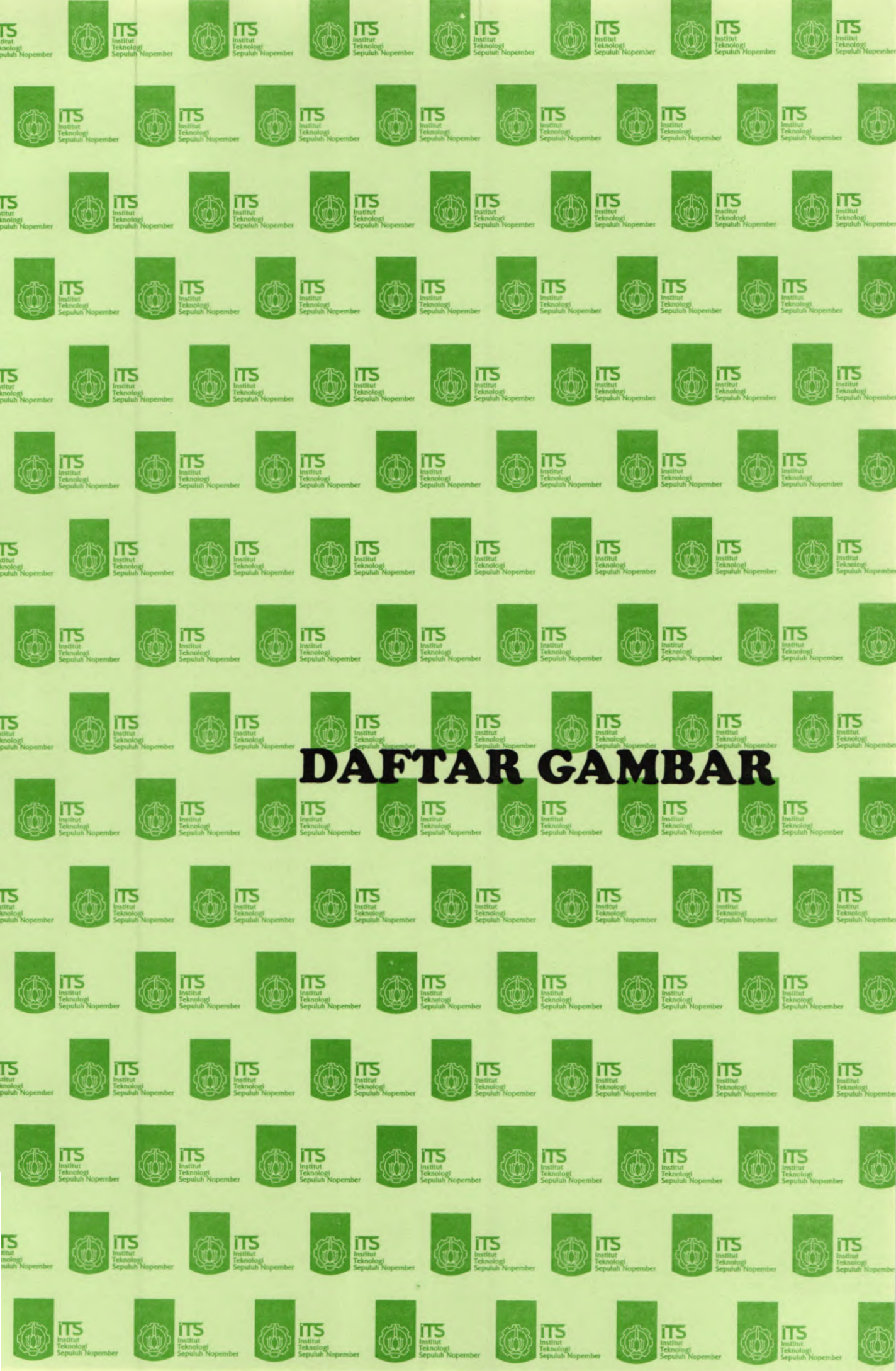


DAFTAR ISI

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL.....	i
LEMBAR PENGESAHAN.....	ii
ABSTRAK.....	iii
ABSTRACT.....	iv
KATA PENGANTAR.....	v
DAFTAR ISI.....	vi
DAFTAR GAMBAR.....	viii
DAFTAR LAMPIRAN	xi
DAFTAR TABEL	x
BAB I PENDAHULUAN	
1.1. Latar Belakang	1
1.2. Permasalahan.....	3
1.3. Tujuan.....	4
1.4. Manfaat	4
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	
2.1. Minyak Solar.....	5
2.2. Aditif Lubrisitas Minyak Solar	6
2.3. Minyak Kelapa Sawit.....	8
2.4. Asam Lemak.....	10
2.5. Esterifikasi.....	12
2.6. Transesterifikasi.....	14
2.7. Faktor yang Mempengaruhi Transesterifikasi.....	15
2.7.1. Kuantitas Alkohol.....	15
2.7.2. Waktu Reaksi.....	16
2.7.3. Suhu Reaksi.....	16
2.7.4. Konsentrasi Katalis.....	16
2.8. Transesterifikasi dengan Katalis Basa.....	17
2.9. Kromatografi Gas (KG).....	20

2.9.1. Preparasi FAME.....	20
2.10. Kromatografi Gas-Spektrometer Massa (KG-SM).....	22
BAB III METODOLOGI PENELITIAN.....	25
3.1 Alat dan Bahan.....	25
3.1.1. Peralatan.....	25
3.1.2. Bahan.....	25
3.2 Prosedur Kerja.....	25
3.2.1. Pengambilan cuplikan	25
3.2.2. Transesterifikasi Metil Oleat dengan Propilen Glikol dan Etilen Glikol	25
3.2.3. Sintesis Metil Ester Terhidroksilasi dari DALMS.....	26
3.2.2.1. Esterifikasi DALMS	26
3.2.2.2. Transesterifikasi Metil Ester DALMS dengan Propilen Glikol dan Etilen Glikol.....	26
3.2.4. Identifikasi Produk Sintesis dengan KG-SM.....	26
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN.....	29
4.1. Transesterifikasi Metil Oleat dengan Propilen Glikol.....	29
4.2. Transesterifikasi Metil Oleat dengan Etilen Glikol.....	34
4.3. Analisa Komponen Asam Lemak.....	37
4.4. Esterifikasi DALMS (Destilat Asam Lemak Minyak Sawit).....	40
4.5. Transesterifikasi Metil Ester DALMS dengan Propilen Glikol.....	43
4.6. Transesterifikasi Metil Ester DALMS dengan Etilen Glikol.....	51
.	
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN.....	59
5.1. Kesimpulan.....	59
5.2. Saran.....	59
DAFTAR PUSTAKA.....	61
LAMPIRAN.....	65

The background of the entire page is a repeating pattern of the ITS logo and the text 'ITS Institut Teknologi Sepuluh Nopember'. The logo consists of a stylized green emblem with a white circular element inside, and the text is in a clean, sans-serif font. The pattern is arranged in a grid-like fashion, with the logo and text appearing in alternating rows and columns.

DAFTAR GAMBAR

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1. Reaksi hidrolisa minyak nabati menjadi asam lemak.....	11
Gambar 2.2. Reaksi esterifikasi asam karboksilat.....	12
Gambar 2.3. Reaksi transesterifikasi trigliserida.....	14
Gambar 2.4. Reaksi Saponifikasi FFA.....	15
Gambar 2.5. Mekanisme reaksi transesterifikasi dengan katalis basa pada minyak tumbuhan.....	18
Gambar 2.6. Reaksi transesterifikasi dengan katalis K_2CO_3 pada minyak Kedelai.....	19
Gambar 2.7. Kromatogram GC DALMS.....	22
Gambar 4.1. Sampel metil oleat (1).....	29
Gambar 4.2. Kromatogram Metil Ester Oleat Terhidroksilasi dengan PGA....	30
Gambar 4.3. Spektrum massa puncak nomor 1 ($t_R = 12,48$).....	31
Gambar 4.4. Proses pemecahan metil ester asam oleat.....	32
Gambar 4.5. Spektrum massa puncak nomor 2 ($t_R = 12,72$).....	33
Gambar 4.6. Spektrum massa puncak nomor 3 ($t_R = 15,36$).....	33
Gambar 4.7. Kromatogram Metil Oleat Terhidroksilasi dengan Etilen Glikol..	35
Gambar 4.8. Spektrum massa senyawa puncak nomor 1 ($t_R = 12,48$).....	35
Gambar 4.9. Spektrum massa puncak nomor 2 ($t_R = 12,73$).....	36
Gambar 4.10. Spektrum massa puncak nomor 3 ($t_R = 15,18$).....	36
Gambar 4.11. DALMS PT. Wilmar Nabati Indonesia, Gresik	38
Gambar 4.12. Kromatogram DALMS	39
Gambar 4.13 Reaksi Esterifikasi	40
Gambar 4.14 Mekanisme Esterifikasi DALMS	41
Gambar 4.15. Kromatogram Metil Ester DALMS.....	42
Gambar 4.16. Reaksi Transesterifikasi Pembentukan Ester Terhidroksilasi...	44
Gambar 4.17. Kromatogram Ester DALMS terhidroksilasi dengan PGA.....	45
Gambar 4.18. Spektrum massa puncak nomor 1 ($t_R = 11,34$).....	46
Gambar 4.19. Mekanisme fragmentasi metil palmitat.....	47
Gambar 4.20. Spektrum massa senyawa puncak nomor 2 ($t_R = 11,56$).....	47
Gambar 4.21. Spektrum massa puncak nomor 3 ($t_R = 12,48$).....	48

Gambar 4.22. Spektrum massa puncak nomor 4 ($t_R = 12,73$).....	48
Gambar 4.23. Spektrum massa puncak nomor 5 ($t_R = 13,65$).....	49
Gambar 4.24. Spektrum massa puncak nomor 6 ($t_R = 15,39$).....	50
Gambar 4.25. Kromatogram Metil Ester PFAD Terhidroksilasi dengan Etilen Glikol.....	52
Gambar 4.26. Spektrum massa puncak nomor 1 ($t_R = 11,34$).....	53
Gambar 4.27. Spektrum massa senyawa puncak nomor 2 ($t_R = 11,59$).....	53
Gambar 4.28. Spektrum massa senyawa puncak nomor 3 ($t_R = 12,49$).....	54
Gambar 4.29. Spektrum massa puncak nomor 4 ($t_R = 12,75$).....	54
Gambar 4.30. Spektrum massa puncak no.5 ($t_R = 13,50$ menit).....	55
Gambar 4.31. Spektrum massa puncak no.6 ($t_R = 15,20$ menit).....	56

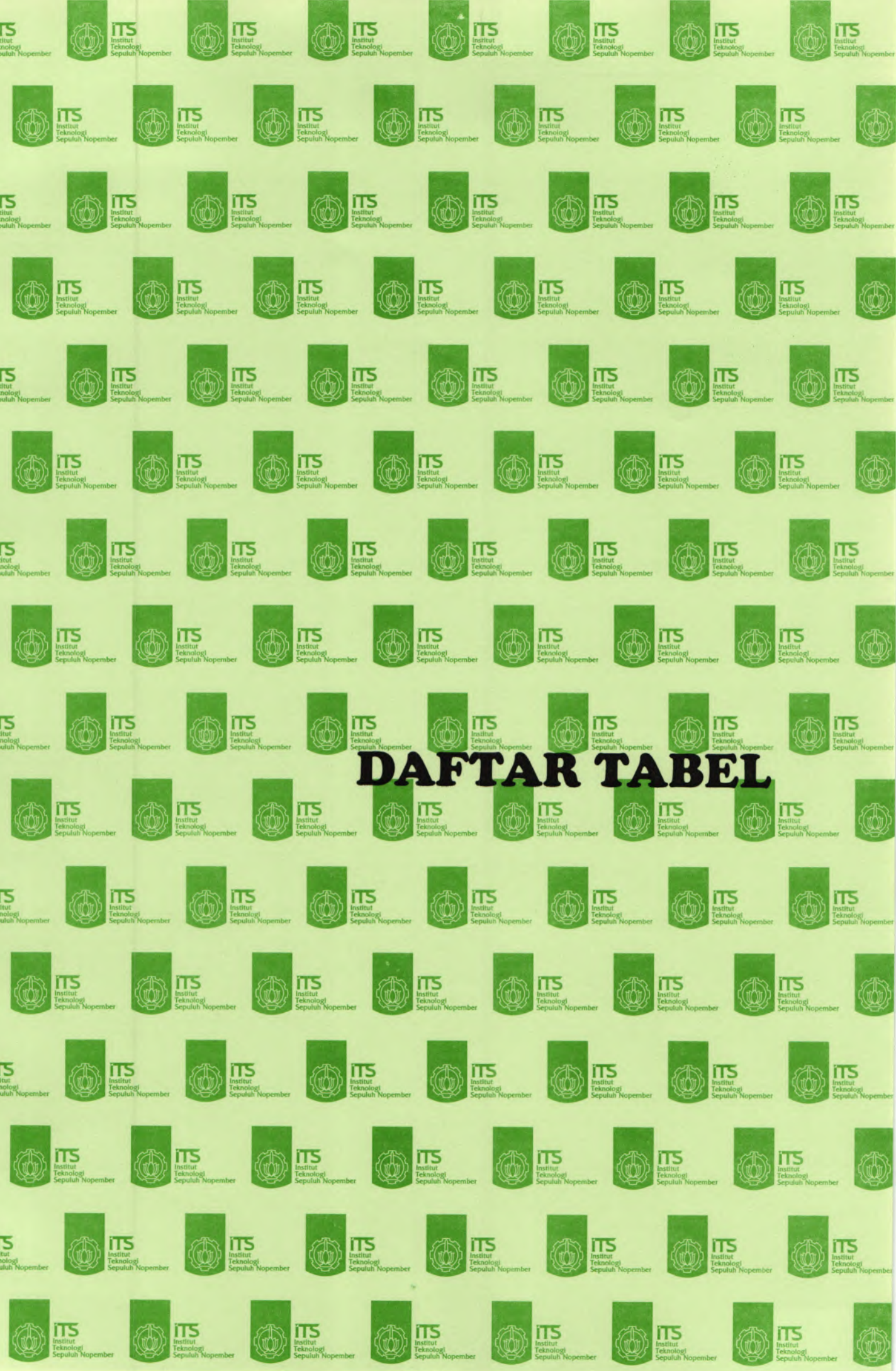


The background of the page is a repeating pattern of the ITS logo and the text 'ITS Institut Teknologi Sepuluh Nopember' in a light green color. The logo consists of a stylized emblem inside a shield-like shape.

DAFTAR LAMPIRAN

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1.....	65
-----------------	----



DAFTAR TABEL

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1. Komposisi Trigliserida dalam Minyak Kelapa Sawit.....	8
Tabel 2.2. Komposisi Asam Lemak Minyak Kelapa Sawit.....	8
Tabel 2.3. Komposisi DALMS.....	10
Tabel 2.4. Perbandingan Metode Transesterifikasi dengan Metanol.....	19
Tabel 4.1. Komposisi Metil Oleat Terhidroksilasi dengan Propilen Glikol.....	34
Tabel 4.2. Komposisi Ester DALMS Terhidroksilasi dengan Etilen Glikol.....	37
Tabel 4.3. Data Kromatogram PFAD PT. Wilmar Nabati Indonesia.....	39
Tabel 4.4. Data Kromatogram Metil Ester DALMS PT. Wilmar Nabati Indonesia, Gresik.....	42
Tabel 4.5. Komposisi Ester DALMS Terhidroksilasi dengan Propilen Glikol	51
Tabel 4.6. Komposisi Ester DALMS Terhidroksilasi dengan Etilen Glikol...	56



BAB I PENDAHULUAN

BAB I

PENDAHULUAN

1.1. Latar Belakang

Perkembangan dunia semakin pesat ditandai dengan tingginya tingkat pertumbuhan industri dan kemajuan teknologi. Kondisi ini secara otomatis mendukung bertambahnya jumlah konsumsi energi yang berasal dari bahan bakar minyak bumi terutama bahan bakar mesin diesel yaitu solar. Tingginya kadar belerang dalam solar menghasilkan gas SO_2 dan SO_3 pada proses pembakaran yang dapat menyebabkan hujan asam (Menezes, 2005). Untuk mengantisipasi masalah emisi kendaraan, The Environmental Protect Agency (EPA) pada tahun 2001 membuat aturan bahwa kadar belerang di dalam bahan bakar solar harus dikurangi 49 sampai 10 ppm (Kulkarni dkk., 2006). Namun, pengurangan kadar belerang (desulfurisasi) menghasilkan minyak solar dengan lubrisitas rendah yang dapat mengakibatkan kerusakan pada mesin dan sistem injeksi bahan bakar. Lubrisitas minyak solar secara alami berasal dari senyawa polar seperti senyawa aromatik heterosiklik, senyawa oksigen dan senyawa nitrogen yang membentuk lapisan pelindung pada permukaan logam. Selama proses desulfurisasi tersebut, senyawa yang memberikan lubrisitas berkurang atau bahkan hilang (Geller, dkk., 2004).

Lubrisitas minyak diesel dapat ditingkatkan dengan penambahan aditif peningkat lubrisitas. Bahan aditif tersebut mengandung bahan aktif permukaan yang mempunyai afinitas pada permukaan logam, dan membentuk lapisan yang mencegah kontak logam dengan logam. Banyak penelitian yang menunjukkan bahwa penambahan aditif lubrisitas tidak diperlukan pada campuran minyak solar rendah belerang-biosolar karena metil ester minyak tanaman dapat meningkatkan lubrisitas solar. Campuran tersebut menyediakan lapisan stabil pada permukaan logam dan mengurangi diameter luka aus pada logam (Ribeiro, 2007).

Pada tahun 1999, Hillion dkk., menunjukkan bahwa keberadaan mono- dan diasilgliserol pada kisaran 100-200 ppm memberikan kapasitas antiaus yang cukup untuk menjamin sistem injeksi mesin beroperasi normal bahkan ketika

menggunakan solar rendah belerang. Beberapa tahun kemudian, Knothe dan Steidley (2005) membandingkan lubrisitas sejumlah senyawa lemak dengan senyawa hidrokarbon yang ada di dalam solar. Berdasarkan hasil penelitian mereka, senyawa lemak mempunyai lubrisitas yang lebih baik daripada hidrokarbon karena sifat kepolaran yang diberikan oleh atom oksigen pada lemak (Knothe dan Steidley, 2005).

Akhir-akhir ini, metil ester asam lemak yang umumnya disebut sebagai biosolar telah berhasil digunakan sebagai peningkat lubrisitas solar. Berdasarkan hasil penelitian yang dilakukan oleh Goodrum dkk. (2005) menunjukkan bahwa ester asam lemak yang diperoleh dari minyak tumbuhan dapat meningkatkan lubrisitas solar pada konsentrasi kurang dari 1%. Selain itu juga telah diamati bahwa komposisi asam lemak pada campuran metil ester asam lemak memberikan pengaruh pada tingkat efektifitas peningkat lubrisitas. Faktor-faktor seperti tingkat kejenuhan, panjang rantai, dan hidroksilasi dapat berpengaruh pada performa aditif sebagai peningkat lubrisitas. Minyak yang mengandung asam lemak terhidroksilasi dengan konsentrasi yang tinggi seperti minyak kastor menghasilkan campuran metil ester asam lemak yang lubrisitasnya lebih efektif daripada minyak yang tidak mengandung asam lemak terhidroksilasi. Struktur dari metil ester asam lemak ini memberikan bentuk kompleks ikatan hidrogen yang dapat meningkatkan lubrisitas campuran. Gugus hidroksil sangat signifikan karena memberikan adhesi dan plastisi pada ester minyak.

Beberapa macam aditif peningkat lubrisitas lainnya diantaranya adalah bahan yang mengandung ester asam lemak, dimer asam lemak tidak jenuh, amina alifatik, dan asam monokarboksilat rantai panjang. Perkembangan terbaru, ester asam lemak C8-C18 jenuh dan tidak jenuh yang disintesis dengan transesterifikasi minyak tumbuhan dengan alkohol polihidroksi terbukti dapat digunakan sebagai aditif peningkat lubrisitas. Alkohol polihidroksi yang sesuai untuk transesterifikasi tersebut adalah etilen glikol, 1,3-propanadiol, dan 1,2,3-propanatriol (Ribeiro, 2007).

Pada tahun 2005, Rezende, dkk. berhasil mensintesis turunan ester yang berfungsi sebagai aditif pelumasan minyak diesel dari minyak kedelai dan 1,2-etanadiol dengan katalisa basa kalium karbonat. Turunan ester dapat disintesis

dari asam lemak nabati yang merupakan produk samping pengolahan minyak goreng yang disebut sebagai Destilat Asam Lemak Minyak Sawit (DALMS) atau *Palm Fatty Acid Distillate (PFAD)*. Secara keseluruhan, proses pembuatan minyak goreng akan menghasilkan 73% olein, 21% stearin, dan DALMS 5-6%. Pada saat ini DALMS baru dimanfaatkan untuk bahan pembuatan sabun yang bernilai ekonomi rendah. Asam lemak bebas yang terkandung di dalam DALMS dapat diolah lebih lanjut melalui reaksi esterifikasi dengan methanol dan katalis asam menghasilkan metil ester asam lemak atau *fatty acid methyl ester (FAME)*. FAME yang dihasilkan kemudian ditransesterifikasi dengan 1,2-etanadiol dan katalis basa untuk mendapatkan turunan ester terhidroksilasi (Chongkhong dkk., 2007). Dengan potensi tersedianya DALMS sekitar 0,21 juta ton per tahun, maka bisa dihasilkan FAME sebesar 0,189 juta ton dengan harga yang lebih murah (50% dari CPO) (Prihandana, dkk., 2006).

DALMS mengandung asam lemak bebas sekitar 90% terutama dari jenis asam palmitat (50%) dan asam oleat (36%) (Posada, 2007). Asam oleat tersebut dengan ikatan rangkap yang terkandung di dalamnya, jika disintesis menjadi ester terhidroksilasi berpotensi menjadi aditif lubrisitas minyak solar. Hal ini didasarkan pada penelitian Goodrun (2005) dimana tingkat efektifitas peningkatan lubrisitas akan meningkat jika ketidakjenuhan metil ester asam lemak meningkat.

Sintesis ester terhidroksilasi dilakukan sesuai dengan metode penelitian yang dilakukan oleh Rezende (2005). Propilen glikol dan 1,2-etanadiol digunakan sebagai alkohol polihidroksi dalam transesterifikasi FAME menjadi ester terhidroksilasi. Titik didih yang tinggi (188°C) menyebabkan propilen glikol digunakan sebagai nukleofil dalam sintesis ester terhidroksilasi.

1.2. Permasalahan

Senyawa ester terhidroksilasi diperkirakan dapat menjadi aditif peningkatan lubrisitas solar. Pada penelitian ini difokuskan bagaimana mendapatkan senyawa ester terhidroksilasi dengan cara memanfaatkan metil oleat dan Destilat Asam Lemak Minyak Sawit hasil samping pengolahan pabrik minyak goreng.

1.3. Tujuan

Penelitian ini bertujuan untuk mendapatkan senyawa ester terhidroksilasi dari metil oleat dan Destilat Asam Lemak Minyak Sawit hasil samping pengolahan pabrik minyak goreng.

