

## Sintesis gliserol ester berbasis asam oleat sawit dan karakteristik sifat fisika kimia

*Synthesis of glycerol ester based on palm oleic acid and characteristics of physical and chemical properties*

Firda DIMAWARNITA<sup>1)\*</sup>, Erliza HAMBALI<sup>2)3)</sup>, TRI-PANJI<sup>1)</sup>, MUSLICH<sup>3)</sup> & Yora FARAMITHA<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Pusat Penelitian Bioteknologi dan Bioindustri Indonesia, Jl. Taman Kencana No.1, Bogor 16128, Indonesia

<sup>2)</sup> Pusat Penelitian Surfaktan dan Bioenergi, IPB University, Jl. Raya Pajajaran No.1, Bogor 16153, Indonesia

<sup>3)</sup> Departemen Teknik Industri Pertanian, Fakultas Teknologi Pertanian, IPB University, Jl. Raya Dramaga, Bogor 16680, Indonesia

Diterima tgl 10 September 2021/ Disetujui tgl 25 Oktober 2021

### Abstract

*The increase in biodiesel production capacity causes an increase in glycerol production. One alternative way to increase the economic value of glycerol is through the esterification of glycerol into a surfactant, namely glycerol ester (GE). This study aimed to synthesize GE based on palm oleic acid with a reaction time of 180 minutes using a p-toluenesulfonic acid (PTSA) catalyst. The synthesis temperatures used were: 140, 160, 180, and 240°C. The ANOVA and Duncan test ( $\alpha = 0.05$ ) showed that the synthesis temperature significantly affected the yield, acid number, and viscosity. The optimum GE synthesis process was obtained at a synthesis temperature of 160°C with a GE yield of 95.66%, pH 7, acid number value 11.28 mg KOH/g sample, kinematic viscosity 75.76 cst, and density 0.944 g cm<sup>-3</sup>. Synthesis temperatures of 160°C, 180°C, and 240°C produced high yields ranging from 95.66-97.07% and were not significantly different among them. Analysis using the Analytical Hierarchy Process (AHP) method also showed the best temperature of 160°C for GE synthesis. The GE product formed contains ester groups, carboxylic acids, and alcohols that appear at 1240.41-1739.62 cm<sup>-1</sup>.*

[Keywords: *biodiesel, esterification, PTSA catalyst, surfactant*]

### Abstrak

Peningkatan kapasitas produksi biodiesel menyebabkan meningkatnya produksi gliserol. Salah satu cara alternatif untuk meningkatkan nilai ekonomi gliserol adalah melalui esterifikasi gliserol menjadi surfaktan, yaitu gliserol ester (GE). Penelitian ini bertujuan melakukan sintesis GE berbasis asam oleat sawit dengan waktu reaksi 180 menit menggunakan katalis *p-toluenesulfonic acid* (PTSA). Suhu sintesis yang digunakan, yaitu: 140, 160, 180, dan 240°C. Hasil uji ANOVA dan

Duncan ( $\alpha = 0,05$ ) menunjukkan bahwa suhu sintesis berpengaruh nyata pada rendemen, angka asam, dan viskositas. Proses sintesis GE optimum diperoleh pada suhu sintesis 160°C dengan nilai rendemen GE sebesar 95,66%, pH 7, nilai angka asam 11,28 mg KOH/g sampel, viskositas kinematis 75,76 cst, dan densitas 0,944 g cm<sup>-3</sup>. Suhu sintesis 160°C, 180°C, dan 240°C menghasilkan rendemen yang tinggi, berkisar 95,66-97,07% dan tidak berbeda nyata antara ketiganya. Analisis menggunakan metode *Analytical Hierarchy Process* (AHP) juga menghasilkan suhu terbaik untuk sintesis GE adalah 160°C. Produk GE yang terbentuk mengandung gugus ester, asam karboksilat, dan alkohol yang muncul pada 1240,41-1739,62 cm<sup>-1</sup>.