1.4. Manfaat

Penelitian ini diharapkan memberikan manfaat untuk:

1. pengembangan bahan bakar solar yang ramah lingkungan
2. alternatif peningkatan kembali sifat pelumasan pada solar

The background of the page is a repeating pattern of the ITS (Institut Teknologi Sepuluh Nopember) logo. Each logo consists of a green shield with a white emblem inside, and the text 'ITS Institut Teknologi Sepuluh Nopember' to its right.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Minyak Solar

Minyak solar adalah campuran molekul hidrokarbon yang kompleks dari minyak bumi. Bahan bakar jenis ini mempunyai ciri fisik berupa distilat berwarna kuning kecoklatan yang jernih. Penggunaan minyak solar pada umumnya, untuk bahan bakar pada semua jenis mesin diesel dengan putaran tinggi (di atas 1.000 RPM) (Soerawidjaja, 2006).

Minyak solar diperoleh dari fraksinasi minyak bumi dengan rentang titik didih 130-370°C (Ribeiro, dkk 2007). Bahan bakar solar adalah campuran kompleks dari ribuan senyawa, sebagian besar dengan jumlah karbon antara 10 sampai 22. Mayoritas dari senyawa ini adalah golongan hidrokarbon parafinik, naftenik, dan aromatik. Perbedaan komposisi relatif dari ketika golongan tersebut adalah salah satu faktor yang menyebabkan bahan bakar solar yang satu berbeda dengan yang lain (Menezes, 2005). Pada umumnya produk minyak bumi yang diperoleh dari proses distilasi belum memenuhi persyaratan untuk dipakai secara langsung sebagai bahan bakar karena mengandung kadar belerang dalam jumlah tinggi (Pangarso, 1986). Kadar belerang yang diperbolehkan untuk bahan bakar diesel harus lebih kecil dari 0.5 %. (Ahadiat, 1987).

Sifat minyak solar yang mempengaruhi proses pembakaran pada motor diesel adalah nilai panas penyalaan, angka setana (cetane number), volatilitas, berat jenis dan viskositas. Persyaratan minyak solar yang digunakan untuk minyak diesel adalah angka setana minimum 45, viskositas rendah (1.6 pada 100 F) dan kadar belerang yang rendah yaitu maksimum 0.5% berat (Harfizal, 2002). Menurut badan Pertamina minyak diesel ini memiliki spesifikasi antara lain: kandungan sulfur sebesar 0,35 % m/m, kandungan air 500 Mg/kg, titik nyala 60°C, berat jenis pada 15°C sebesar 8,5 kg/m³, dan viskositasnya pada 40°C 2 Mm²/s.

Bahan bakar solar memberikan efek perlindungan pada injektor dan bagian yang bergerak pada mesin diesel. Untuk menghindari pemakaian bahan bakar

yang berlebihan, minyak solar harus mempunyai tingkat minimum lubrisitas. Lubrisitas adalah kemampuan untuk mengurangi pergesekan antara dua permukaan padatan pada gerakan tertentu. Mekanisme lubrikasi adalah sebuah kombinasi dari lubrikasi hidrodinamik dan lubrikasi batas. Pada lubrikasi hidrodinamik, sebuah permukaan cairan mencegah kontak antara permukaan yang berlawanan. Bahan bakar solar dengan viskositas yang lebih tinggi memberikan lubrikasi hidrodinamik yang lebih baik. Pelumas batas merupakan senyawa yang membentuk permukaan pelindung anti aus dengan cara melekat pada permukaan padatan.

Proses pengolahan bahan bakar diesel pada masa lalu menghasilkan bahan bakar dengan lubrisitas batas yang baik. Hal ini bukan disebabkan kandungan hidrokarbon terbesar di dalam bahan bakar, tapi dihubungkan dengan kandungan kecil senyawa oksigen- dan nitrogen- dan kelas tertentu senyawa aromatik. Bukti dari peran kandungan kecil senyawa tersebut adalah kenyataan bahwa lubrisitas bahan bakar dapat ditingkatkan dengan penambahan sejumlah sedikit aditif sebesar 10 ppm. Senyawa peningkat lubrisitas secara alami ada di dalam bahan bakar solar yang diperoleh dari distilasi minyak bumi. Bahan bakar solar ini mengalami perubahan karena proses *hydrotreating*, proses yang digunakan untuk mengurangi kandungan sulfur dan aromatik (Chevron, 2007).

2.2. Aditif Lubrisitas Minyak Solar

Minyak solar komersial yang ada di pasaran merupakan kombinasi dari minyak solar dengan beberapa aditif yang ditambahkan untuk fungsi tertentu. Aditif merupakan zat tambahan yang dapat meningkatkan sifat-sifat minyak solar atau memberikan sifat yang belum dimiliki minyak solar. Berbagai jenis aditif tersebut diantaranya digunakan untuk mengurangi emisi yang berbahaya, meningkatkan indeks viskositas, meningkatkan angka setana, dan meningkatkan pembakaran. Aditif tidak memberikan pengaruh negatif terhadap sifat-sifat fisika dan kimia minyak solar (Puppung, 1996).

Minyak solar dengan kadar belerang rendah (kurang dari 0,05%) mempunyai karakter lubrisitas yang sangat rendah sehingga seharusnya ditambahkan aditif untuk meningkatkan lubrisitas. Aditif ini mempunyai senyawa

kimia aktif permukaan, mempunyai afinitas terhadap permukaan logam, dan membentuk lapisan batas untuk mencegah kontak logam dengan logam yang dapat menyebabkan keausan pada mesin (Ribeiro, 2007).

Hillion, dkk (1999) menunjukkan bahwa keberadaan mono dan diasilgliserol dengan kandungan 100-200 ppm memberikan kapasitas antiaius yang cukup untuk menjamin sistem injeksi motor bisa beroperasi normal meskipun ketika menggunakan minyak solar rendah sulfur. Beberapa tahun kemudian, Knothe dan Steidley membandingkan lubrisitas beberapa senyawa lemak dengan senyawa hidrokarbon yang terkandung di dalam minyak solar. Berdasarkan penelitian mereka, senyawa lemak mempunyai lubrisitas yang lebih baik daripada hidrokarbon karena kepolaran adanya atom oksigen.

Perkembangan terakhir menunjukkan metil ester asam lemak telah berhasil digunakan sebagai peningkat lubrisitas minyak solar. Beberapa penelitian melaporkan bahwa ester asam lemak yang diperoleh dari minyak tanaman dapat meningkatkan lubrisitas minyak solar dengan konsentrasi kurang dari 1%. Komposisi asam lemak dari campuran metil ester asam lemak berpengaruh terhadap keefektifan peningkatan lubrisitas. Beberapa faktor seperti tingkat kejenuhan dan hidroksilasi mempengaruhi unjuk kerja aditif sebagai peningkat lubrisitas. Minyak yang mengandung konsentrasi asam lemak terhidroksilasi cukup tinggi seperti minyak kastor dapat menghasilkan campuran metil ester asam lemak dengan lubrisitas yang lebih efektif daripada minyak yang tidak mengandung asam lemak terhidroksilasi. Struktur dari metil ester asam lemak ini memberikan sarana untuk pembentukan kompleks ikatan hidrogen yang dapat meningkatkan lubrisitas. Peningkatan ketidakejenuhan dari metil ester asam lemak menyebabkan lubrisitas juga meningkat. Pada seri C18, metil stearat, metil oleat, metil linoleat, dan metil linolenat menunjukkan bahwa metil linoleat adalah aditif lubrisitas yang terbaik, sedangkan metil stearat adalah aditif lubrisitas yang terburuk (Ribeiro, dkk 2007).

Ester asam lemak jenuh dan tidak jenuh C8-C18 yang dihasilkan dari transesterifikasi minyak tanaman dengan polihidroksi alkohol ditemukan dapat digunakan sebagai aditif lubrisitas. Polihidroksi alkohol yang sesuai diantaranya adalah neopentil glikol, etilen glikol, dan pentaeritritol. Rezende (2004)

melaporkan transesterifikasi minyak kedelai dengan etilen glikol menghasilkan 2-hidroksi etil linoleat yang digunakan sebagai aditif lubrisitas.

2.3. Minyak Kelapa Sawit

Tanaman kelapa sawit banyak tumbuh subur di daerah tropis termasuk di Indonesia. Saat ini Indonesia adalah negara terbesar penghasil kelapa sawit di dunia. Total produksi minyak sawit mentah di Indonesia pada tahun 2007 mencapai 18 juta ton *crude palm oil* (CPO) bersaing dengan Malaysia dengan total produksi 16,8 juta ton (Mekhilef, 2011)

Minyak kelapa sawit diperoleh dari pengolahan buah kelapa sawit (*Elaeis guinensis* JACQ). Minyak kelapa sawit seperti umumnya minyak tanaman lainnya merupakan senyawa yang tidak larut dalam air (Ketaren, 1986). Minyak kelapa sawit sebagian besar tersusun dari bahan gliserida dan *bahan nongliserida* dalam jumlah yang sangat sedikit.

Tabel 2.1. Komposisi Trigliserida Dalam Minyak Kelapa Sawit

Trigliserida	Jumlah(%)
Tripalmitin	3-5
Dipalmito-Stearine	1-3
Oleo-Miristopalmitin	0-5
Oleo-Dipalmitin	21-43
Oleo-Palmitostearine	10-11
Palmito-Diolein	32-48
Stearo-Diolein	0-6
Linoleo-Diolein	3-12

Sumber: Ketaren, 1986

Tabel 2.2. Komposisi Asam Lemak Minyak Kelapa Sawit

Asam Lemak	Jumlah (%)
Asam Miristat	1,1-2,5
Asam Palmitat	40-46
Asam Stearat	3,6-4,7
Asam Oleat	30-45
Asam Linoleat	7-11

Sumber: Ketaren, 1986

Minyak kelapa sawit mentah (CPO) yang diekstraksi dari serabut buah kelapa sawit mengandung sejumlah kecil senyawa yang tidak diinginkan dan pengotor. Beberapa pengotor tersebut diantaranya yaitu asam lemak, fosfolipid, sejumlah kecil logam, serabut mesokrap, senyawa yang tidak larut, dan bahan yang berbau. Oleh karena itu CPO harus dimurnikan terlebih dahulu menjadi bahan yang stabil dan bersih sebelum dikonsumsi secara langsung atau sebagai bahan mentah dari produk makanan.

Metode yang digunakan dalam proses pengolahan (*refining*) CPO tersebut ada dua yaitu pemurnian fisika (*physical refining*) dan pemurnian kimia (*chemical refining*). Perbedaan mendasar dari kedua cara tersebut adalah cara untuk menghilangkan asam lemak dari CPO. *Physical refining* adalah cara yang lebih umum digunakan karena lebih efektif, efisien, dan pengolahan limbah buangan yang lebih sederhana. Kedua metode tersebut dapat menghasilkan minyak kelapa sawit murni (*refined, bleached, deodorized, RBD oil*) yang mempunyai kualitas yang diinginkan untuk produk bahan makanan.

Physical refining mulai dikenalkan untuk proses pengolahan minyak kelapa sawit pada tahun 1974. Proses yang terlibat pada pengolahan ini meliputi deasidifikasi, deodorisasi, dan termal dekomposisi dari kerotenoid. Produk samping dari *physical refining* CPO adalah Destilat Asam Lemak Minyak Sawit (DALMS) atau *palm fatty acid distillate* (PFAD). Produk ini diperoleh sebagai kondensat bahan volatil yang keluar dari *deodorizer* karena aktifitas dari *stripping steam* dan mengandung asam lemak bebas 80-90%. DALMS seringkali digunakan sebagai bahan mentah untuk pembuatan sabun dan bahan makanan. Kandungan yang penting dan berharga dari DALMS adalah vitamin E dalam bentuk tokoferol dan tokotrienol. Secara keseluruhan, proses pembuatan minyak sawit akan menghasilkan 73% olein, 21% stearin, 5-6% DALMS, dan 0,5-1% CPO parit. DALMS tidak diizinkan untuk dibuat minyak goreng karena beracun. Walaupun demikian, bahan ini masih bisa dimanfaatkan sebagai bahan baku pembuatan FAME yang relatif murah karena harga DALMS sekitar 80% dari harga CPO standar. Dengan potensi tersedianya DALMS sekitar 0,21 juta ton per tahun, maka bisa dihasilkan FAME sebesar 0,189 juta ton. Nilai ini setara dengan 3,78 juta ton atau 4.195,8 juta liter biosolar per tahun (jenis B5) (Prihandana, dkk., 2006).

Chongkhong dkk., (2007) telah berhasil melakukan sintesis biosolar dengan esterifikasi DALMS dengan kandungan asam lemak bebas 93% berat. Sintesis biosolar dari minyak sawit berkadar asam lemak bebas tinggi tidak dapat dilakukan melalui transesterifikasi dengan alkohol dan katalis basa. Proses sintesis biosolar meliputi dua langkah, langkah pertama yaitu pengurangan kadar asam lemak bebas dalam minyak melalui esterifikasi dengan metanol dan katalis asam. Langkah kedua yaitu proses transesterifikasi dimana trigliserida bereaksi dengan methanol dan katalis basa membentuk ester dan gliserol. Katalis asam yang biasa digunakan adalah asam sulfat sedangkan katalis basa yang sering digunakan adalah sodium hidroksida dan potasium hidroksida.

Tabel 2.3 Komposisi DALMS

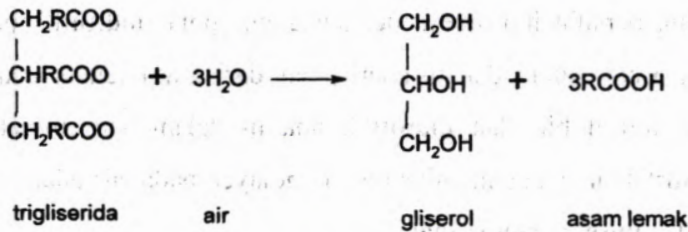
Komponen	Persen Berat
Skualen	1,03
Vitamin E	0,5
Sterol	0,24
FFA (<i>free fatty acid</i>)	90,03
Gliserida	7,33
Unknown	0,88
Komposisi FFA	
asam miristat	1,31
asam palmitat	50,00
asam stearat	4,39
asam oleat	36,48
asam linoleat	7,82
Komposisi Gliserida	
Trigliserida	2,78
Mono- dan digliserida	97,22
Komposisi Vitamin E	
α -tokoferol	23,79
α -tokotrienol	23,76
γ -tokotrienol	38,76
δ -tokotrienol	13,69

Sumber: Posada, 2007

2.4. Asam Lemak

Asam lemak merupakan komponen utama dari lemak dan minyak. Dunia industri mengeksploitasi minyak dan lemak untuk produk oleokimia berdasarkan modifikasi kimia dari gugus karboksil dan gugus tidak jenuh yang ada dalam

asam lemak. Meskipun gugus yang paling reaktif pada asam lemak adalah gugus karboksil dan ikatan rangkap, namun gugus metilen yang berdekatan dengan kedua gugus ini bisa teraktifasi (Scrimgeour, 2005).



Gambar 2.1. Reaksi hidrolisa minyak nabati menjadi asam lemak (Leung, 2010)

Asam lemak hampir seluruhnya merupakan asam karboksilat alifatik rantai lurus. Definisi yang paling luas, asam lemak meliputi seluruh jenis rantai, namun sebagian besar asam lemak di alam mempunyai jumlah atom C dari C₄ sampai C₂₂, dengan C₁₈ yang paling sering ditemukan. Asam-asam lemak yang ditemukan di alam dapat dibagi menjadi dua golongan yaitu asam lemak jenuh dan asam lemak tak jenuh. Asam lemak tidak jenuh berbeda dalam jumlah dan posisi ikatan rangkapnya, dan berbeda dengan asam lemak jenuh dalam bentuk molekul keseluruhan. Asam lemak tak jenuh biasanya terdapat dalam bentuk *cis* sehingga asam lemak akan bengkok pada ikatan rangkap. Perbedaan berat molekul dan derajat ketidakjenuhan berpengaruh terhadap sifat-sifat asam lemak, yaitu kelarutan kemampuan asam lemak untuk menguap, kelarutannya dalam air, dan kelarutan garam-garamnya dalam alkohol dan air. Asam lemak dengan atom C lebih dari dua belas tidak larut dalam air dingin maupun air panas. Asam lemak dari C₄, C₆, C₈, dan C₁₀ dapat menguap dan asam lemak C₁₂ dan C₁₄ sedikit menguap (Winarno, 1982).

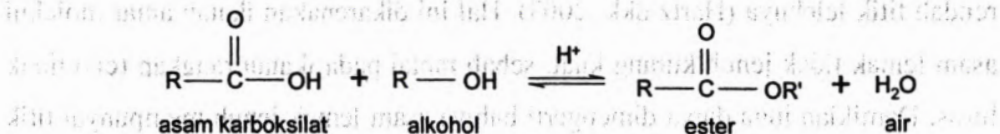
Semakin banyak ikatan rangkap dalam porsi asam lemak triester, semakin rendah titik lelehnya (Hartz dkk, 2003). Hal ini dikarenakan ikatan antar molekul asam lemak tidak jenuh kurang kuat, sebab rantai pada ikatan rangkap (*cis*) tidak lurus. Demikian juga dapat dimengerti bahwa asam lemak jenuh mempunyai titik lebur lebih tinggi daripada asam lemak tidak jenuh (Scrimgeour, 2005).

Sebagian besar dari komoditas minyak mengandung asam lemak dengan panjang rantai antara C16 sampai C22, dengan asam lemak C18 yang paling dominan dalam minyak tambahan. Biji kelapa sawit dan kelapa adalah sumber asam lemak rantai medium seperti asam laurat. Struktur dasar dari asam lemak, rantai hidrokarbon yang bersifat hidrofobik dengan gugus polar hidrofilik pada sisi yang lain. Garam asam lemak dan turunan polar dari asam lemak adalah amfifilik dimana area hidrofobik dan hidrofilik ada di dalam satu molekul. Senyawa ini adalah surfaktan yang membentuk monolayer pada air/udara dan air/permukaan antara dan misel dalam larutan.

2.5. Esterifikasi

Ester diturunkan dari asam karboksilat dengan mengganti gugus -OH oleh gugus -OR. Ester dinamai dengan cara yang sama dengan garam asam karboksilatnya. Bila asam karboksilat dan alkohol dipanaskan dengan kehadiran katalis asam maka kesetimbangan tercapai dengan ester dan air. Proses ini disebut dengan esterifikasi. Meskipun reaksi ini berkesetimbangan, reaksi dapat digeser ke kanan dengan berbagai cara yaitu menambah jumlah alkohol atau air segera dipindahkan setelah terbentuk sehingga kesetimbangan bergeser kekanan (Hartz, dkk, 2003).

Reaksi esterifikasi merupakan reaksi endotermis dan berlangsung sangat lambat, karena itu dibutuhkan katalis untuk meningkatkan laju reaksi dan hasil. Katalis yang biasa digunakan di dalam esterifikasi adalah katalis asam seperti H_2SO_4 , H_3PO_4 , dan asam sulfonat. Jika asam karboksilat dan alkohol dan katalis dipanaskan, terdapat kesetimbangan dengan ester dan air. Untuk mengarahkan reaksi ke arah produk alkil ester, salah satu reaktan, biasanya alkohol diberikan dalam jumlah yang berlebihan dan air diambil selama reaksi (Kusmiyati, 2008).



Gambar 2.2 Reaksi Esterifikasi Asam Karboksilat (Hartz, 2003)

Biodiesel merupakan salah satu bahan bakar alternatif yang dapat diperbaharui sebagai pengganti dari bahan bakar solar. Biodiesel diproduksi melalui proses transesterifikasi minyak tumbuhan atau lemak hewan atau dengan esterifikasi asam lemak dengan alkohol rantai pendek ditambah katalis homogen basa atau katalis homogen asam. Bahan baku utama produksi biodiesel saat ini adalah *purified palm oil* (PPO) yang diperoleh dari CPO yang telah diolah. Secara khas, CPO mengandung sejumlah signifikan *free fatty acid* (FFA) yang dapat menyebabkan terjadinya pembentukan sabun selama transesterifikasi. Untuk mencegah masalah ini maka pertama-tama sebagian besar *palm fatty acid* (PFA) harus dihilangkan dari CPO. PFA lebih murah daripada PPO (0,37 dibanding 0,74 USD per liter), sehingga PFA akan lebih dikembangkan sebagai bahan baku biodiesel daripada PPO.

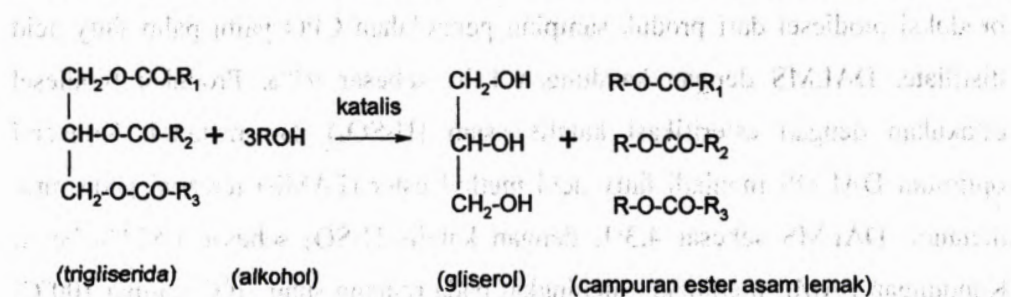
Khan dkk.,(2010) telah melakukan penelitian esterifikasi asam untuk mengurangi kandungan FFA dalam campuran *crude palm oil* dan *crude rubber seed oil* (50:50). Esterifikasi asam dilakukan dengan menggunakan metanol dan katalis H_2SO_4 (asam sulfat). Kondisi optimum reaksi esterifikasi dapat mengurangi kandungan FFA dalam bahan baku sampai kurang dari 0,6% (reduksi 95%). Kondisi optimum terjadi pada reaksi esterifikasi dengan suhu $65^{\circ}C$, perbandingan metanol dengan minyak sebesar 15:1 (perbandingan mol), katalis H_2SO_4 yang digunakan sebanyak 0,5% berat, dan reaksi berlangsung selama 3 jam.

Chongkhong, dkk.,(2007) telah melaporkan hasil penelitiannya tentang produksi biodiesel dari produk samping pengolahan CPO yaitu *palm fatty acid distillate*, DALMS dengan kandungan FFA sebesar 93%. Produksi biodiesel dilakukan dengan esterifikasi katalis asam (H_2SO_4) dan metanol. Konversi optimum DALMS menjadi *fatty acid methyl ester* (FAME) tercapai pada ratio metanol: DALMS sebesar 4,3:1, dengan katalis H_2SO_4 sebesar 1,834% berat. Kandungan FAME meningkat meningkat pada rentang suhu $70^{\circ}C$ sampai $100^{\circ}C$. FAME yang diperoleh dari proses esterifikasi masih mengandung sisa FFA sebesar 1,4% berat sehingga harus dimurnikan dahulu agar mencapai standar biodiesel.

2.6. Transesterifikasi

Proses produksi biodiesel yang dikenal saat ini adalah transesterifikasi lemak atau minyak dari trigliserida dengan methanol (metanolisis) untuk mensintesis metil ester dari asam lemak rantai lurus. Tujuan dari transesterifikasi adalah untuk membuat minyak dengan viskositas yang lebih rendah sehingga dapat diaplikasikan pada mesin diesel. Transesterifikasi adalah proses penggantian gugus alkoksi pada senyawa ester oleh alkohol yang lain. Reaksi transesterifikasi akan bekerja sangat baik dengan penambahan katalis basa atau katalis asam. Basa dapat mengkatalisa reaksi dengan memindahkan sebuah proton dari alkohol sehingga membuat alkohol lebih reaktif. Sedangkan asam dapat mengkatalisa reaksi dengan memberikan proton pada gugus karbonil sehingga membuatnya lebih reaktif. Katalis homogen yang digunakan dalam transesterifikasi diantaranya adalah kalium hidroksida (KOH), natrium hidroksida (NaOH), dan asam sulfat. Sedangkan katalis heterogen beberapa diantaranya yaitu oksida logam atau karbonat (Demirbas, 2008).

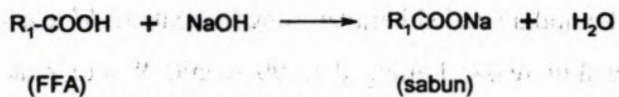
Minyak tumbuhan dan lemak hewan pada umumnya berupa ester dari asam monokarboksilat jenuh dan tidak jenuh dengan gliserida alkohol trihidrat. Ester tersebut dinamakan trigliserida yang dapat bereaksi dengan alkohol dengan bantuan katalis, proses ini disebut transesterifikasi. Satu mol lemak ester dibebaskan pada setiap langkah ketika trigliserida diubah secara bertahap menjadi digliserida, monogliserida, dan akhirnya gliserol. Alkohol yang biasa digunakan dalam produksi biodiesel adalah metanol karena harganya murah (Leung, 2010).



Gambar 2.3 Reaksi Transesterifikasi Trigliserida (Leung, 2010)

Lemak tumbuhan dan hewan kemungkinan mengandung sejumlah kecil air dan FFA. Untuk proses transesterifikasi dengan katalisa basa, katalis basa yang

digunakan dapat bereaksi dengan FFA membentuk sabun. Reaksi ini tidak diinginkan karena sabun menyebabkan yield biodiesel menjadi lebih rendah dan menghambat pemisahan ester dari gliserol. Air yang terbentuk selama reaksi saponifikasi dapat menghambat reaksi transesterifikasi melalui reaksi hidrolisis. Air dapat menghidrolisa trigliserida menjadi digliserida dan membentuk lebih banyak jumlah FFA.



Gambar 2.4 Reaksi Saponifikasi FFA (Leung, 2010)

FFA dapat bereaksi dengan alkohol membentuk ester (biodiesel) melalui reaksi esterifikasi dengan katalis asam. Reaksi ini sangat bermanfaat untuk mengolah minyak atau lemak dengan kandungan FFA tinggi (Leung, 2010).

2.7. Faktor yang Mempengaruhi Transesterifikasi

2.7.1. Kuantitas Alkohol

Salah satu faktor utama yang mempengaruhi *yield* biodiesel adalah perbandingan molar alkohol dan trigliserida. Secara teoritis, reaksi transesterifikasi membutuhkan perbandingan alkohol 3 mol untuk trigliserida 1 mol dengan *yield* ester asam lemak sebanyak 3 mol dan gliserol 1 mol. Penggunaan alkohol berlebih dalam transesterifikasi untuk menjamin bahwa minyak atau lemak mengalami perubahan secara sempurna menjadi ester dan menghasilkan sejumlah besar konversi ester dalam waktu yang singkat. *Yield* biodiesel meningkat ketika perbandingan alkohol dan trigliserida ditingkatkan di atas 3 dan mencapai nilai maksimum. Peningkatan alkohol lebih lanjut melebihi rasio optimal tidak akan meningkatkan *yield* tapi meningkatkan biaya untuk *recovery* alkohol. Molar rasio alkohol dan trigliserida berkaitan dengan jenis katalis yang digunakan. Pada banyak penelitian dengan menggunakan katalis basa, rasio alkohol dan trigliserida adalah 6:1. Ketika persentase FFA dalam minyak atau lemak cukup besar, seperti pada minyak goreng bekas, molar rasio

alcohol dan trigliserida adalah 15:1 untuk transesterifikasi dengan katalisa asam (Leung, 2010).

2.7.2. Waktu Reaksi

Freedman dkk. (1984) menemukan bahwa laju konversi ester asam lemak mengalami peningkatan dengan waktu reaksi. Pada awalnya, reaksi berjalan sangat pelan berkaitan dengan pencampuran dan dispersi alcohol ke dalam minyak, kemudian reaksi berjalan sangat cepat. *Yield* reaksi mencapai maksimum dengan waktu reaksi kurang dari 90 menit. Waktu reaksi yang berlebih akan menyebabkan reduksi *yield* karena reaksi transesterifikasi yang berbalik.

2.7.3. Suhu Reaksi

Suhu berpengaruh terhadap reaksi dan *yield* dari produk biodiesel. Suhu reaksi yang lebih tinggi akan menurunkan viskositas minyak, akibatnya laju reaksi menjadi meningkat sehingga waktu reaksi berjalan lebih cepat. Ketika suhu reaksi ditingkatkan di luar batas suhu optimal maka *yield* produk biodiesel menurun karena suhu reaksi yang lebih tinggi mempercepat reaksi saponifikasi trigliserida. Suhu reaksi harus kurang dari titik didih alcohol agar alcohol tidak berkurang karena penguapan. Suhu optimal reaksi berada pada rentang 50°C sampai 60°C tergantung pada minyak yang digunakan.

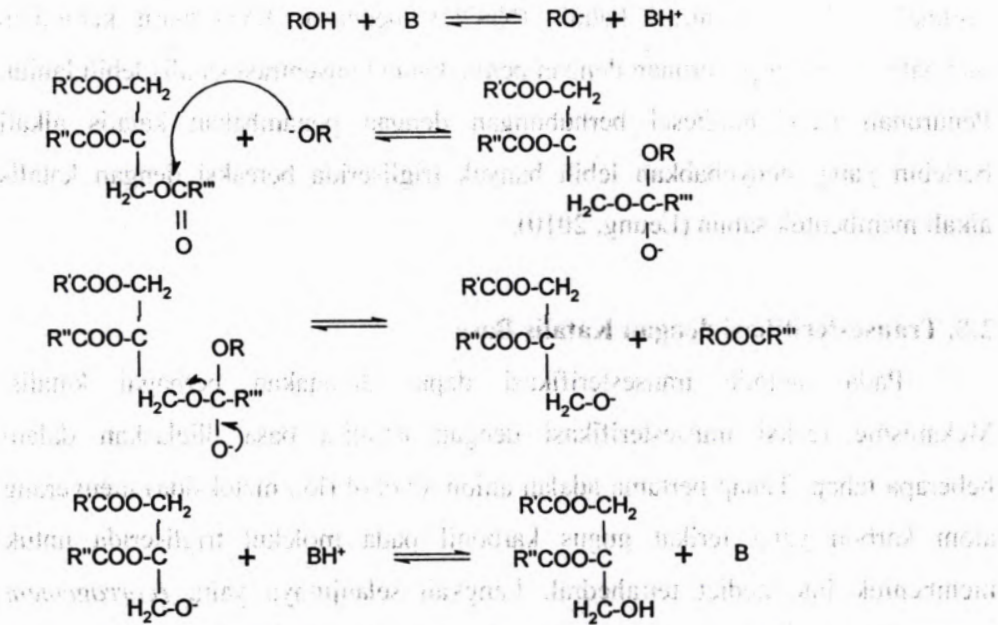
2.7.4. Konsentrasi Katalis

Konsentrasi katalis dapat mempengaruhi *yield* produk biodiesel. Katalis yang sering digunakan di dalam reaksi adalah natrium hidroksida (NaOH). Namun, Freedman dkk.,(1984) menemukan bahwa natrium metoksida lebih efektif daripada NaOH karena sedikit air terbentuk ketika NaOH bercampur dengan metanol, akibatnya berpengaruh terhadap *yield* produk karena reaksi hidrolisis. Oleh karena itu katalis harus ditambahkan terlebih dahulu ke dalam metanol kemudian dicampur dengan minyak. Konsentrasi katalis meningkatkan konversi trigliserida sehingga *yield* produk biodiesel juga meningkat. Hal ini disebabkan jumlah katalis yang tidak cukup menghasilkan konversi trigliserida menjadi ester asam lemak yang tidak sempurna. Biasanya *yield* mencapai nilai

optimal ketika konsentrasi katalis (NaOH) mencapai 1,5% berat kemudian mengalami sedikit penurunan dengan peningkatan konsentrasi katalis lebih lanjut. Penurunan *yield* biodiesel berhubungan dengan penambahan katalis alkali berlebih yang menyebabkan lebih banyak trigliserida bereaksi dengan katalis alkali membentuk sabun (Leung, 2010).

2.8. Transesterifikasi dengan Katalis Basa

Pada metode transesterifikasi dapat digunakan berbagai katalis. Mekanisme reaksi transesterifikasi dengan katalisa basa dijelaskan dalam beberapa tahap. Tahap pertama adalah anion alkohol (ion metoksida) menyerang atom karbon yang terikat gugus karbonil pada molekul trigliserida untuk membentuk intermediet tetrahedral. Langkah selanjutnya yaitu *rearrangement* intermediet tetrahedral menghasilkan ester asam lemak dan digliserida. Ketika NaOH, KOH, K_2CO_3 dan katalis lain yang sejenis dicampurkan dengan alkohol maka katalis yang sebenarnya yaitu gugus alkoksida terbentuk. Untuk transesterifikasi katalisa basa maka gliserida dan alkohol harus *anhydrous* karena air menyebabkan reaksi berubah secara parsial menjadi saponifikasi yang menghasilkan sabun (Singh dkk., 2010).



Gambar 2.5 Mekanisme Reaksi Transesterifikasi dengan Katalis Basa pada Minyak Tumbuhan (Singh, 2010)

Menurut National Board Biodiesel (2003), transesterifikasi dengan katalis basa lebih ekonomis dibandingkan katalis asam karena :

- reaksi berlangsung pada suhu rendah (60-65°C) dan tekanan rendah (20 psi)
- randemen tinggi (> 90%)
- mekanisme reaksinya cepat karena tidak melalui pembentukan intermediet
- tidak membutuhkan bahan yang mahal

Katalis yang biasa digunakan dalam metode transesterifikasi dengan basa adalah natrium hidroksida (NaOH) dan natrium metoksida (NaOCH₃). Menurut Freedman et al (1984), pembentukan alkil ester dengan metode transesterifikasi menggunakan basa berlangsung optimal pada kondisi berikut :

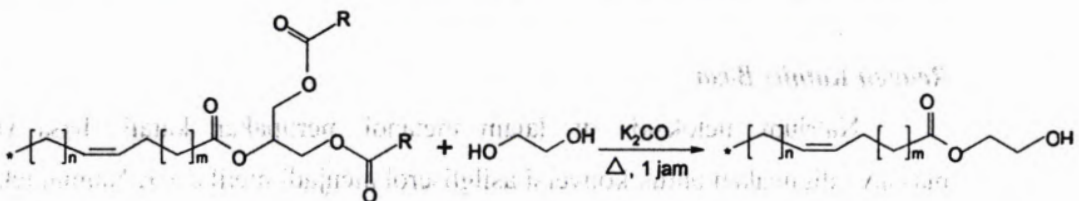
- kandungan asam lemak bebas (FFA) dalam minyak < 0,5%
- alkohol yang digunakan harus bebas air
- konversi optimal tercapai saat perbandingan molar alkohol dan minyak 6:1
- untuk skala laboratorium digunakan NaOH 0,5%, tetapi untuk skala besar digunakan NaOH 1,0%

- katalis harus disimpan pada tempat bebas udara untuk mencegah terjadinya oksidasi katalis

Jika kondisi diatas digunakan pada transesterifikasi minyak dengan alkohol misalnya metanol dan butanol (C₄H₉OH) pada suhu 60°C, 70°C dan 114°C selama 1 jam, maka akan diperoleh randemen sebesar 96-98% (Freedman et al, 1984).

Metode transesterifikasi dengan basa hanya sesuai untuk minyak nabati dengan kadar asam lemak bebas (FFA) < 0,5% (w/w) dan kadar air < 0,06% (w/w) (Knothe et al, 2005). FFA dapat bereaksi dengan katalis basa membentuk sabun dan air. Terbentuknya sabun menyebabkan berkurangnya jumlah katalis yang dibutuhkan untuk reaksi transesterifikasi sehingga tidak semua minyak terkonversi menjadi metil ester (Hamid dan Yusuf, 2002).

Rezende, dkk. (2005) telah melakukan transesterifikasi dengan katalisa basa untuk sintesis aditif peningkat lubrisitas solar. Bahan baku trigliserida berasal dari minyak kedelai dan 1,2-etanadiol digunakan sebagai sumber alkohol, dengan rasio molar alkohol : minyak sebesar 10:1. Katalis yang digunakan adalah kalium karbonat (K₂CO₃) dengan proses reflux selama 1 jam.



Gambar 2.6 Reaksi Transesterifikasi dengan Katalis K₂CO₃ pada Minyak Kedelai (Rezende, 2005)

Tabel 2.4 Perbandingan Metode Transesterifikasi dengan Metanol

Metode	Suhu Reaksi (K)	Waktu Reaksi (menit)
Proses katalitik asam atau basa	303-338	60-360
BF ₃ -metanol	360-390	20-50
Katalis CH ₃ ONa	293-298	4-6
Metanol superkritis non katalitik	523-573	6-12
Metanol superkritis katalitik	523-573	0,5-1,5

(Sumber: Demirbas, 2008)

2.9. Kromatografi Gas (KG)

Kromatografi gas metil ester asam lemak dengan FID (*flame ionization detection*) adalah metode yang sering digunakan untuk analisa asam lemak. Adanya kolom kromatografi kapiler atau wall-coated open-tubular (WCOT) dengan berbagai fase diam yang berbeda, telah memberikan kemampuan resolusi yang sangat bagus tanpa memperhatikan jenis sampel. Analisa asam lemak melibatkan 2 langkah utama yaitu preparasi metil ester asam lemak, *fatty acid methyl ester* (FAME) dan analisa FAME dengan kromatografi gas.

2.9.1 Preparasi FAME

Optimisasi langkah derivatisasi sangat penting agar didapatkan hasil kuantitatif secara akurat. Defisiensi prosedur pada umumnya berkaitan dengan preparasi sampel, seperti: (1) konversi lemak menjadi FAME yang tidak sempurna; (2) perubahan komposisi asam lemak asli selama esterifikasi termasuk pembentukan isomer posisi dan atau isomer geometri. Reagen esterifikasi (reagen yang mengubah asam lemak menjadi ester) dan reagen transesterifikasi (yang mengubah asilgliserol menjadi ester asam lemak) terdapat dua kategori, yaitu: reagen dengan katalis asam dan reagen dengan katalis basa.

Reagen Katalis Basa

Natrium metoksida di dalam metanol merupakan katalis basa yang biasanya digunakan untuk konversi asilgliserol menjadi metil ester. Namun teknik ini tidak berguna ketika sampel mengandung asam lemak bebas dalam jumlah besar. Metode transesterifikasi ini bisa berlangsung sangat cepat pada suhu kamar. Dalam kondisi yang sejuk, reagen tidak menyebabkan isomerisasi dari ikatan rangkap yang dapat membuat kromatogram menjadi rumit.

Kekurangan dari reagen transesterifikasi dengan katalis basa adalah tidak dapat mengubah FFA menjadi FAME. Kondisi reaksi yang dibutuhkan adalah anhydrous sebagaimana keberadaan air menyebabkan saponifikasi sehingga banyak asam lemak yang hilang. Penggunaan basa dalam konsentrasi yang tinggi dan temperatur yang tinggi dapat menghasilkan pembentukan asam lemak terkonjugasi. Natrium metoksida adalah reagen metilasi yang seringkali

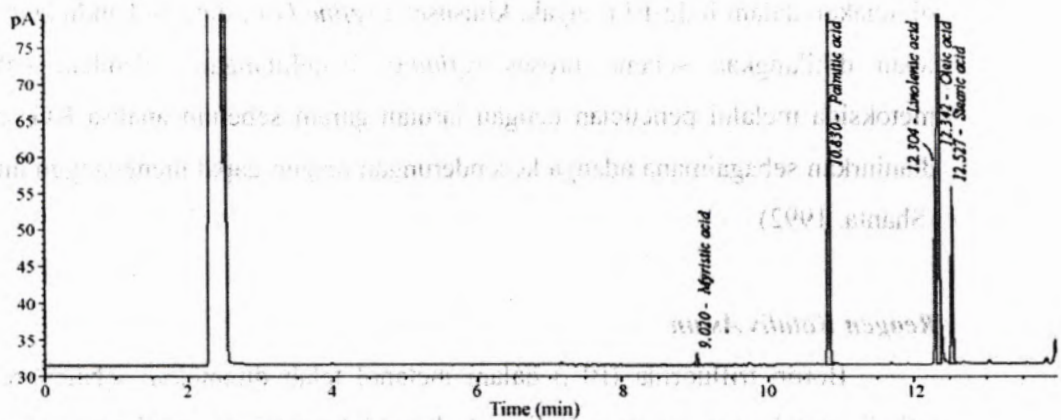
digunakan dalam industri minyak, khususnya *refined oil*, dimana kandungan FFA telah dihilangkan selama proses *refining*. Penghilangan kelebihan natrium metoksida melalui pencucian dengan larutan garam sebelum analisa KG sangat dianjurkan sebagaimana adanya kecenderungan reagen dapat mengganggu analisa (Shanta, 1992).

Reagen Katalis Asam

Boron trifluorida (BF_3) dalam metanol telah ditemukan sebagai reagen terbaik untuk mengubah asilgliserol dan FFA menjadi metil ester diantara berbagai reagen katalis asam lainnya (seperti asam sulfat dalam metanol dan asetil klorida dalam metanol).

Metcalf (1961) telah melakukan preparasi ester asam lemak untuk analisa KG dengan menggunakan reagen BF_3 dalam metanol. Satu seri asam lemak komersial yang mengandung 6 sampai 18 karbon diesterifikasi dengan prosedur BF_3 dalam methanol dan hanya membutuhkan waktu 2 menit. Persen recovery (yang ditentukan dengan menimbang berat) dan nilai FFA (ditentukan melalui titrasi dengan basa) memberikan hasil yang bagus. Asam lemak bebas (FFA) yang tersisa dari ester hanya sekitar 1%. Kandungan FFA yang kecil tersebut tidak memberikan pengaruh pada analisa KG.

Aplikasi khusus kromatografi gas pada minyak tumbuhan adalah menentukan minyak tunggal di dalam campuran. Tujuan ini dapat dicapai dengan analisa statistik data KG dan asam lemak dan kandungan lainnya. Pendekatan ini diuji dengan campuran yang mengandung dua, tiga, atau enam minyak (seperti jagung, kedelai, bunga matahari, kelapa sawit, biji kelapa sawit, kelapa, dan zaitun). Kolom yang digunakan untuk analisa FAME adalah kolom kaca 2 meter terbungkus dengan 10% dietilen glikol suksinat (DEG) pada Chromosorb W (Shanta, 1992).



Gambar 2.7 Kromatogram GC DALMS (Posada, 2007)

2.10. Kromatografi Gas-Spektrometer Massa (KG-SM)

Sistem KG-SM yang umum digunakan dalam analisa metil ester terdiri atas kolom kromatografi gas yang terhubung dengan spektrometer massa serta perangkat komputer. Prinsip dari KG-SM adalah pemisahan komponen-komponen dalam campuran dan setiap komponen dapat ditentukan spektrum massanya dengan ketelitian yang tinggi. Spektrum massa merupakan rangkaian puncak-puncak yang berbeda-beda tingginya. Bentuk spektrumnya tergantung dari sifat molekul, potensial ionisasi, mudah tidaknya sampel itu menguap dan konstruksi alat. Untuk menghasilkan spektrum massa, dalam proses ionisasi berkas elektron digunakan minimal 7-15 mv. Semakin besar energi berkas elektron maka intensitas ion molekuler makin kecil karena kelebihan energi yang diterima digunakan untuk berfragmentasi menjadi massa-massa yang lebih kecil. Untuk molekul dengan jumlah atom-atom yang besar, jumlah ion-ion positif yang dihasilkan juga besar. Untuk berkas dengan energy 50-70 eV, umumnya pola reproduksibel dapat diperoleh.

Massa ion bermanfaat untuk mengidentifikasi senyawa. Intensitas dari puncak ion molekuler tergantung pada kestabilan ion yang terbentuk. Kestabilan dari ion dipengaruhi oleh struktur, dan ini tercermin pada molekul. Puncak yang paling tinggi dari spectrum massa disebut base peak. Spektrum massa fragmen-fragmen yang kecil berasal dari tumbukan-tumbukan electron dengan molekul induk. Berkas electron dengan energy 70 eV akan memecah ion molekuler menjadi

fragmen-fragmennya. Kelimpahan ion-ion dinyatakan dalam % dari base peak atau jumlah total dari ion yang dihasilkan (Khopkar, 2003).

Analisis dengan KG-SM lebih menguntungkan daripada NMR karena dapat menganalisis senyawa dalam bentuk renik. Bila NMR proton paling mutakhir dapat dijalankan untuk senyawa dengan konsentrasi 0,5 mg/ml, maka KG-SM mampu mendeteksi senyawa yang sama dengan konsentrasi 100 kali lebih kecil. KG-SM ini hanya dapat dilakukan pada senyawa-senyawa stabil yang tidak merusak fasa diam, sehingga suatu senyawa yang mengandung gugus hidroksil bebas harus diasetilasi dulu sebelum dianalisis (Mc Nair dan Bonelli, 1988).

Rezende dkk., (2004) telah berhasil melakukan analisa kualitatif aditif peningkat lubrisitas yaitu senyawa turunan dari minyak linoleat dengan metode Kromatografi Gas-Spektrometer Massa (KG-SM). Berdasarkan penelitian tersebut dapat dibuktikan bahwa metode KG-SM merupakan metode dengan tingkat reliabilitas tinggi, preparasi sampel dan instrumentasi yang sederhana, waktu analisa yang sangat singkat, dan otomatisasi yang lengkap sehingga sangat cocok untuk kontrol kualitatif senyawa aditif peningkat lubrisitas.

Pada penelitian Rezende dkk., (2005) menampilkan hasil karakterisasi KG-SM senyawa aditif peningkat lubrisitas solar yang disintesis dari transesterifikasi minyak kedelai dengan 1,2-etanadiol menghasilkan 2-hidroksi-etil ester. Spektrum massa dari senyawa 2-hidroksi-etil linoleat dikarakterisasi dengan keberadaan tiga puncak: m/z 262, m/z 263, dan m/z 324.



... dan ...
... (Kurniawan, 2003)

... lebih menggunakan ...
... dalam bentuk ...
... dengan konsentrasi 0,5 mg/ml, maka
... yang sama dengan konsentrasi 100 kali
... pada ...
... yang menggunakan ...
... dan ...

... (2004) telah berhasil melakukan analisis kualitatif untuk
... dan minyak ...
... (Kurniawan, 2003) berdasarkan penelitian terdahulu
... dengan tingkat
... yang sederhana, serta
... yang sangat akurat dan otomatisasi yang lengkap sehingga sangat cocok
... untuk analisis.

Halaman ini sengaja dikosongkan

...
...
...
...
...



The background of the page is a repeating pattern of the ITS logo. Each logo consists of a green square containing a white circular emblem with a stylized figure inside, and the text 'ITS Institut Teknologi Sepuluh Nopember' to its right.

BAB III METODOLOGI PENELITIAN

BAB III

METODOLOGI PENELITIAN

3.1. Alat dan Bahan

3.1.1. Peralatan

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini adalah gelas piala, gelas ukur, corong pisah, labu distilasi, neraca analitik, pengaduk magnetik, termometer, evaporator vakum, chamber kromatografi lapis tipis (KLT), botol vial, pipet pasteur, pinset, oven, seperangkat alat ekstraksi, seperangkat alat refluk dan seperangkat alat Kromatografi Gas-Spektroskopi Massa (KG-SM).