[Kata kunci: *biodiesel, esterifikasi, katalis PTSA, surfaktan*]

### Pendahuluan

Sejak Peraturan Pemerintah tahun 2018 tentang penggunaan biodiesel diterapkan, hasil samping industri biodiesel berupa gliserol melimpah. Tahun 2020 dengan program B30, diperlukan lebih kurang 9,6 juta kL biodiesel minyak sawit (Asosiasi Produsen Biodiesel Indonesia, 2020), yang menghasilkan sekitar 960 ribu kL gliserol sebagai produk samping. Hasil samping gliserol yang berlimpah ini akan memberikan tambahan keuntungan yang signifikan apabila dikonversi menjadi produk lain yang mempunyai nilai ekonomi lebih tinggi. Sebaliknya, apabila peningkatan produksi gliserol tidak diiringi dengan kemajuan teknologi pemanfaatan dan transformasi gliserol menjadi produk bernilai tambah tinggi, harga gliserol akan jatuh.

Berdasarkan data dari Direktorat Industri Agro dan Kimia tahun 2019, selama ini pemanfaatan gliserol oleh industri baru mencapai jumlah 370.000 ton, atau sekitar 36% dari total produksi gliserol yang mencapai 960.000 ton (diasumsikan

\*) Penulis korespondensi: [firda.dimawarnita@gmail.com](mailto:firda.dimawarnita@gmail.com)

hanya dari produksi *fatty acid methyl ester*/ FAME untuk biodiesel). Esterifikasi gliserol merupakan salah satu metode yang banyak digunakan untuk mengkonversi gliserol menjadi produk turunan bernilai tambah tinggi seperti surfaktan. Salah satu surfaktan yang dapat disintesis dari gliserol adalah gliserol ester. Gliserol ester banyak dimanfaatkan pada bidang pangan, farmasi, kosmetik, kertas, percetakan dan industri tekstil. Selain itu, gliserol ester (GE) juga dapat dimanfaatkan pada industri lainnya seperti aditif untuk bahan bakar minyak (BBM), aditif untuk *water based mud* (WBM) dan *oil base mud* (OBM) (Prasetyo, et al., 2012), agen pengemulsi, *moisturizer* (Veluturla et al., 2018) dan *anti-foaming* (Mamtani et al., 2020) pada industri makanan.

Westfechtel et al. (2012) melakukan esterifikasi gliserol dengan asam oleat untuk menghasilkan senyawa yang dapat digunakan sebagai agen pelumas pada WBM. Komposisi produk GE tergantung dari rasio gliserol terhadap asam lemak, jenis asam lemak, dan jenis katalis serta kondisi reaksi. Reaksi esterifikasi dilakukan tanpa katalis dan dengan katalis. Reaksi tanpa katalis dilakukan pada suhu 170°C, dalam kondisi vakum (P-40 kPa) dengan aliran gas N<sub>2</sub> selama 8 jam, dengan perbandingan asam lemak dan gliserol 3,6:1 (mol:mol). Reaksi esterifikasi dengan katalis dilakukan menggunakan katalis Zn dan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pada suhu 150°C, dalam kondisi vakum (P-40 kPa), dengan perbandingan asam lemak dan gliserol 3,3:1 (mol:mol) dan variasi lama waktu antara 2 hingga 8 jam (Prakoso et al., 2006). Konversi gliserol yang terbaik dicapai pada reaksi esterifikasi tanpa katalis dalam kondisi vakum yaitu sebesar 100% dan 97,80% berturut-turut untuk waktu reaksi 8 jam dan 2 jam. Katalis Zn dan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bukan merupakan katalis yang reaktif dalam pembentukan produk reaksi esterifikasi.