3.1.2. Bahan

Bahan yang dibutuhkan dalam penelitian ini adalah DALMS, metil oleat, metanol, BF₃-metanol, n-heksana, asam asetat, dietil eter, HCl 10 %, K₂CO₃, Na₂SO₄, aquades, etil asetat, propilen glikol, dan 1,2-etanadiol.

3.2. Prosedur Kerja

3.2.1. Pengambilan cuplikan

Cuplikan yang digunakan dalam penelitian ini adalah metil oleat dan DALMS hasil samping pengolahan minyak goreng kelapa sawit dari PT. Wilmar Nabati Indonesia, Gresik.

3.2.2. Transesterifikasi Metil Oleat dengan Propilen Glikol dan Etilen Glikol

Transesterifikasi metil oleat dengan propilen glikol dilakukan dalam perbandingan molar 1:10 dan katalis K₂CO₃ (5% berat FAME). Kondisi refluks untuk transesterifikasi berlangsung pada suhu 150 °C selama 3 jam. Produk didiamkan sampai suhu kamar lalu dinetralkan dengan penambahan HCl, selanjutnya didiamkan sampai terbentuk dua lapisan. Lapisan air dibuang sedangkan lapisan ester diencerkan dengan 5x10 mL etil asetat. Fraksi etil asetat dicuci dengan 5x10 mL aquades dan dikeringkan dengan Na₂SO₄ anhidrat. Etil asetat sisa diuapkan dengan penguap vakum sehingga diperoleh ester

terhidroksilasi. Metode yang sama dilakukan untuk transesterifikasi metil oleat dengan etilen glikol.

3.2.3. Sintesis Ester Terhidroksilasi dari DALMS

3.2.3.1. Esterifikasi DALMS

Esterifikasi dilakukan untuk sintesis metil ester DALMS. Sintesis dilakukan dengan esterifikasi DALMS dengan metanol dalam perbandingan molar sebesar 1:10 dengan katalis BF_3 -metanol. Campuran direfluks pada suhu 60°C selama 45 menit. Kemudian campuran dibiarkan sampai suhu kamar, selanjutnya ditambahkan dengan 5×10 mL aquades, lalu diekstrak dengan 5×10 mL n-heksana. Lapisan air dibuang. Kemudian metil ester dibebaskan dari pelarutnya (n-heksana) dengan rotary evaporator.

3.2.3.2. Transesterifikasi Metil Ester DALMS dengan Propilen Glikol dan Etilen Glikol

Pembuatan ester terhidroksilasi dilakukan melalui transesterifikasi metil ester DALMS dengan propilen glikol dalam perbandingan molar 1:10 dan katalis K_2CO_3 (5% berat FAME). Transesterifikasi dilakukan dengan refluks pada suhu 150°C selama 3 jam lalu dibiarkan sampai suhu kamar. Produk yang diperoleh dinetralkan dengan penambahan larutan HCl 10 % lalu didiamkan beberapa saat sampai terbentuk dua lapisan. Lapisan air dibuang kemudian lapisan ester diencerkan dengan 5×10 mL etil asetat. Fraksi etil asetat dicuci dengan 5×10 mL aquades dan dikeringkan dengan Na_2SO_4 anhidrat. Etil asetat sisa diuapkan dengan penguap vakum sehingga diperoleh ester terhidroksilasi. Metode yang sama dilakukan untuk transesterifikasi metil ester PFAD dengan etilen glikol

3.2.4. Identifikasi Produk Sintesis dengan KG-SM

Pemantauan hasil reaksi dilakukan dengan Kromatografi Gas (KG) Hewlett-Packard 6890 yang digabung dengan Spektrometer Massa (SM). Tujuannya adalah untuk identifikasi komponen senyawa hasil. Senyawa metil ester terhidroksilasi yang akan dianalisa, dilarutkan dalam kloroform sebanyak 1 mg/1mL lalu disuntikkan ke dalam kolom KG-SM dengan kolom HP-5 MS.

Kondisi operasi 50°C selama 3 menit awal, ditingkatkan hingga 250 °C dengan laju 12°C /menit serta dijaga tetap pada 250 °C selama 18.67 menit. Gas Pembawa adalah helium dengan arus 1.2 mL/min dan energi ionisasi 70 eV.

Figure 2.10: Total Ion Chromatogram (TIC) of the sample.



BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1. Transesterifikasi Metil Oleat dengan Propilen Glikol

Sintesis metil ester terhidroksilasi dilakukan melalui transesterifikasi metil oleat dengan propilen glikol dan katalis K_2CO_3 . Metil ester terhidroksilasi yang dihasilkan berwarna coklat tua dan didapatkan produk sebanyak 265 mL.

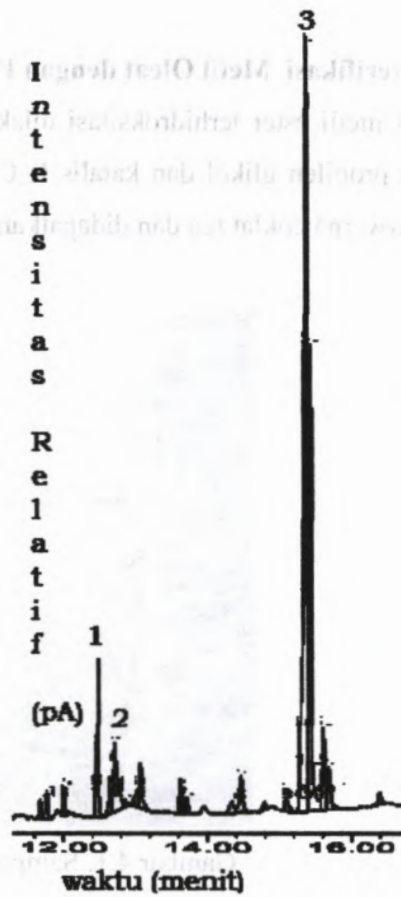


Gambar 4.1. Sampel metil oleat (1)

Pembentukan metil ester terhidroksilasi dilakukan dengan mereaksikan metil oleat dan propilen glikol (1,2-propanadiol) dengan rasio molar 1:10. Sampel direfluks pada suhu $150^{\circ}C$ di bawah titik didih propilen glikol $188,2^{\circ}C$ selama 3 jam sehingga reaksi berlangsung sempurna.

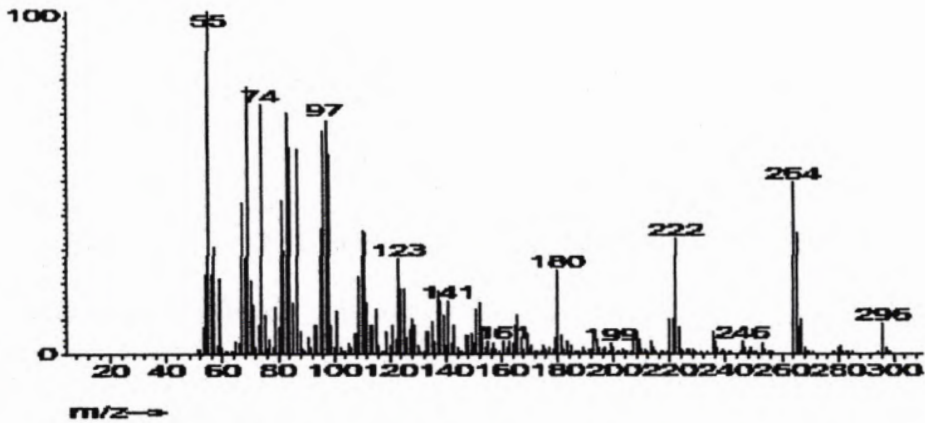
Senyawa metil ester terhidroksilasi yang terbentuk berwarna coklat tua dan lebih gelap daripada metil oleat. Pemantauan hasil metil ester terhidroksilasi dilakukan melalui analisa KGSM dengan kondisi kromatografi sesuai dengan prosedur kerja.

Kromatogram hasil transesterifikasi metil oleat dengan propilen glikol ditunjukkan pada Gambar 4.2. Berdasarkan hasil kromatogram dapat dianalisa tiga puncak utama dengan kandungan terbesar di dalam senyawa hasil sintesis.

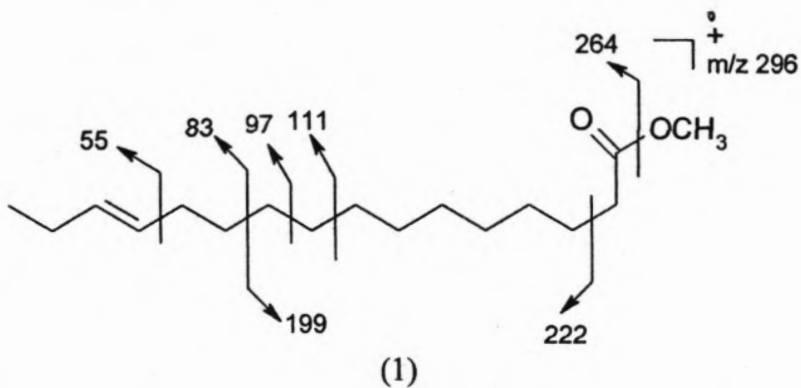


Gambar 4.2. Kromatogram Metil Ester Oleat Terhidroksilasi dengan PGA

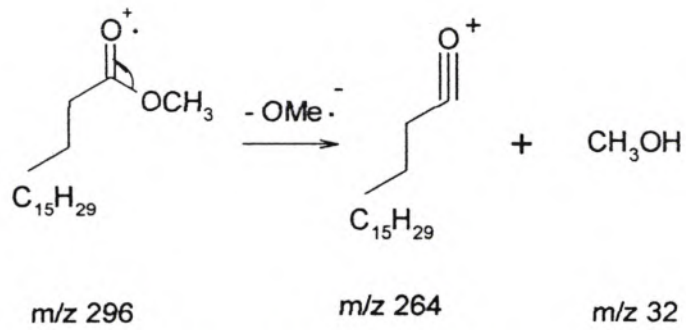
kelimpahan



Gambar 4.3. Spektrum massa puncak nomor 1 ($t_R = 12,48$)



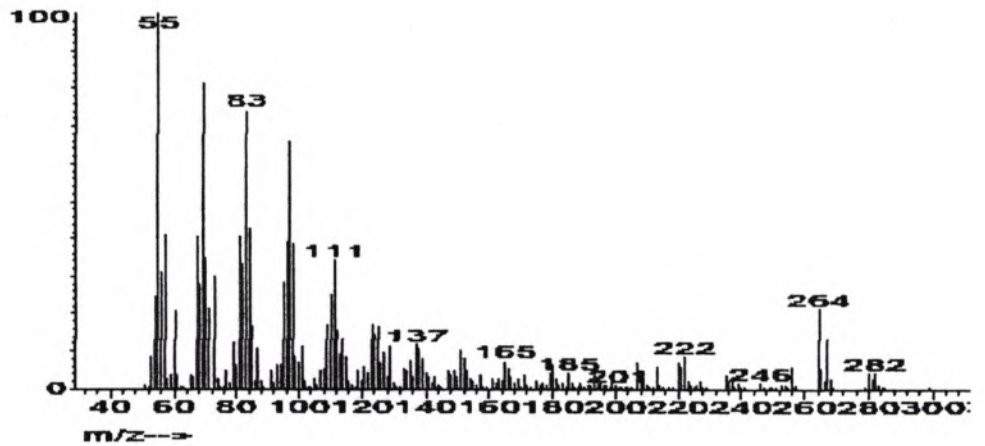
Puncak no. 1 ($t_R = 12,48$ menit) selanjutnya dieksplotasi pada spektrum massa dari puncak metil oleat (1) ditunjukkan pada Gambar 4.3. Puncak dasar dengan m/z 55 merupakan puncak khas ester asam lemak tak jenuh, dihasilkan dari pemutusan ikatan C-C. Puncak ion molekul pada m/z 296 dihasilkan melalui penataan ulang McLafferty serta pelepasan $C_4H_7^+$ ($m/z=55$). Pelepasan CH_3OH ($m/z=32$) menghasilkan fragmen ion $C_{18}H_{33}O^+$ ($m/z=264$) dilihat pada gambar 4.4. berikut:



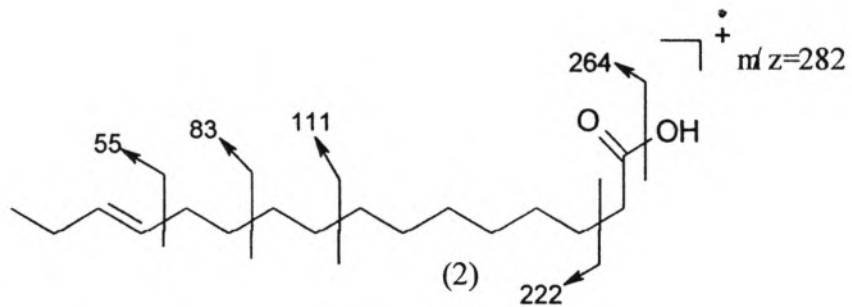
Gambar 4.4. Proses pemecahan metil ester asam oleat

Puncak nomor 2 dengan waktu retensi ($t_R = 12,72$ menit) diidentifikasi dengan mengkarakterisasi fragmentasi pada Gambar 4.5.

kelimpahan

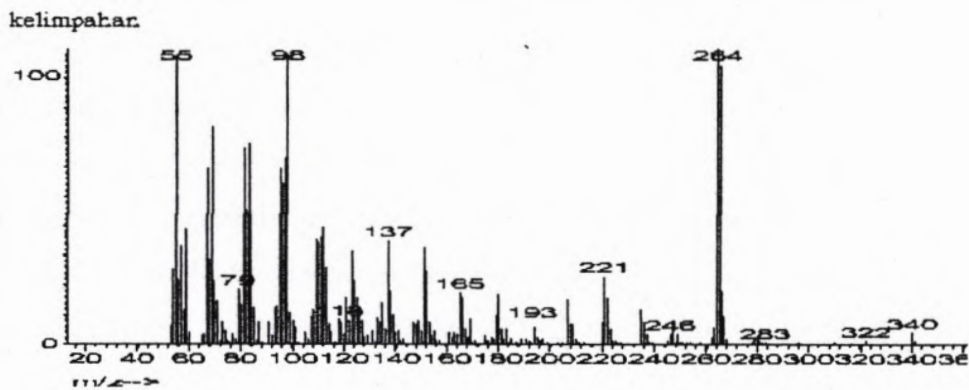


Gambar 4.5. Spektrum massa puncak nomor 2 ($t_R = 12,72$)

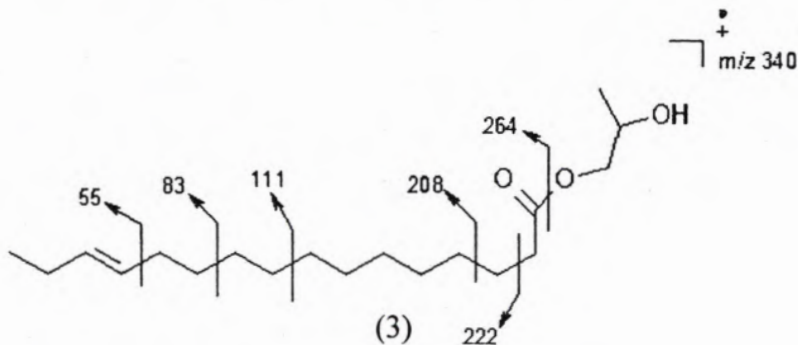


Puncak dasar dengan m/z 55 menunjukkan bahwa puncak tersebut adalah asam lemak tak jenuh yaitu pelepasan $C_4H_7^+$ (m/z 55). Puncak ion molekul pada m/z 282 diperoleh melalui penataan ulang McLafferty. Pelepasan H_2O (m/z 18) menghasilkan fragmen ion dengan m/z 264. Karakter ion dari asam lemak tak jenuh tunggal adalah m/z 55. Karakter ion 55, 264, dan 282 mengindikasikan bahwa spektrum massa pada gambar 4.5. merupakan spektra massa dari asam oleat ($C_{18}H_{34}O_2$).

Puncak no. 3 ($t_R = 15,36$ menit) selanjutnya dieksploitasi pada spektrum massa dari puncak 2-hidroksi propil oleat (3) ditunjukkan pada Gambar 4.6.



Gambar 4.6. Spektrum massa puncak nomor 3 ($t_R = 15,36$)



Ion molekul dari 2-hidroksi propil oleat (3) yaitu m/z 340. Puncak dasar (*base peak*) dengan m/z 55 menunjukkan bahwa puncak tersebut adalah ester asam lemak tak jenuh, dihasilkan dari pemutusan ikatan C-C melalui penataan ulang McLafferty serta pelepasan $C_4H_7^+$ (m/z 55). Adanya fragmen ion pada m/z 55, 264, dan 340 mengindikasikan spektra massa senyawa 2-hidroksi propil oleat (2).

Tabel 4.1. Komposisi Metil Oleat Terhidroksilasi dengan Propilen Glikol

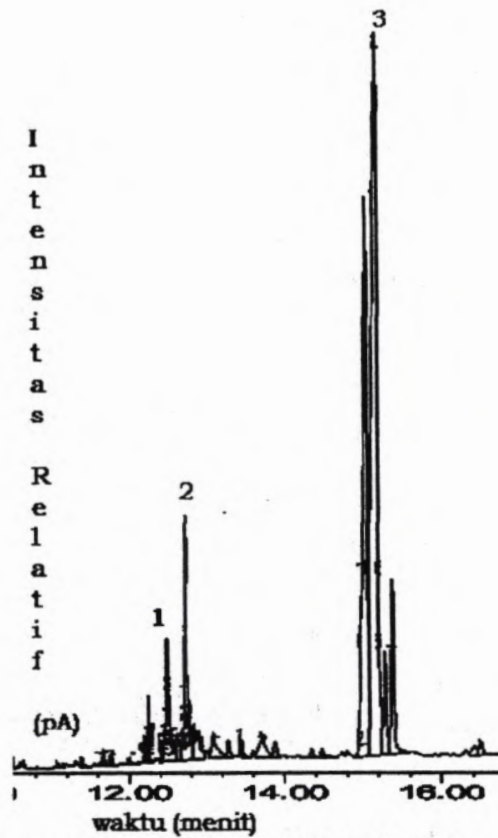
Puncak	Senyawa	% Area
1	Metil oleat	3,6
2	Asam oleat	4,11
3	2-hidroksi propil oleat	36,79

Senyawa 2-hidroksi propil oleat (3) dengan konsentrasi sebesar 36,79% diperoleh dari transesterifikasi metil oleat dengan propilen glikol. Transesterifikasi berjalan dengan rasio molar metil oleat dan propilen glikol (1,2-propanadiol) sebesar 1:10 dan direfluks pada suhu 150°C selama 3 jam. Senyawa metil oleat masih ditemukan di dalam senyawa hasil sintesis disebabkan reaksi transesterifikasi yang berjalan belum sempurna, sehingga diperlukan penelitian lebih lanjut untuk mendapatkan kondisi optimum dari transesterifikasi. Keberadaan asam oleat di dalam senyawa hasil sintesis berpeluang besar produk yang dihasilkan menjadi aditif peningkat lubrisitas solar. Hal ini didasarkan pada penelitian Knothe, dkk. (2005) bahwa asam lemak bebas bisa meningkatkan lubrisitas minyak solar.

4.2. Transesterifikasi Metil Oleat dengan Etilen Glikol

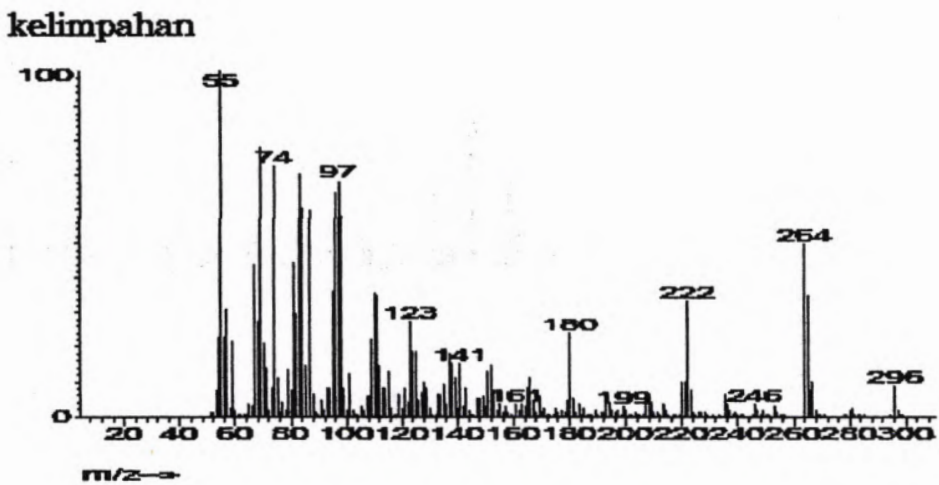
Transesterifikasi untuk sintesis ester terhidroksilasi dilakukan dengan mereaksikan metil oleat dan etilen glikol. Senyawa metil ester terhidroksilasi yang terbentuk berwarna coklat tua dan lebih gelap daripada metil oleat sebanyak 256,46 mL. Pemantauan hasil metil ester terhidroksilasi dilakukan melalui analisa KGSM.

Kromatogram hasil transesterifikasi metil oleat dengan etilen glikol ditunjukkan pada Gambar 4.7. Berdasarkan hasil kromatogram dapat dianalisa tiga puncak utama dengan kandungan terbesar di dalam senyawa hasil sintesis.



Gambar 4.7. Kromatogram Metil Oleat Terhidroksilasi dengan Etilen Glikol

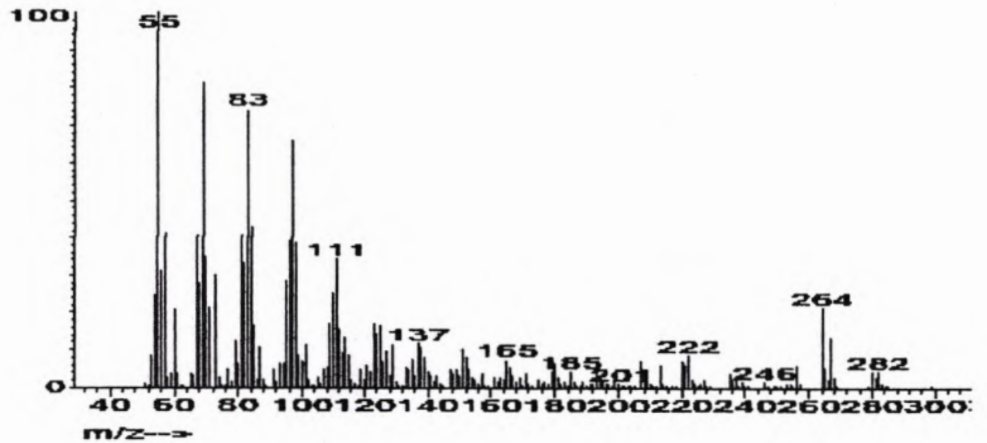
Puncak no. 1 ($t_R = 12,48$ menit) selanjutnya dieksploitasi pada spektrum massa dari puncak metil oleat (1) ditunjukkan pada Gambar 4.8. Adanya fragmen ion pada m/z 55, 264, dan 296 mengindikasikan spektra massa senyawa metil oleat (1).



Gambar 4.8. Spektrum massa senyawa puncak nomor 1 ($t_R = 12,48$)

Puncak no. 2 ($t_R = 12,73$ menit) selanjutnya dieksploitasi pada spektrum massa dari puncak asam oleat (2) ditunjukkan pada Gambar 4.9. Adanya fragmen ion pada m/z 55, 264, dan 282 mengindikasikan spektra massa senyawa asam oleat ($C_{18}H_{34}O_2$) (2).

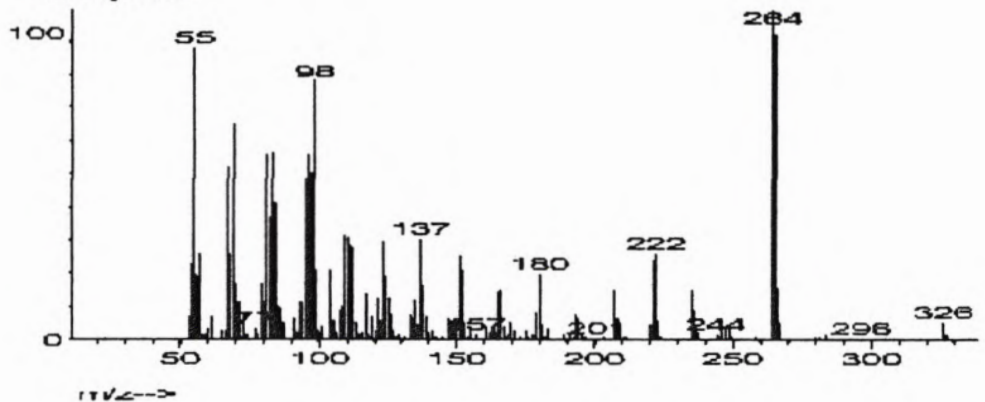
kelimpahan



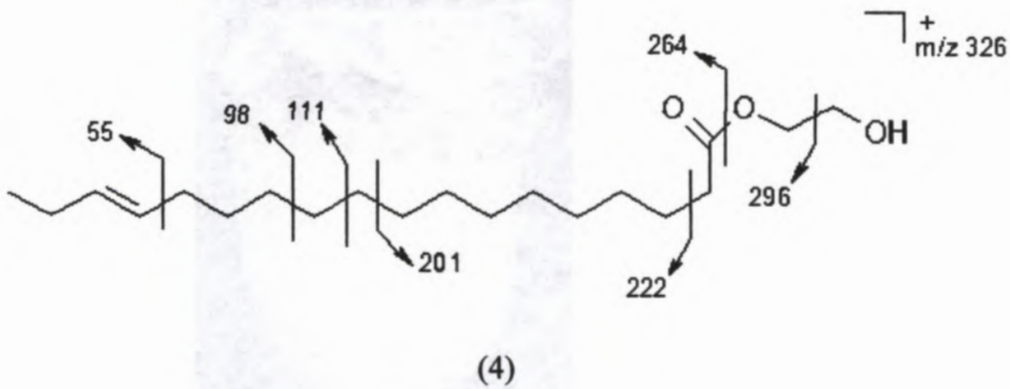
Gambar 4.9. Spektrum massa puncak nomor 2 ($t_R = 12,73$)

Puncak no. 3 ($t_R = 15,18$ menit) selanjutnya dieksploitasi pada spektrum massa dari puncak 2-hidroksi etil oleat (4) ditunjukkan pada Gambar 4.10.

kelimpahan



Gambar 4.10. Spektrum massa puncak nomor 3 ($t_R = 15,18$)



Ion molekul dari 2-hidroksi etil oleat (4) yaitu m/z 326. Fragmen m/z 55, 98, 111, dan 222 diperoleh dengan melepaskan alkena rantai lurus. Adanya fragmen ion pada m/z 55, 98, 111, 264, dan 326 mengindikasikan spektra massa senyawa 2-hidroksi etil oleat (4).

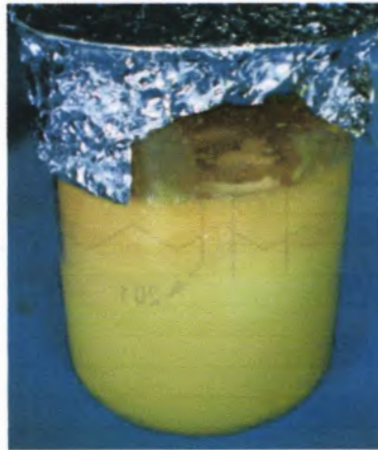
Tabel 4.2. Komposisi Ester DALMS Terhidroksilasi dengan Etilen Glikol

Puncak	Senyawa	% Area
1.	Metil oleat (1)	4,36
2.	Asam oleat (2)	7,18
3.	2-hidroksi etil oleat (3)	41,40

Metil oleat dan etilen glikol dengan rasio molar sebesar 1:10 direfluks pada suhu 150°C selama 3 jam menghasilkan senyawa ester terhidroksilasi yaitu 2-hidroksi etil oleat (4). Keberadaan senyawa metil oleat di dalam senyawa hasil sintesis menunjukkan bahwa reaksi transesterifikasi belum berjalan sempurna. Reaksi transesterifikasi menghasilkan senyawa 2-hidroksi etil oleat (4) dengan konsentrasi hanya sebesar 41,40%.

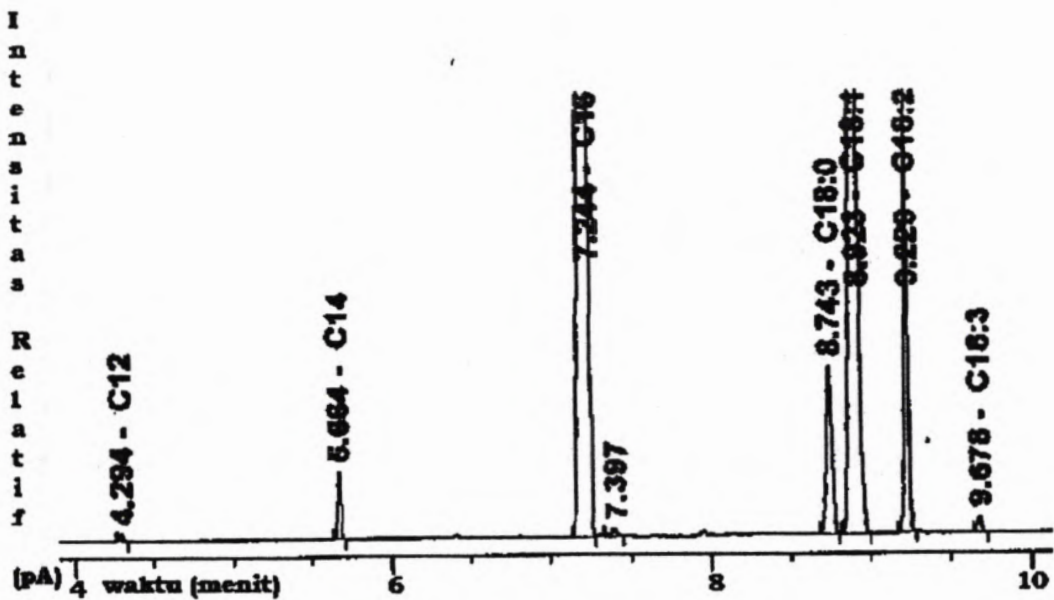
4.3. Analisa Komponen Asam Lemak

Sampel berupa campuran asam lemak Destilat Asam Lemak Minyak Sawit (DALMS) yang berasal dari produk samping *physical refining* CPO PT. Wilmar Nabati Indonesia yang berlokasi di Gresik. Sampel DALMS berwujud padat berwarna putih kekuningan.



Gambar 4.11. DALMS PT. Wilmar Nabati Indonesia, Gresik

Analisa kromatografi gas dilakukan untuk mengetahui kandungan asam lemak apa saja di dalam DALMS. Perlakuan awal, sampel dianalisa dengan kromatografi gas, GC-FID Agilent 7890A menggunakan kolom elite wax untuk analisa metil ester. Sebelum dianalisa, DALMS harus diesterifikasi terlebih dahulu dengan metanol karena alat kromatografi gas hanya bisa mendeteksi asam lemak dalam bentuk metil ester. Kromatogram asam lemak ditunjukkan pada Gambar 4.12. dan data kromatogram diberikan pada Tabel 4.3. Berdasarkan kromatogram pada Gambar 4.12. dapat dianalisa 7 senyawa asam lemak yang terdapat di dalam DALMS dan kandungan asam lemak total sebesar 98,5%.



Gambar 4.12. Kromatogram DALMS

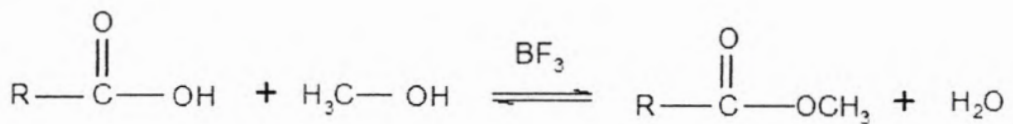
Tabel 4.3. Data Kromatogram PFAD PT. Wilmar Nabati Indonesia

Puncak	Asam Lemak	Konsentrasi Relatif (%)
1	Asam laurat (C12)	0,13
2	Asam miristat (C14)	1,28
3	Asam palmitat (C16)	47,03
4	Asam stearat (C18:0)	4,67
5	Asam oleat (C18:1)	36,36
6	Asam linoleat (C18:2)	9,83
7	Asam linolenat (C18:3)	0,39

Berdasarkan data pada tabel 4.3. di atas dapat diketahui adanya 7 jenis asam lemak yang terdapat di dalam Destilat Asam Lemak Minyak Sawit PT. Wilmar Nabati Indonesia yaitu asam laurat ($C_{12}H_{24}O_2$), asam miristat ($C_{14}H_{28}O_2$), asam palmitat ($C_{16}H_{32}O_2$), asam stearat ($C_{18}H_{36}O_2$), asam oleat ($C_{18}H_{34}O_2$), asam linoleat ($C_{18}H_{32}O_2$), dan asam linolenat ($C_{18}H_{30}O_2$). Komponen asam lemak terbanyak adalah asam palmitat (47,03%) dan asam oleat (36,36%).

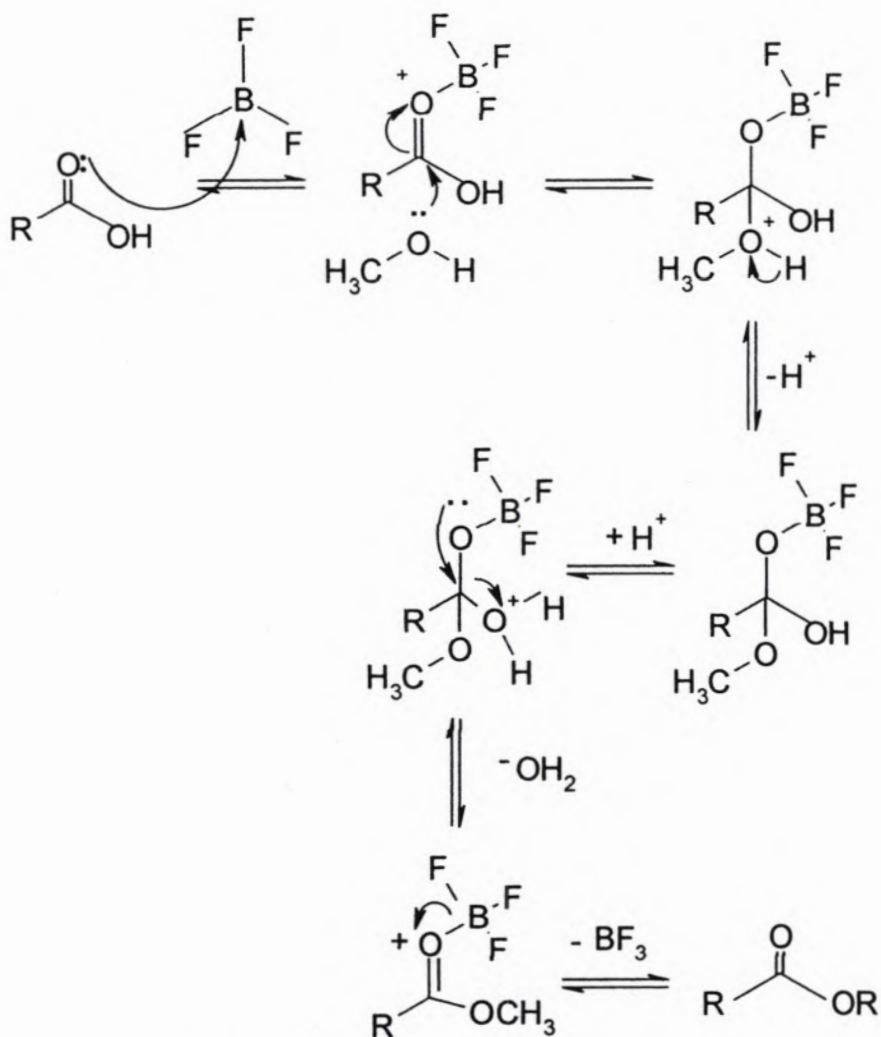
4.4. Esterifikasi DALMS (Destilat Asam Lemak Minyak Sawit)

Proses selanjutnya yaitu proses pembentukan metil ester dari DALMS. Pada penelitian ini dilakukan esterifikasi DALMS dengan metanol dan katalis BF_3 /metanol selama 45 menit. Reaksi esterifikasi DALMS dengan metanol merupakan reaksi reversibel sehingga untuk mendapatkan metil ester maksimal maka kesetimbangan reaksi harus bergeser ke kanan. Untuk meningkatkan kesetimbangan reaksi ke kanan maka komponen reaktan harus berlebih, dalam hal ini adalah metanol. Esterifikasi dilakukan dengan menambahkan katalis BF_3 -metanol ke dalam labu leher tiga yang berisi DALMS dan metanol dengan rasio molar 1:6.



Gambar 4.13. Reaksi Esterifikasi

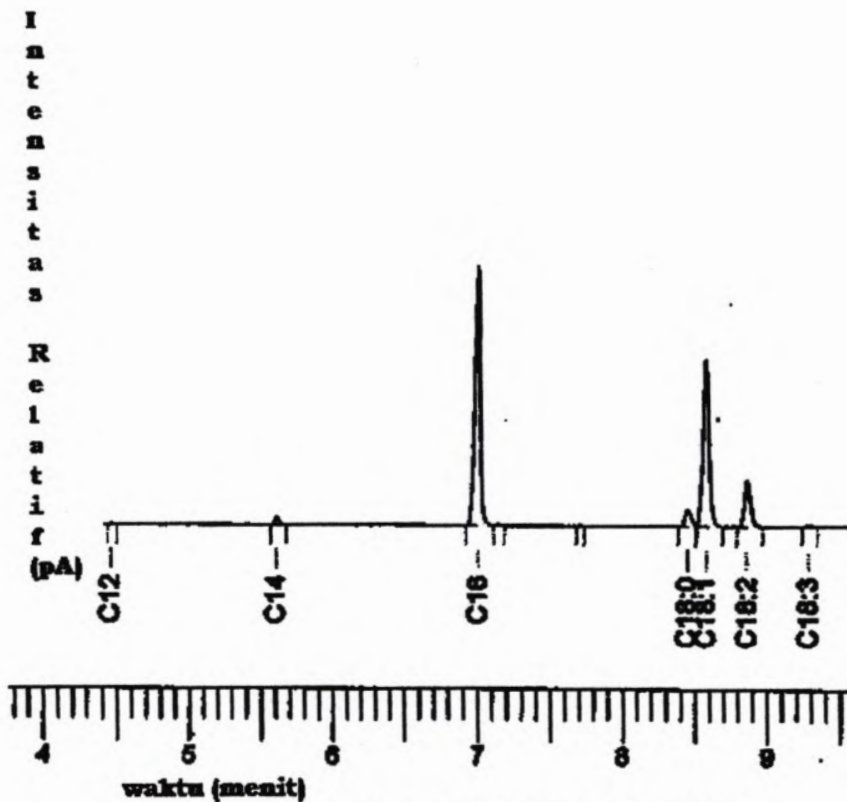
Proses ini didasarkan pada penelitian Metchalfe (1961) yang menyebutkan bahwa esterifikasi 100-200 mg asam lemak menjadi metil ester hanya memerlukan waktu 2 menit dengan penggunaan reagen BF_3 dalam metanol. Hal ini jauh berbeda dengan penelitian yang dikerjakan oleh Freedman (1984) dimana metanolisis minyak kedelai dengan katalis asam sulfat pada suhu 65°C membutuhkan waktu 69 jam. Penggunaan methanol dalam esterifikasi karena methanol merupakan alkohol primer dengan reaktifitas tinggi sehingga esterifikasi berlangsung cepat (Fessenden, 1986). Mekanisme reaksi esterifikasi pembentukan metil ester adalah sebagai berikut:



Gambar 4.14. Mekanisme Esterifikasi DALMS

Setelah ditambahkan katalis BF₃/metanol kemudian sampel direfluks pada suhu 60°C selama 30 menit. Produk yang dihasilkan didiamkan beberapa saat sampai terbentuk dua lapisan yaitu lapisan aquous dan metil ester. Lapisan aquous berwarna coklat kehitaman sedangkan lapisan metil ester berwarna kuning kecoklatan. Kemudian larutan diekstrak dengan aquades dan *n*-heksana untuk didapatkan metil ester. Untuk mengetahui metil ester yang terbentuk dalam reaksi esterifikasi maka dilakukan analisa dengan GC-FID 7890A Agilent dengan kolom elite wax, dimana hasil analisa GC-FID ditunjukkan pada kromatogram pada Gambar 4.15 dan Tabel 4.4. Larutan yang diperoleh dari esterifikasi sebesar 105 mL mengandung metil ester sebesar 87,84 % dan kandungan asam lemak total

sebesar 5,07% telah banyak berkurang dari kandungan awal sebesar 98,5%. Hal ini menunjukkan bahwa reaksi esterifikasi DALMS menjadi metil ester telah dapat terjadi.



Gambar 4.15. Kromatogram Metil Ester DALMS

Tabel 4.4. Data Kromatogram Metil Ester DALMS PT. Wilmar Nabati Indonesia, Gresik

Puncak	Asam Lemak	Konsentrasi Relatif (%)
1	Metil laurat (C12)	0,12
2	Metil miristat (C14)	1,27
3	Metil palmitat (C16)	49,24
4	Metil stearat (C18:0)	3,86
5	Metil oleat (C18:1)	35,29
6	Metil linoleat (C18:2)	9,67
7	Metil linolenat (C18:3)	0,31

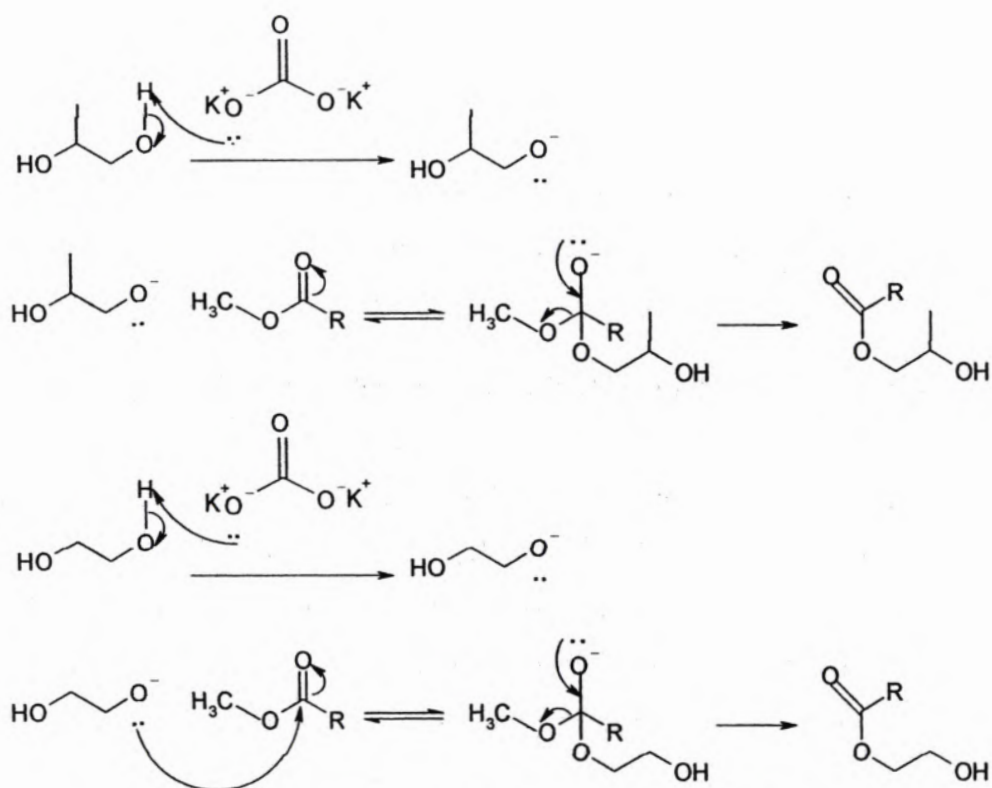
Metil ester diperoleh melalui reaksi esterifikasi DALMS. Semua jenis asam lemak yang terkandung di dalam DALMS dapat mengalami reaksi

esterifikasi seperti yang ditunjukkan pada tabel 4.2. Komponen metil ester yang dihasilkan dari esterifikasi DALMS adalah metil laurat ($C_{13}H_{26}O_2$), metil miristat ($C_{15}H_{30}O_2$), metil palmitat ($C_{17}H_{34}O_2$), metil stearat ($C_{19}H_{38}O_2$), metil oleat ($C_{19}H_{36}O_2$), metil linoleat ($C_{19}H_{34}O_2$), dan metil linolenat ($C_{19}H_{32}O_2$). Metil ester merupakan senyawa antara untuk pembuatan senyawa yang nantinya digunakan sebagai bahan baku pembuatan ester terhidroksilasi pada tahap berikutnya.

4.5. Transesterifikasi Metil Ester DALMS dengan Propilen Glikol

Tahap selanjutnya yaitu sintesis metil ester terhidroksilasi melalui transesterifikasi metil ester DALMS. Sintesis dilakukan dengan menggunakan propilen glikol dan katalis K_2CO_3 . Metil ester terhidroksilasi yang dihasilkan berwarna coklat tua dan didapatkan produk sebanyak 345 mL.