Pada penelitian Wahyuni (2016) sintesis GE dilakukan menggunakan gliserol dengan 4 jenis asam lemak sawit yaitu asam stearat, palmitat, miristat, dan oleat, menggunakan katalis *Metil Ester Sulfonic Acid* (MESA) 0,5% (b/b) dan rasio gliserol terhadap asam lemak 0,94:1 (mol/mol). Proses esterifikasi berlangsung pada suhu 180°C selama 90 menit, 120 menit dan 150 menit dengan kecepatan pengadukan 400 rpm dan dialirkan gas nitrogen 100 cc menit<sup>-1</sup>. GE dengan kemurnian terbaik diperoleh dari esterifikasi menggunakan asam oleat.

Penggunaan katalis *p-toluenesulfonic acid* (PTSA) dapat menghasilkan rendemen yang lebih tinggi dibandingkan katalis MESA dan Zn (Hambali et al., 2012). Kelebihan PTSA di antaranya: merupakan senyawa asam lemah, tidak korosif, larut dalam air dan alkohol, serta bersifat non oksidator (Tran et al., 2016). Penelitian ini bertujuan melakukan sintesis GE menggunakan asam oleat dengan katalis PTSA.

## Bahan dan Metode

### Bahan

Alat yang digunakan untuk penelitian ini yaitu labu leher 4, *hotplate magnetic stirrer*, *flowmeter*, termometer, kondensor, pompa, corong pemisah, *beaker glass*, *Erlenmeyer*, gelas ukur, *homogenizer*. Bahan yang digunakan untuk penelitian ini yaitu gliserol dengan kemurnian 99,9% dan asam oleat yang diperoleh dari PT Ecogreen Chemical, serta katalis PTSA dari *Surfactant and Bioenergy Research Center* (SBRC) IPB.

### Rancangan percobaan dan analisis data

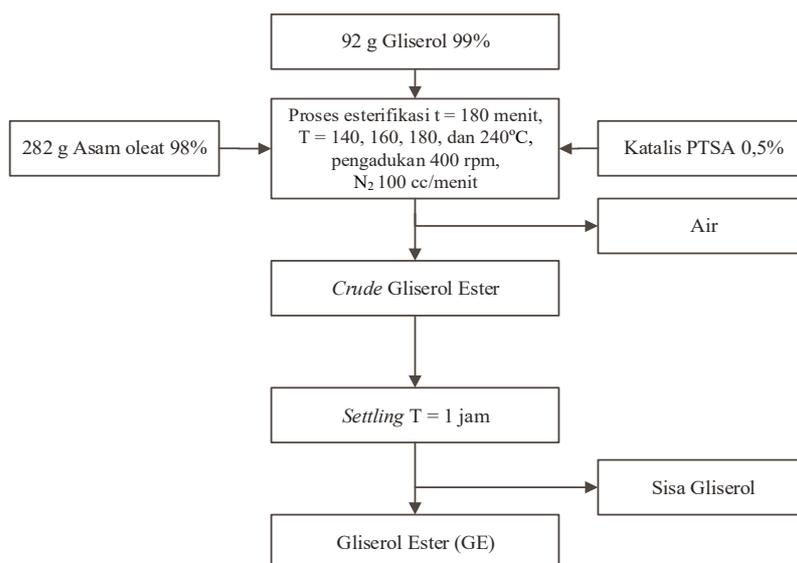
Percobaan dilakukan dengan melakukan sintesis GE pada variasi suhu 140, 160, 180, dan 240°C selama 180 menit dengan katalis PTSA. Parameter yang diamati meliputi: rendemen, angka asam, viskositas kinematis, dan densitas. Hasil sintesis GE terbaik ditentukan berdasarkan metode *Analytical Hierarchy Process* (AHP). Rancangan percobaan yang digunakan adalah Rancangan Acak Lengkap Faktorial (RALF). Percobaan dilakukan dengan tiga kali ulangan. Jika terdapat pengaruh perlakuan yang signifikan, dilakukan uji lanjut Duncan pada  $\alpha = 0,05\%$ .