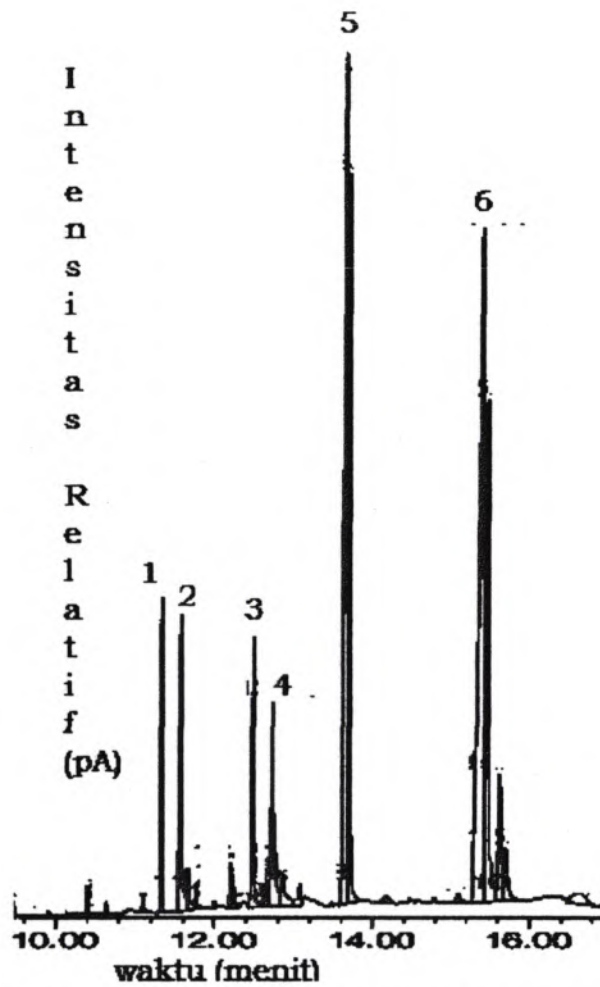
Pembentukan metil ester terhidroksilasi dilakukan dengan mereaksikan metil ester DALMS dan propilen glikol (1,2-propanadiol) dengan rasio molar 1:10. Penggunaan katalis basa K_2CO_3 karena menghasilkan metil ester dengan *yield* yang tinggi dan mengurangi terbentuknya sabun sehingga memudahkan proses pemurnian (Rezende, 2005). Pada reaksi transesterifikasi metil ester DALMS, K_2CO_3 mengaktifkan nukleofil yaitu propilen glikol. Hal ini dilakukan karena propilen glikol merupakan nukleofil besar sehingga harus diaktifkan dengan cara pengambilan proton oleh K_2CO_3 . Sampel direfluks pada suhu $150^\circ C$ di bawah titik didih propilen glikol $188,2^\circ C$ selama 3 jam sehingga reaksi berlangsung sempurna. Mekanisme reaksi transesterifikasi pembentukan ester terhidroksilasi adalah sebagai berikut:



Gambar 4.16. Reaksi Transesterifikasi Pembentukan Ester Terhidroksilasi

Senyawa metil ester terhidroksilasi yang terbentuk mempunyai pH 7 sehingga tidak perlu ditambahkan HCl untuk menetralkan basa K_2CO_3 (katalis). Kemudian diekstraksi dengan etil asetat, lapisan organik dicuci dengan air dan dikeringkan dengan Na_2SO_4 . Sisa pelarut etil asetat selanjutnya diuapkan dengan *rotary vacuum evaporator*. Senyawa ester terhidroksilasi yang terbentuk berwarna coklat tua dan lebih gelap daripada metil ester DALMS. Pemantauan hasil metil ester terhidroksilasi dilakukan melalui analisa KGSM.

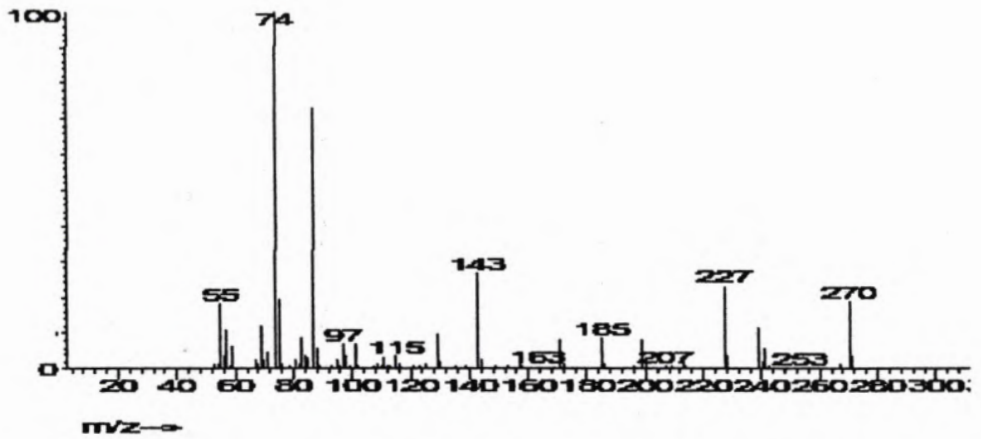
Kromatogram hasil transesterifikasi metil ester DALMS dengan propilen glikol ditunjukkan pada Gambar 4.17. Berdasarkan hasil kromatogram terdapat enam puncak utama dengan kandungan terbesar di dalam senyawa hasil sintesis.



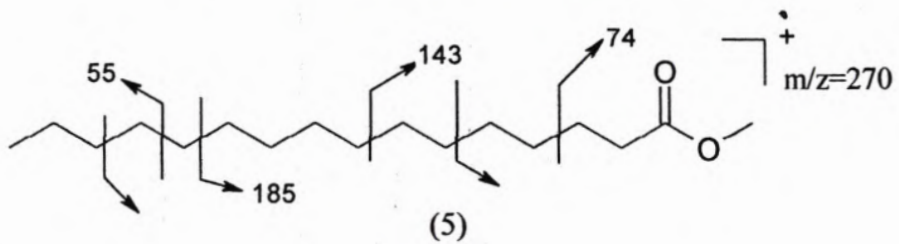
Gambar 4.17. Kromatogram Ester DALMS terhidroksilasi dengan PGA

Masing-masing puncak kromatogram selanjutnya dieksploitasi untuk memperoleh spektrum massanya. Puncak nomor 1 dengan waktu retensi 11,34 menit menghasilkan spektrum massa sebagai berikut.

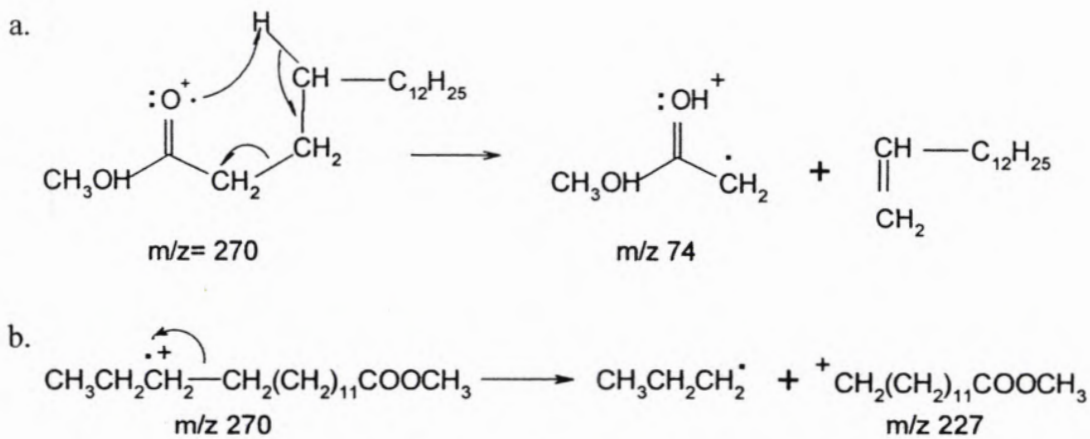
kelimpahan



Gambar 4.18. Spektrum massa puncak nomor 1 ($t_R = 11,34$)

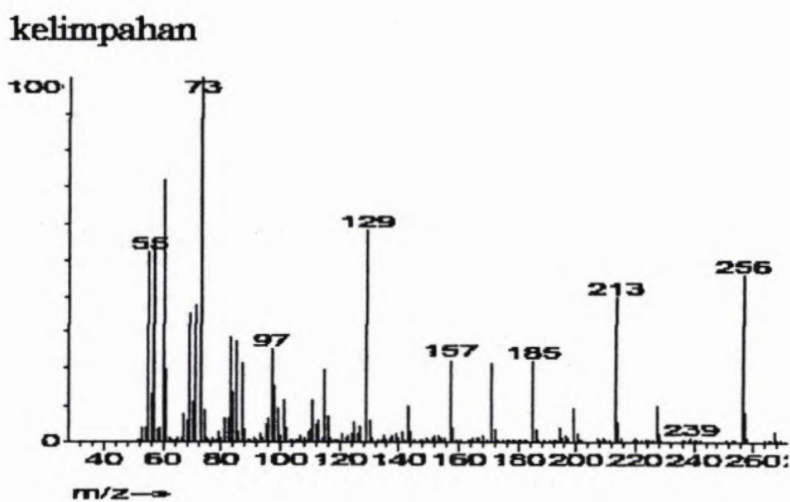


Puncak ion molekulnya adalah $m/z=270$. Puncak dasar (*base peak*) pada m/z 74 merupakan puncak dasar dari metil ester asam lemak jenuh. Puncak ini diperoleh melalui pemutusan ikatan C=O dan penataan ulang McLafferty pada ikatan karbonil (Hui-Qin dkk., 2007). Pelepasan $C_3H_7^+$ menghasilkan fragmen ion dengan $m/z= 227$ ditunjukkan pada gambar 4.9. Berdasarkan hasil analisa spektrum massa maka dapat disimpulkan bahwa senyawa target pada kromatogram dengan waktu retensi 11,34 adalah metil palmitat ($C_{17}H_{34}O_2$) dengan konsentrasi relatif sebesar 3,27%.

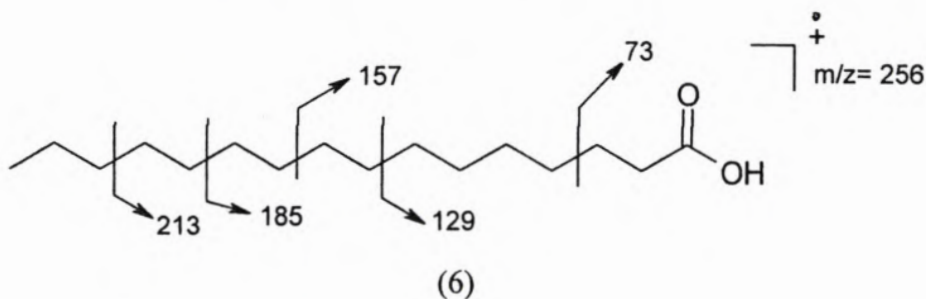


Gambar 4.19. Mekanisme fragmentasi metil palmitat

Eksplotasi puncak nomor 2 menghasilkan spektrum massa sebagai berikut.

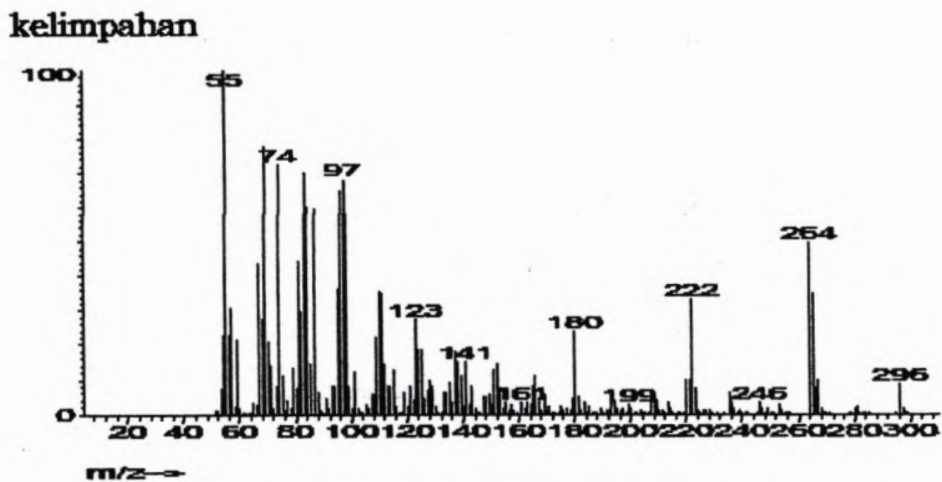


Gambar 4.20. Spektrum massa senyawa puncak nomor 2 ($t_R = 11,56$)



Puncak ion molekulnya adalah $m/z = 256$. Berdasar karakterisasi puncak nomor 2 maka pelepasan $C_3H_7^+$ menghasilkan fragmen ion dengan $m/z = 213$. Deret puncak ion yaitu 60, 73, 85, 101, 115, 129, 143, 157, 171, dan 185 selisihnya 14 merupakan pelepasan fragmen CH_2^+ (Silverstein, 1986). Berdasar hasil di atas maka dapat disimpulkan bahwa senyawa puncak ke-2 pada kromatogram dengan waktu retensi 11,56 adalah asam palmitat ($C_{16}H_{32}O_2$) (6) dengan konsentrasi sebesar 5,26%.

Eksplotasi puncak nomor 3 menghasilkan spektrum massa sebagai berikut.

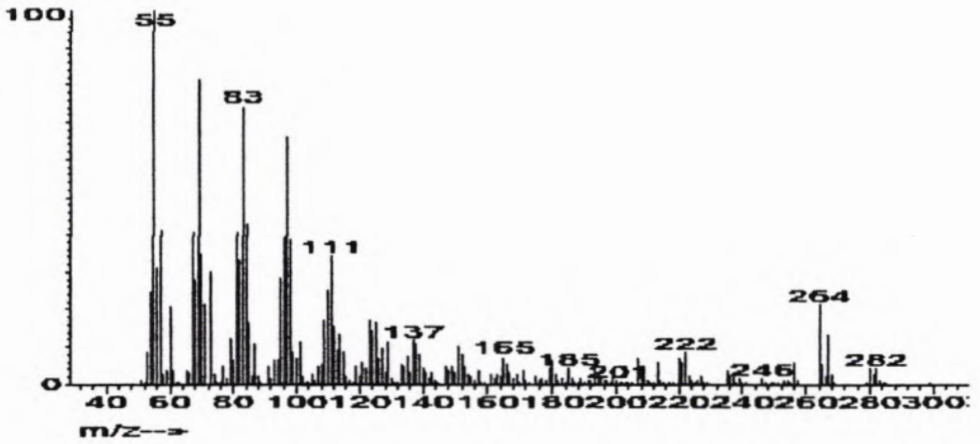


Gambar 4.21. Spektrum massa puncak nomor 3 ($t_R = 12,48$)

Ion molekul dari metil oleat (1) yaitu m/z 296. Adanya fragmen ion pada m/z 55, 264, dan 296 mengindikasikan spektra massa senyawa metil oleat (1).

Puncak nomor 4 dengan waktu retensi ($t_R = 12,73$ menit) diidentifikasi dengan mengkarakterisasi fragmentasi pada Gambar 4.22.

kelimpahan

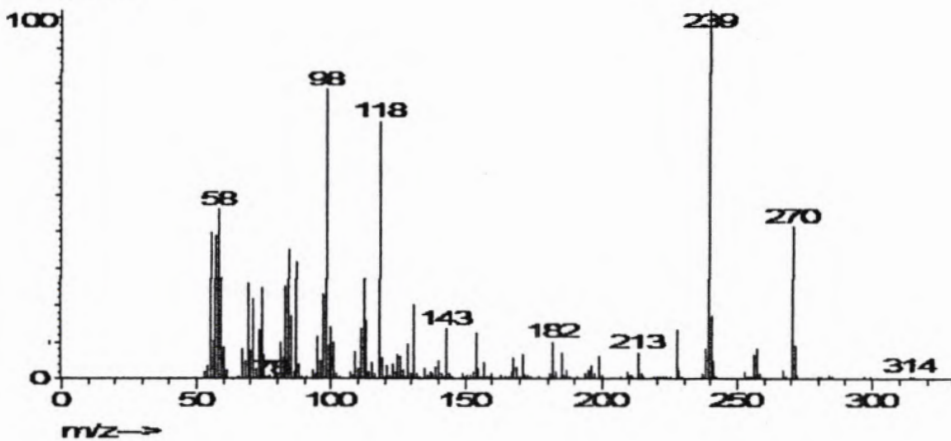


Gambar 4.22. Spektrum massa puncak nomor 4 ($t_R = 12,73$)

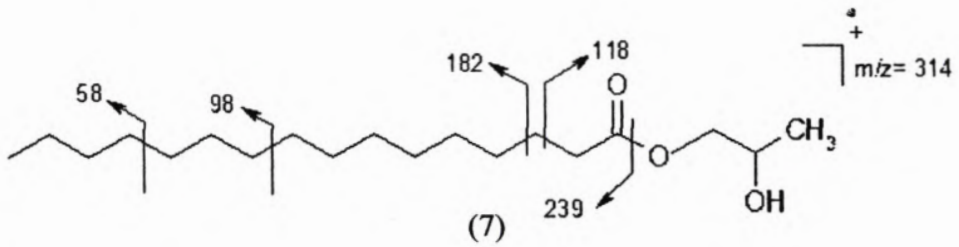
Puncak dasar dengan m/z 55 menunjukkan bahwa puncak tersebut adalah asam lemak tak jenuh yaitu pelepasan $C_4H_7^+$ (m/z 55). Ion molekul dari metil oleat (2) yaitu m/z 282. Karakter ion m/z 55, 264, dan 282 mengindikasikan bahwa spektrum massa pada gambar 4.22 merupakan spektra massa dari asam oleat ($C_{18}H_{34}O_2$).

Puncak no.5 ($t_R = 13,65$ menit) selanjutnya dieksploitasi pada spektrum massa dari puncak 2-hidroksi propil palmitat (7) ditunjukkan pada Gambar 4.23.

kelimpahan

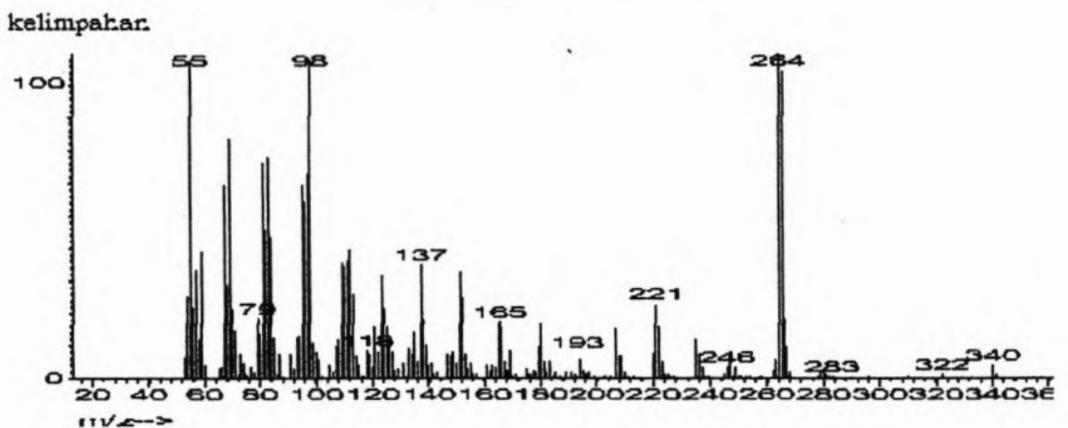


Gambar 4.23. Spektrum massa puncak nomor 5 ($t_R = 13,65$)



Ion molekul dari 2-hidroksi propil palmitat (7) yaitu m/z 314. Puncak dasar (*base peak*) 239 diperoleh dari pemutusan ikatan C-O dan penataan McLafferty serta pelepasan $C_3H_7O_2^+$ ($m/z= 59$). Deret ion puncak senyawa target yaitu 143, 157, 171, dan 198 selisihnya 14 yang merupakan pelepasan fragmen CH_2^+ . Fragmen 58, 72, 86, dan 100 diperoleh dengan melepaskan alkana rantai lurus. Berdasarkan hasil fragmentasi di atas maka dapat disimpulkan bahwa senyawa pada kromatogram KGSM dengan waktu retensi 13,652 menit adalah 2-hidroksi propil palmitat (7).

Puncak no. 6 ($t_R= 15,39$ menit) selanjutnya dieksploitasi pada spektrum massa dari puncak 2-hidroksi propil oleat (4) ditunjukkan pada Gambar 4.24.



Gambar 4.24. Spektrum massa puncak nomor 6 ($t_R= 15,39$)

Ion molekul dari 2-hidroksi propil oleat (3) yaitu m/z 340. Adanya fragmen ion pada m/z 55, 264, dan 340 mengindikasikan spektra massa senyawa 2-hidroksi propil oleat (3).

Tabel 4.5. Komposisi Ester DALMS Terhidroksilasi dengan Propilen Glikol

Puncak	Senyawa	% Area
1	Metil palmitat	3,27
2	Asam palmitat	5,26
3	Metil oleat	3,93
4	Asam oleat	4,71
5	2-hidroksi propil palmitat (1)	20,36
6	2-hidroksi propil oleat (2)	24,83

Senyawa ester terhidroksilasi yang diperoleh dari transesterifikasi metil ester DALMS dengan propilen glikol yaitu 2-hidroksi propil palmitat (7) dan 2-hidroksi propil oleat (3), masing-masing dengan konsentrasi sebesar 20,36% dan 24,83%. Metil ester yang mengalami reaksi transesterifikasi hanya ada dua jenis yaitu metil palmitat dan metil oleat karena kedua senyawa ini adalah senyawa dominan di dalam metil ester DALMS. Metil oleat dan metil palmitat mempunyai kandungan yang cukup besar untuk bisa memenuhi perbandingan molar terjadinya reaksi transesterifikasi. Sedangkan senyawa metil ester yang lain tidak mengalami reaksi transesterifikasi disebabkan kandungannya sangat kecil untuk bisa memenuhi perbandingan molar terjadinya reaksi. Tahap-tahap pembentukan senyawa ester terhidroksilasi dimulai dari pembentukan senyawa metil ester DALMS melalui proses esterifikasi DALMS, dilanjutkan pembentukan ester terhidroksilasi melalui proses transesterifikasi metil ester DALMS dengan propilen glikol. Keberadaan senyawa metil ester yaitu metil oleat dan metil palmitat di dalam senyawa hasil sintesis disebabkan transesterifikasi belum berjalan sempurna sehingga mempengaruhi produk ester terhidroksilasi.

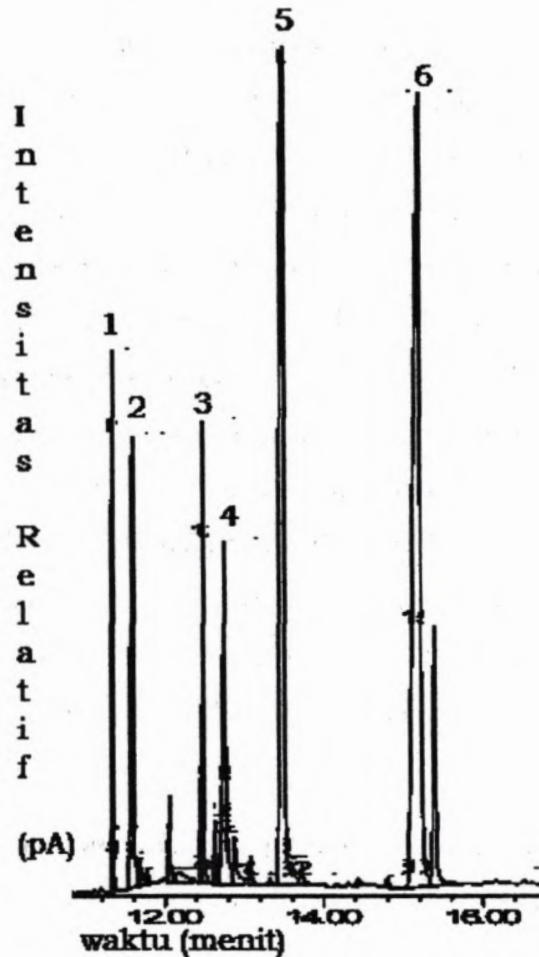
4.6. Transesterifikasi Metil Ester DALMS dengan Etilen Glikol

Transesterifikasi metil ester DALMS dengan etilen glikol dan katalis K_2CO_3 dilakukan untuk sintesis ester terhidroksilasi. Produk yang dihasilkan berwarna coklat tua sebanyak 310 mL. Transesterifikasi dilakukan dengan mereaksikan metil ester DALMS dan etilen glikol dengan rasio molar 1:10.

Sampel direfluks pada suhu 150°C di bawah titik didih etilen glikol 197,3°C selama 3 jam sehingga reaksi berlangsung sempurna.

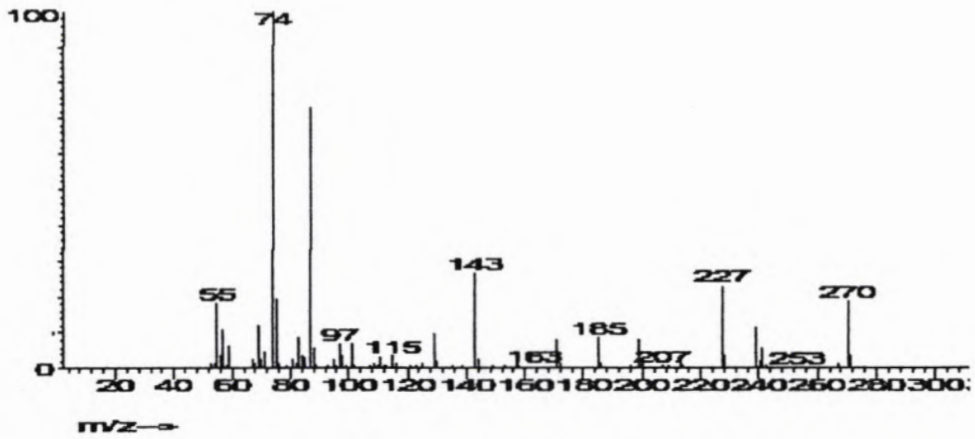
Pemantauan hasil ester terhidroksilasi dilakukan melalui analisa KG-SM dengan kondisi kromatografi sesuai dengan prosedur kerja. Kromatogram hasil transesterifikasi metil ester DALMS dengan etilen glikol ditunjukkan pada Gambar 4.25. Berdasarkan hasil kromatogram terdapat enam puncak utama dengan kandungan terbesar di dalam senyawa hasil sintesis.

Untuk mengetahui spektrum massa dari masing-masing puncak dilakukan eksploitasi. Puncak nomor 1 dengan waktu retensi 11,34 diidentifikasi dengan mengkarakterisasi fragmentasi pada gambar 4.17.



Gambar 4.25. Kromatogram Metil Ester PFAD Terhidroksilasi dengan Etilen Glikol

kelimpahan

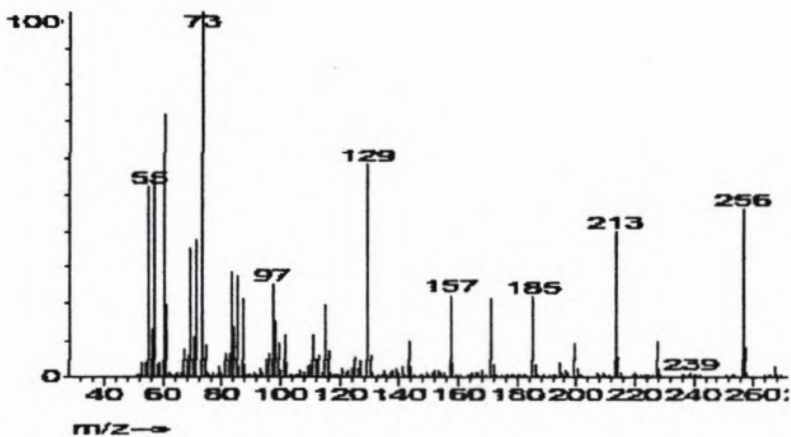


Gambar 4.26. Spektrum massa puncak nomor 1 ($t_R = 11,34$)

Ion molekul dari metil palmitat yaitu m/z 270. Adanya fragmen ion pada m/z 74, 227, dan 270 mengindikasikan spektra massa senyawa metil palmitat ($C_{17}H_{34}O_2$) (1).

Puncak no. 2 ($t_R = 11,59$ menit) selanjutnya diidentifikasi dengan mengkarakterisasi fragmentasi pada gambar 4.27. Adanya fragmen ion pada m/z 73, 213, dan 256 mengindikasikan spektra massa senyawa asam palmitat (4).

kelimpahan

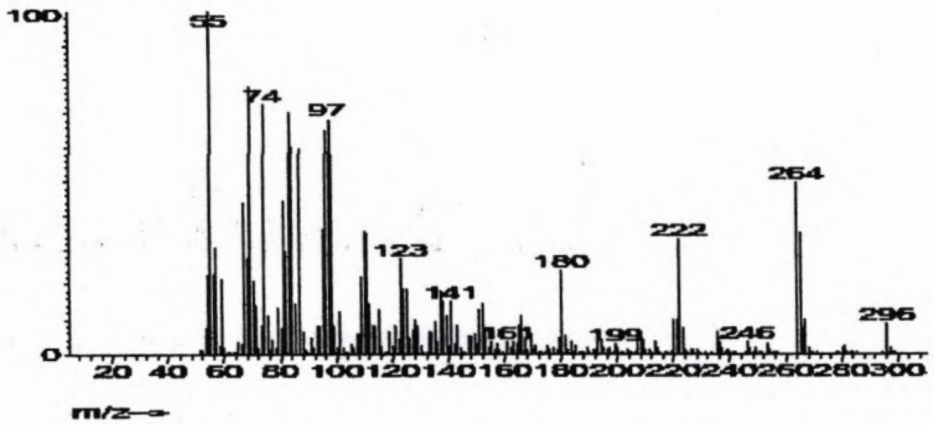


Gambar 4.27. Spektrum massa senyawa puncak nomor 2 ($t_R = 11,59$)

Puncak no. 3 ($t_R = 12,49$ menit) selanjutnya dieksploitasi pada spektrum massa dari puncak metil oleat (1) ditunjukkan pada Gambar 4.28. Adanya

fragmen ion pada m/z 55, 264, dan 296 mengindikasikan spektra massa senyawa metil oleat (3).

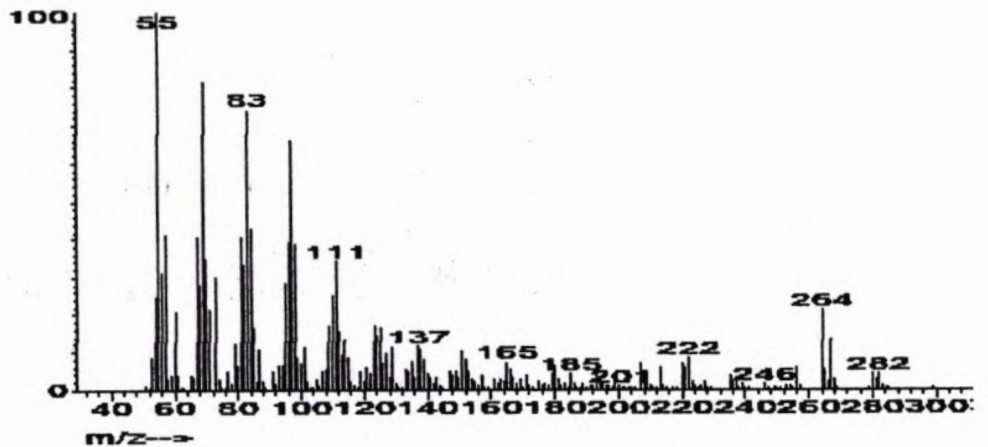
kelimpahan



Gambar 4.28. Spektrum massa senyawa puncak nomor 3 ($t_R= 12,49$)

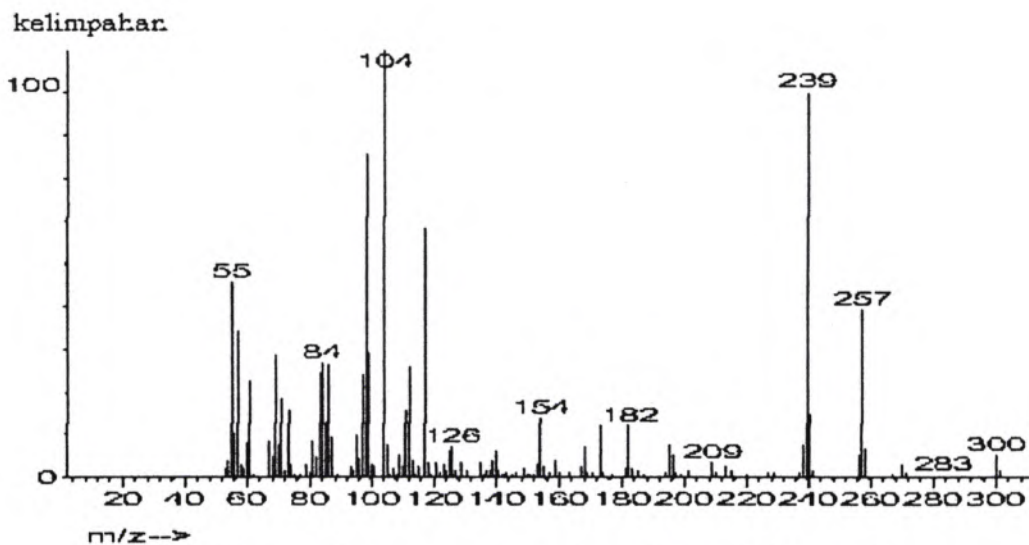
Puncak no. 4 ($t_R= 12,75$ menit) selanjutnya dieksploitasi pada spektrum massa dari puncak asam oleat (2) ditunjukkan pada Gambar 4.29. Adanya fragmen ion pada m/z 55, 264, dan 282 mengindikasikan spektra massa senyawa asam oleat ($C_{18}H_{34}O_2$) (4).

kelimpahan

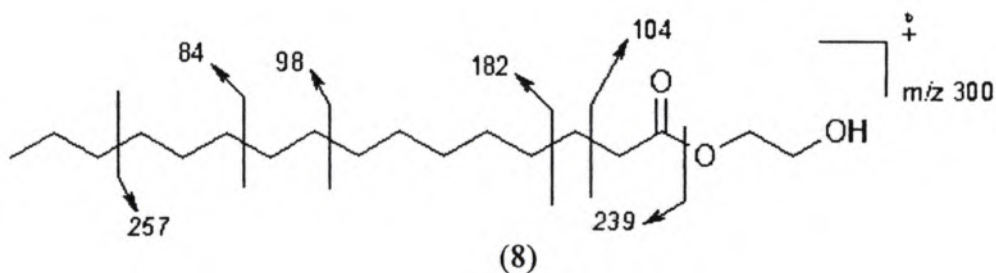


Gambar 4.29. Spektrum massa puncak nomor 4 ($t_R= 12,75$)

Puncak no.5 ($t_R = 13,50$ menit) selanjutnya dieksploitasi pada spektrum massa dari puncak 2-hidroksi etil palmitat (8) ditunjukkan pada Gambar 4.30.



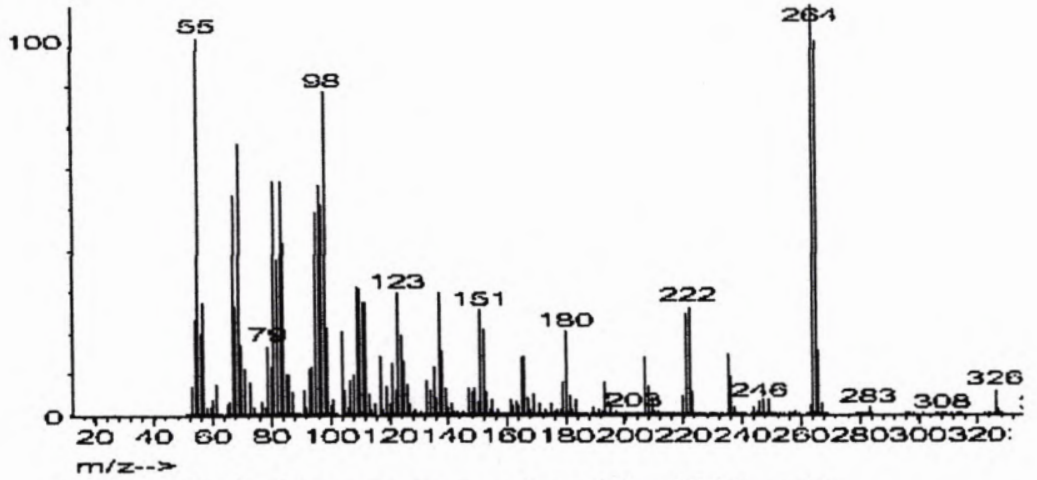
Gambar 4.30. Spektrum massa puncak no.5 ($t_R = 13,50$ menit)



Ion molekul dari 2-hidroksi etil palmitat (8) yaitu m/z 300. Puncak dasar (*base peak*) dengan m/z 104 dihasilkan dari pemutusan ikatan C-C melalui penataan ulang McLafferty melepaskan fragmen $C_4H_8O_3^+$). Fragmen m/z 84, 98, dan 182 diperoleh dengan melepaskan alkana rantai lurus. Adanya fragmen ion pada m/z 84, 98, 182, 104, 239 dan 300 mengindikasikan spektra massa senyawa 2-hidroksi etil palmitat (7).

Puncak no.6 ($t_R = 15,20$ menit) selanjutnya dieksploitasi pada spektrum massa dari puncak 2-hidroksi etil oleat (4) ditunjukkan pada Gambar 4.31.

kelimpahan.



Gambar 4.31. Spektrum massa puncak no.6 ($t_R = 15,20$ menit)

Ion molekul dari 2-hidroksi etil oleat (4) yaitu m/z 326. Adanya fragmen ion pada m/z 55, 98, 111, 264, dan 326 mengindikasikan spektra massa senyawa 2-hidroksi etil oleat (4).

Tabel 4.6. Komposisi Ester DALMS Terhidroksilasi dengan Etilen Glikol

Puncak	Senyawa	% Area
1	Metil palmitat (5)	4,94
2	Asam Palmitat (6)	8,03
3	Metil oleat (1)	4,63
4	Asam oleat (2)	7,03
5	2-hidroksi etil palmitat (8)	25,52
6	2-hidroksi etil oleat (4)	35,30

Reaksi transesterifikasi metil ester DALMS dengan etilen glikol menghasilkan produk senyawa ester terhidroksilasi yaitu 2-hidroksi etil palmitat (8) dan 2-hidroksi etil oleat (4), dengan konsentrasi masing-masing sebesar 25,52% dan 35,30%. Senyawa metil palmitat (5) dan metil oleat (1) dengan kandungan yang cukup besar di dalam metil ester DALMS memenuhi perbandingan molar untuk bisa mengalami reaksi transesterifikasi sehingga bisa terbentuk senyawa ester terhidroksilasi. Tidak ditemukan senyawa ester

terhidroksilasi yang lain disebabkan kandungan metil ester yang terlalu kecil untuk memenuhi perbandingan molar terjadinya reaksi transesterifikasi. Proses esterifikasi DALMS menjadi metil ester DALMS kemudian dilanjutkan proses transesterifikasi metil ester DALMS dengan etilen glikol menghasilkan senyawa ester terhidroksilasi. Proses transesterifikasi untuk menghasilkan produk ester terhidroksilasi belum berjalan sempurna di dalam penelitian, hal ini ditunjukkan dengan diidentifikasinya metil oleat dan metil palmitat di dalam senyawa hasil sintesis.

Halaman ini sengaja dikosongkan



BAB V
KESIMPULAN
DAN SARAN

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1. Kesimpulan

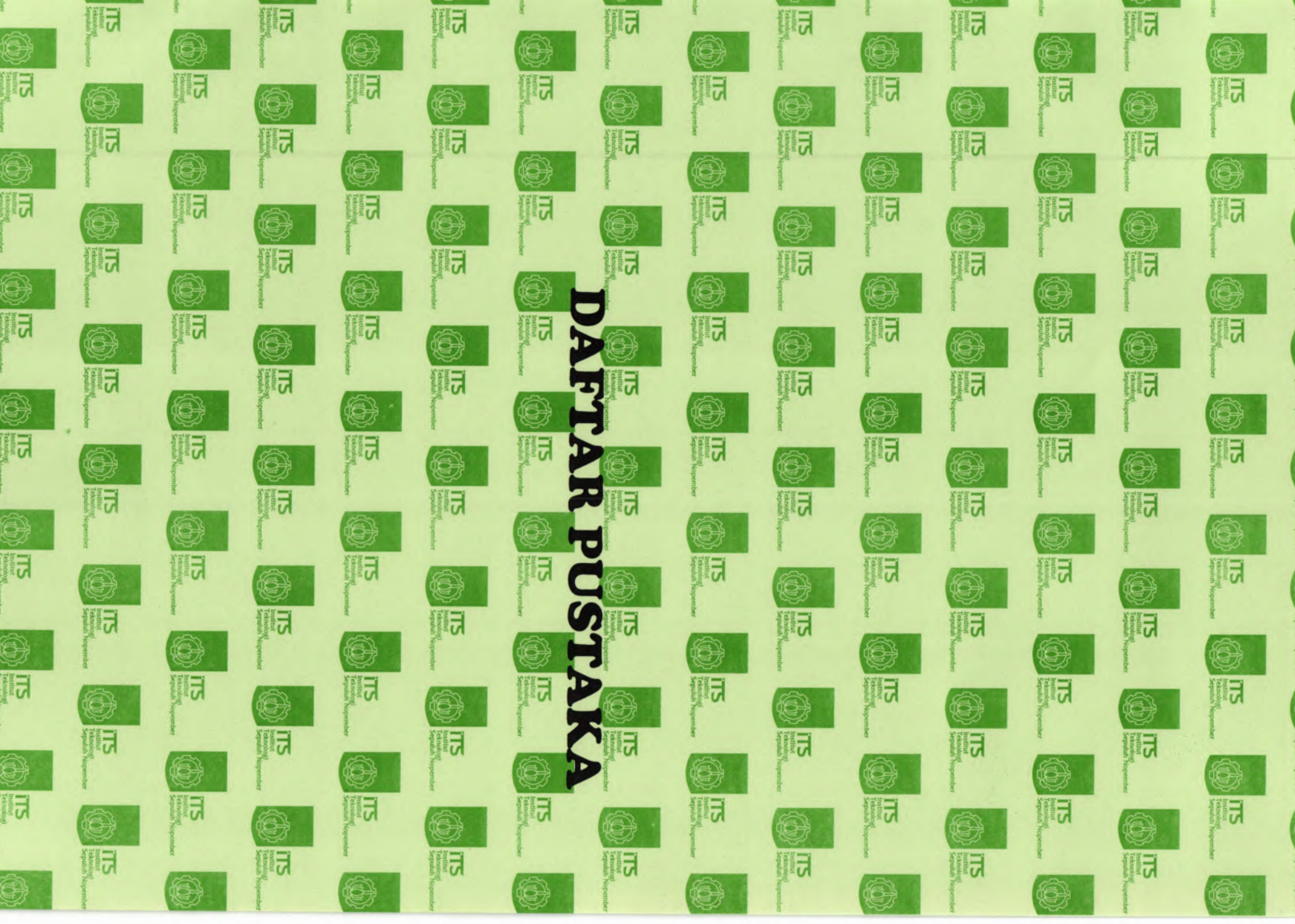
Metil oleat dan Destilat Asam Lemak Minyak Sawit hasil samping pengolahan pabrik minyak goreng dapat menjadi bahan baku senyawa ester terhidroksilasi yang diharapkan bisa menjadi aditif peningkat lubrisitas minyak solar. Sintesis senyawa ester terhidroksilasi dari metil oleat dilakukan dengan cara transesterifikasi metil oleat dengan propilen glikol menghasilkan 2-hidroksi propil oleat sebesar (3) 36,79% dan transesterifikasi dengan etilen glikol menghasilkan 2-hidroksi etil oleat (4) sebesar 41,40%. Sedangkan sintesis dari Destilat Asam Lemak Minyak Sawit diawali dengan esterifikasi Destilat Asam Lemak Minyak Sawit kemudian dilanjutkan dengan transesterifikasi. Hasil transesterifikasi metil ester Destilat Asam Lemak Minyak Sawit dengan propilen glikol adalah campuran ester terhidroksilasi yang terdiri dari 2-hidroksi propil palmitat (7) dan 2-hidroksi propil oleat (3) dengan konsentrasi masing-masing sebesar 20,36% dan 24,83%. Sedangkan transesterifikasi metil ester Destilat Asam Lemak Minyak Sawit dengan etilen glikol menghasilkan 2-hidroksi etil palmitat (8) sebesar 25,52% dan 2-hidroksi etil oleat (4) sebesar 35,30%.

5.2. Saran

Perlu dilakukan pengujian senyawa ester terhidroksilasi hasil sintesis terhadap unjuk kerja mesin sehingga dapat dimanfaatkan sebagai aditif peningkat lubrisitas solar.

Halaman ini sengaja dikosongkan

DAFTAR PUSTAKA



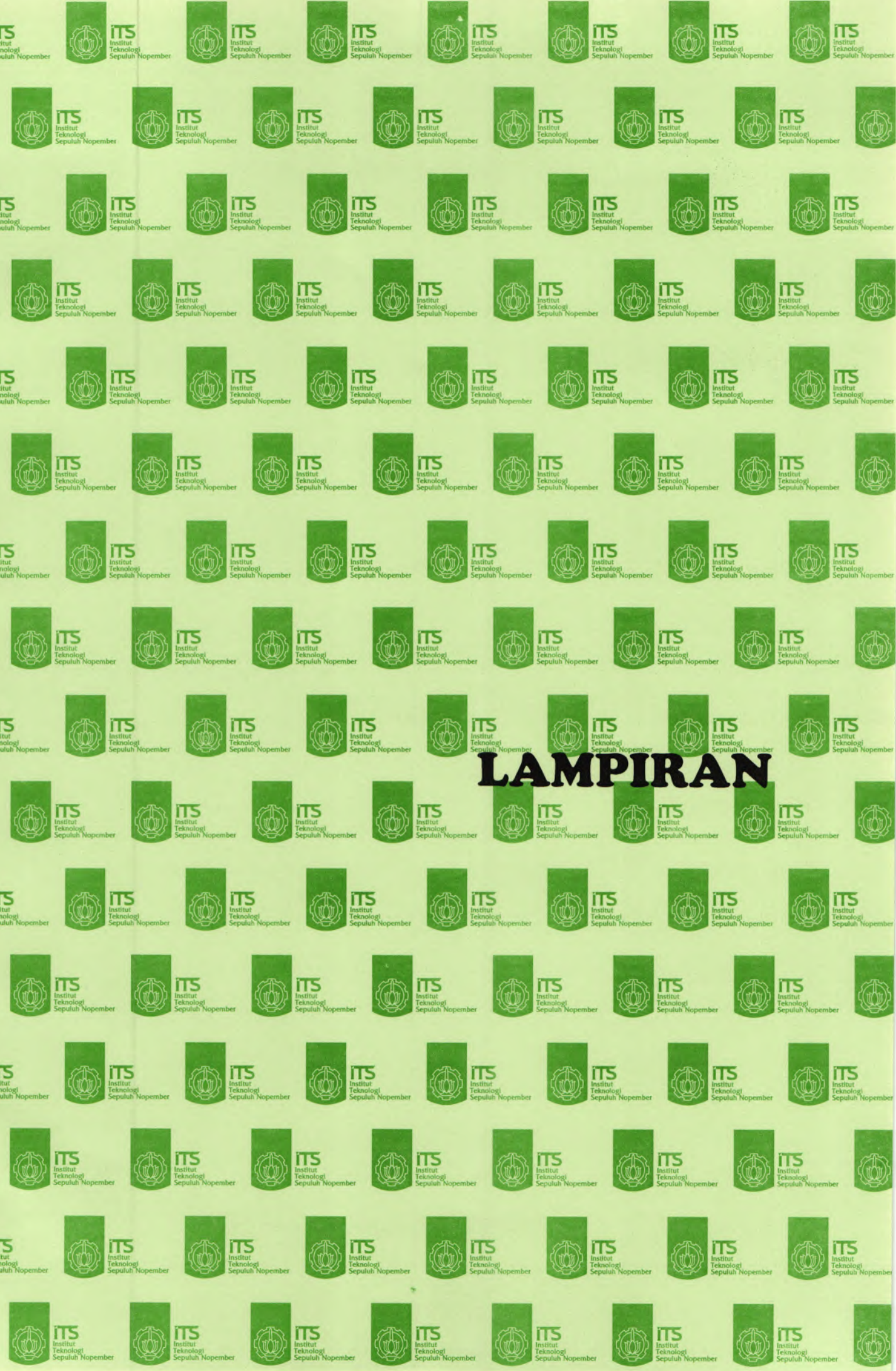
DAFTAR PUSTAKA

- Ahadiat, N., (1987), *Minyak Solar Mutu dan Penggunaan*, Lembaran Publikasi LEMIGAS 1, 12-18
- Anastopolous, G., Lois, E., dan Karonis, D., (2005), *Impact of Oxygen an Nitrogen Compounds on the Lubrication Properties of Low Sulfur Diesel Fuel*, J. Chem. Engineering, 30, 415-426
- Chevron, (2007), *Diesel Fuel Technical Review*
- Chongkhong, S., Tongurai, C., dan Chetpattananondh, (2007), *Biodiesel Production by Esterification of Palm Fatty Acid Distillate*, Biomass & Energy, 31, 563-568
- Darnoko, D dan Cheryan, M., (2000), *Kinetics of Palm Oil Transesterification in Batch Reactor*, Journal of the American Oil Chemist Society, 77, 1263-7
- Demirbas, Ayhan, (2008), *Comparison of Transesterification Methods for Production of Biodiesel from Vegetable Oils and Fats*, Energy Conversion & Management 49, 125-130
- Fessenden, R. J dan Fessenden, Joan S., (1982), *Organic Chemistry*, Third Edition, Wadsworth, Inc., Belmont, California
- Freedman, B., Pryde, E.H. dan Mounts, T.L. (1984), *Variables Affecting The Yield of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils*, J. Am. Oil Chem. Soc. 61, 1638-1643
- Geller, Daniel P. dan Goodrum, John W (2004), *Effect of Specific Fatty Acid Methyl Ester on Diesel Fuel Lubricity*, Georgina Athens. Fuel (83), 2351-2356
- Goodrum, John W dan Geller, Daniel P., (2005), *Influence of Fatty Acid Methyl Esters From Hydroxylated Vegetable Oils on Diesel Fuel Lubricity*, Bioresource Technology, 851-855
- Hamid, T dan Yusuf, R., (2002), *Preparasi Karakteristik Biodiesel dari Minyak Kelapa Sawit*, Makara Teknologi, 6, 60-65
- Harfizal, (2002), *Penggunaan Minyak Nabati sebagai Substitusi Minyak Diesel*, Pengkajian Industri, 68-73

- Hart, Harold, (2003), *Kimia Organik*, Erlangga, Jakarta
- Hayyan, Adeeb, Zahangir, Alam Md, dan Siran, Moh Yosri, (2010), *Sludge Palm Oil as A Renewable Raw Material for Biodiesel Production by Two-Step Processes*, *Bioresource Technology* 101, 7804–7811
- Hillion, G. Montagne, X., dan Marchard, P., (1999), *Ol., Corps Gras, Lipides*, 435-438
- Ketaren, S., (1986), *Pengantar Teknologi Minyak dan Lemak Pangan. Edisi Pertama. Universitas Indonesia. Jakarta*
- Khan, Modhar A., Yusup, Suzana, Ahmad, Murni M., (2010), *Acid Esterification of A High Free Fatty Acid Crude Palm Oil and Crude Rubber Seed Oil Blend: Optimization and Parametric Analysis*, *Biomass & Bioenergy* 34, 1751-1756
- Khopkar, S.M, (1990), *Konsep Dasar Kimia Analitik*, UI Press, Jakarta
- Knothe,G., (2005), *Depedence of Biodiesel fuel Properties on the Structure of Fatty Acid, Alkyl esters*, *Fuel Proccessing Technology*, 86, 1059-1070
- Kulkarni G. Mangesh, Dalai, A.K., dan Bakhshi, N.N (2007), *Transesterification of Canola Oil in Mixed Methanol System and Use of Esters as Lubricity Additive*, *Bioresource Technology*, 2027-2033
- Kusmiyati, (2008), *Reaksi Katalitis Esterifikasi Asam Oleat dan Metanol menjadi Biodiesel dengan Metode Distilasi Reaktif*, *Reaktor*, Vol. 12 No. 2, 78-82
- Leung, Dennis Y. C, Wu, Xuan dan Leung, M.K.H, (2010), *A Review on Biodiesel Production Using Catalyzed Transesterification*, *Applied Energy*, 1083-1095
- Menezes, (2005), *Effect of Ethers and Ether/Ethanol Additive on the Phycochemical Properties of Diesel Fuel and on Energy Test*, *Federal University of Rio Grande do Sul*
- Metcalf, L.D., dan Schmitz, A.A., (1961), *The Rapid Preparation of Fatty Acid Esters for Gas Chromatographic Analysis*, *Armour Industrial Chemical* 33, 363-364
- Pangarso, M., (1986), *Kadar Belerang dalam Minyak Solar*, *Lembaran Publikasi, Lemigas* 7, 8-12

- Posada, Luidy Rodriguez, (2007), *Extraction of Tocotrienols from Palm Fatty Acid Distillate Using Molecular Distillation*, Separation & Purification Technology 57, 220-229
- Puppung, P. L., (1996), *Pengaruh Penambahan aditif Bahan Bakar Diesel ABD 01 terhadap Unjuk Kerja Mesin*, Lemigas
- Prihandana, R., Hendroko, R., dan Munamin, M., (2006), *Menghasilkan Biodiesel Murah*, Agro Media Pustaka, cetakan pertama, 27-29
- Rebeiro, M. Nubia, Pinto, C. Angelo, dan Guarieiro, Lilian L.N, (2007), *The Role of Additive for Diesel and Diesel Blended: A Review*, Energy & Fuels, 2433-2445
- Rezende, M. J., Perruso, R.P., Avazedo, D.A dan Pinto, A.c., (2005), *Characterization of Lubricaty Improver Additive in Diesel b C-Mass Spectrometry*, Journal of Chromatography., 1063, 211-215
- Shanta, N. C., Napolitano, Guillermo E., (1992), *Gas Chromatography of Fatty Acids*, Journal of Chromatography 624, 37-51
- Singh S.P., Singh, Dipti, (2010), *Biodiesel Production Through The Use of Different Sources and Characterization of Oils and Their Esters as The Substitute of Diesel: A Review*, Renewable and Sustainable Energy Reviews 14, 200–216
- Soerawidjaja, Tatang H., (2006), *Fondasi-Fondasi Ilmiah dan Keteknikan dari Teknologi Pembuatan Biodiesel*, Handout Seminar Nasional “Biodiesel sebagai Energi Alternatif Masa Depan” UGM Yogyakarta
- Schuchardt, U., Sercheli, R., dan Vargas, R. M., (1998), *Transesterification of Vegetable Oils*, Journal of Brazilian Chemistry, Soc. 9, 199-210
- Scrimgeour, Charlie, (2005), *Chemistry of Fatty Acids*, Bailey’s Industrial Oil and Fat Products, Sixth Edition, 1-44
- Winarno, F.G., (1982), *Kimia Pangan dan Gizi*, PT Gramedia Pustaka Utama

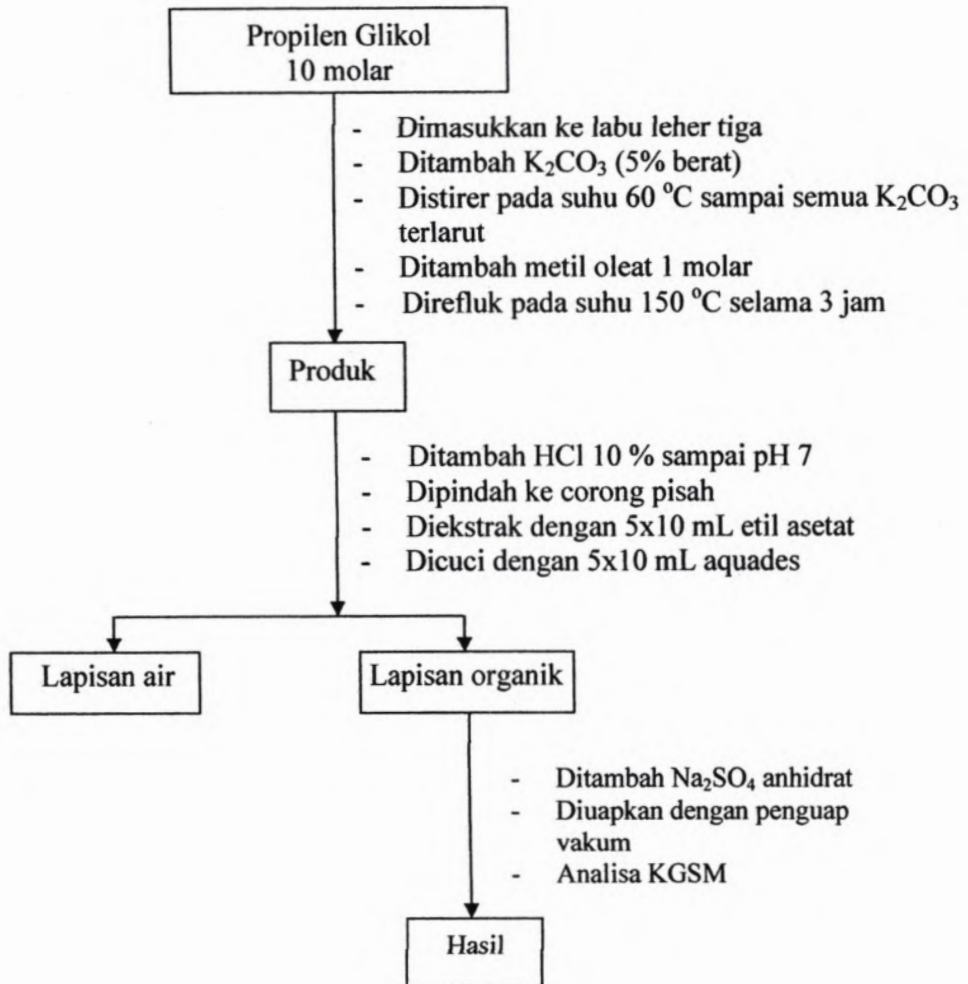
Halaman ini sengaja dikosongkan



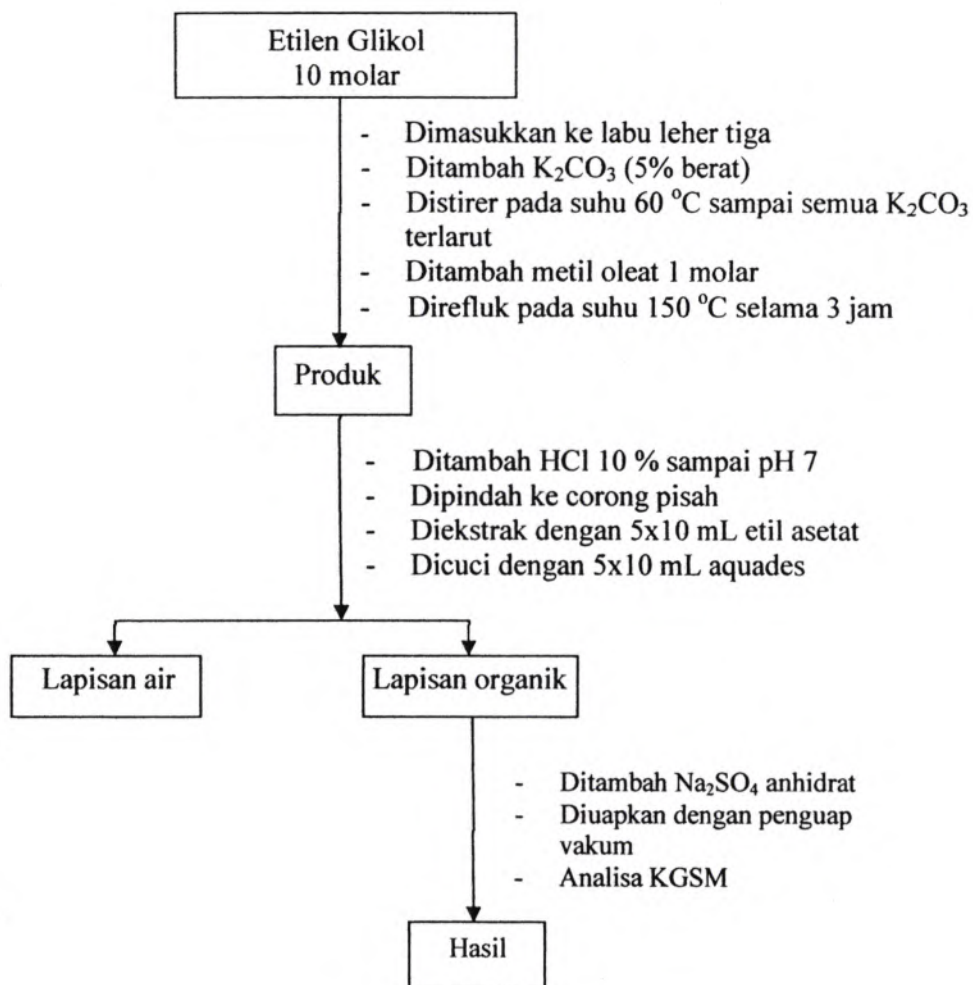
LAMPIRAN

SKEMA KERJA

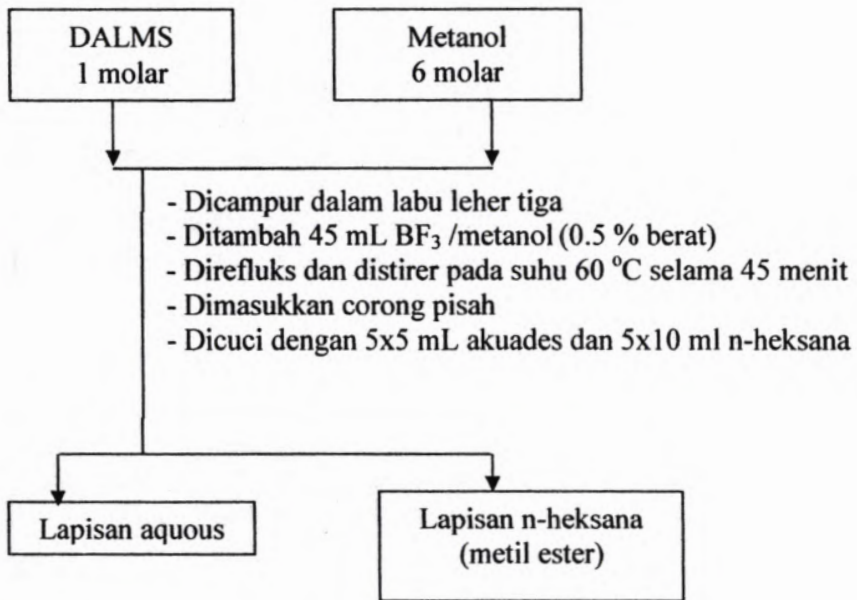
a. Transesterifikasi Metil Oleat dengan Propilen Glikol



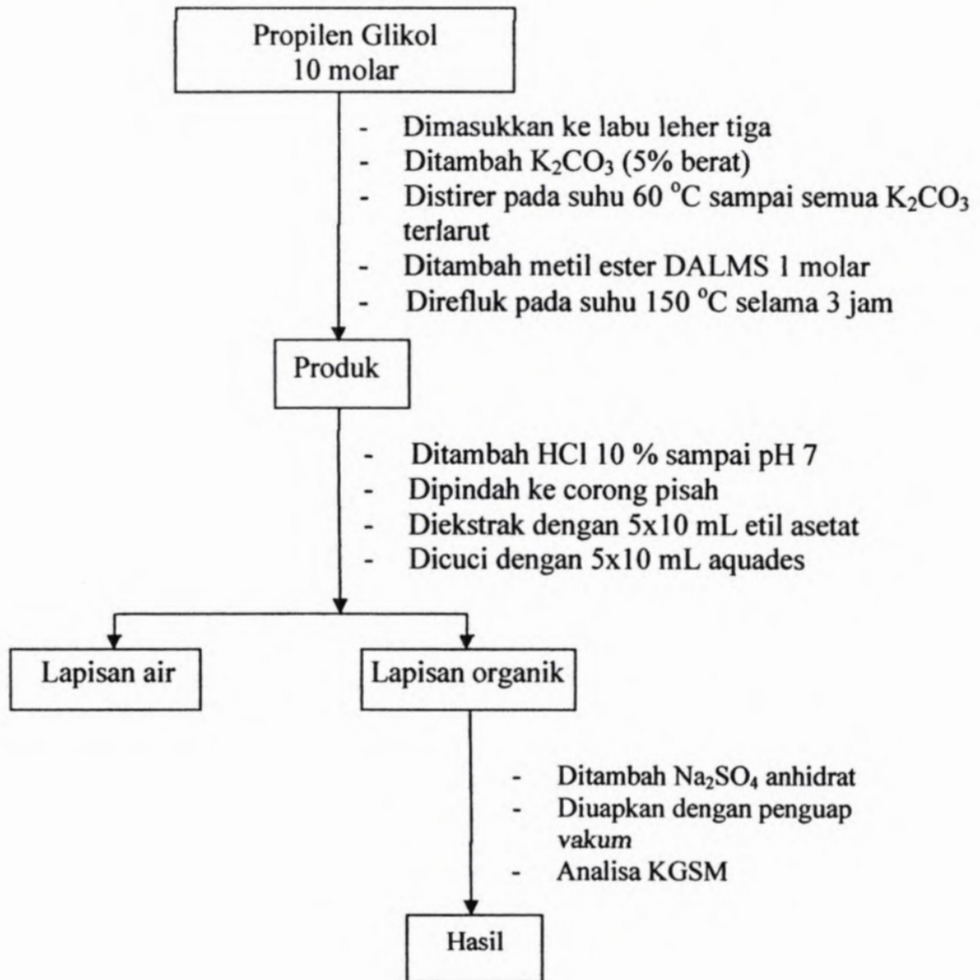
b. Transesterifikasi Metil Oleat dengan Etilen Glikol



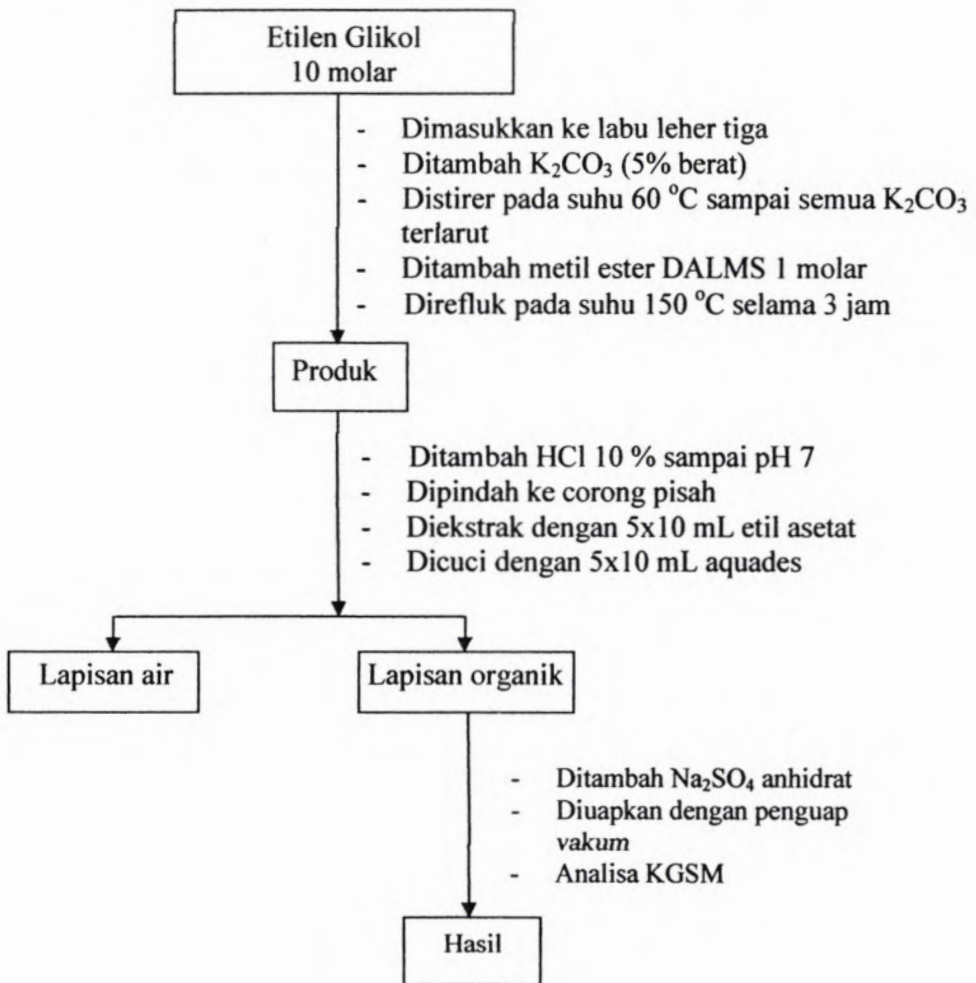
c. Esterifikasi Destilat Asam Lemak Minyak Sawit (DALMS)



d. Transesterifikasi Metil Ester DALMS dengan Propilen Glikol



e. Transesterifikasi Metil Ester DALMS dengan Etilen Glikol





**SURAT PERNYATAAN
KEASLIAN TESIS**

SURAT PERNYATAAN KEASLIAN TESIS

Saya, yang bertanda tangan dibawah ini :

Nama : Silviana
Program Studi : Kimia
NRP : 1409201010

dengan ini menyatakan bahwa isi sebagian maupun keseluruhan tesis saya dengan judul :

Sintesis Ester Terhidroksilasi dengan Bahan Baku Destilat Asam Lemak Minyak Sawit dan Metil Oleat

Adalah benar-benar hasil karya intelektual mandiri, diselesaikan tanpa menggunakan bahan-bahan yang tidak diijinkan dan bukan merupakan karya pihak lain yang saya akui sebagai karya sendiri.

Semua referensi yang dikutip maupun dirujuk telah ditulis secara lengkap pada daftar pustaka.

Apabila ternyata pernyataan ini tidak benar, saya bersedia menerima sanksi sesuai peraturan yang berlaku.

Surabaya, 1 Maret 2012
Yang Membuat Pernyataan,

Silviana
NRP. 1409201010

The background of the entire page is a repeating pattern of the ITS (Institut Teknologi Sepuluh Nopember) logo. Each logo consists of a green square containing a white stylized emblem of a tree or plant, with the text 'ITS' and 'Institut Teknologi Sepuluh Nopember' below it.

BIOGRAFI PENULIS

BIODATA PENULIS

Penulis dilahirkan di Bojonegoro pada tanggal 23 September 1983, sebagai anak pertama dari empat bersaudara. Penulis telah menempuh pendidikan dasar di SDN Kauman 1 Bojonegoro, SMPN 2 Bojonegoro, dan SMAN 1 Bojonegoro. Setelah lulus SMA penulis melanjutkan pendidikan di Jurusan Kimia FMIPA Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS) Surabaya. Pada tahun 2009 berkesempatan melanjutkan program Pascasarjana di almamater yang sama.