### Sintesis gliserol ester

Reaksi esterifikasi dilakukan dalam labu leher empat. Perbandingan gliserol : asam oleat adalah 1:1 (mol:mol) (Sari et al., 2017), dan jumlah katalis yang digunakan adalah 0,5% (b/b). Ke dalam labu leher empat dimasukkan asam oleat sebanyak 282 g dan gliserol 99% sebanyak 92 g. Reaksi dilakukan dengan mengaliri gas N<sub>2</sub> 100 cc menit<sup>-1</sup> pada suhu 160°C, pengadukan 400 rpm, selama 180 menit. Setelah seluruh bahan bercampur sempurna dan suhu telah tercapai ditambahkan katalis PTSA sebanyak 1,87 g, kemudian dilakukan *settling* selama 1 jam. Diagram alir sintesis GE dapat dilihat pada Gambar 1. Rangkaian alat sintesis GE dapat dilihat pada Gambar 2.

### Penentuan rendemen dan pengujian sifat fisika kimia gliserol ester

Analisis sifat fisika kimia GE yang dihasilkan mencakup: densitas (dengan *densitometer* DMA 4500M Anton Paar), viskositas (dengan *viscometer* Brookfield DV-III ultra), warna (visual), dan bilangan asam (SNI 01-3555-1998). Rendemen GE dihitung menurut Wahyuni et al. (2016). Gliserol ester yang telah disintesis pada berbagai suhu (140, 160, 180, dan 240°C) dianalisis menggunakan metode AHP (Saaty, 2004) untuk memilih GE terbaik, berdasarkan rendemen dan kriteria sifat fisika kimia yaitu pH, angka asam, viskositas kinematis, dan densitas.



Gambar 1. Diagram alir sintesis gliserol ester  
 Figure 1. Flowchart of glycerol ester synthesis



Gambar 2. Rangkaian alat sintesis gliserol ester  
 Figure 2. Equipment for glycerol ester synthesis

### Karakterisasi gugus fungsi GE

Penentuan senyawa GE hasil esterifikasi dilakukan menggunakan *Fourier Transform Infra Red* (FTIR). Alat FTIR yang digunakan adalah Prestige-21 Shimadzu. Penentuan gugus fungsi dilakukan pada daerah panjang gelombang 4000-200  $\text{cm}^{-1}$ .

### Hasil dan Pembahasan

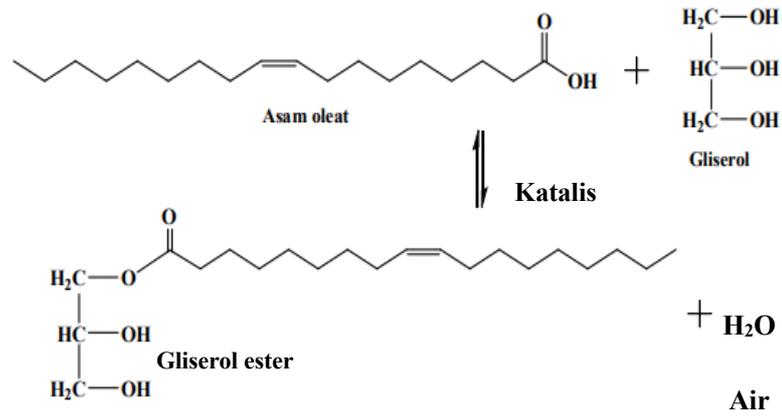
#### Sintesis gliserol ester

Reaksi esterifikasi merupakan reaksi bolak balik, sehingga kesetimbangan reaksi harus diupayakan bergeser ke kanan untuk mendapatkan produk yang optimal. Menurut Fessenden & Fessenden (1982), kesetimbangan reaksi dapat bergeser ke kanan dengan pemberian energi, reaktan yang berlebih, dan pengambilan produk secara berkesinambungan. Reaksi pembentukan GE dapat dilihat pada Gambar 3.

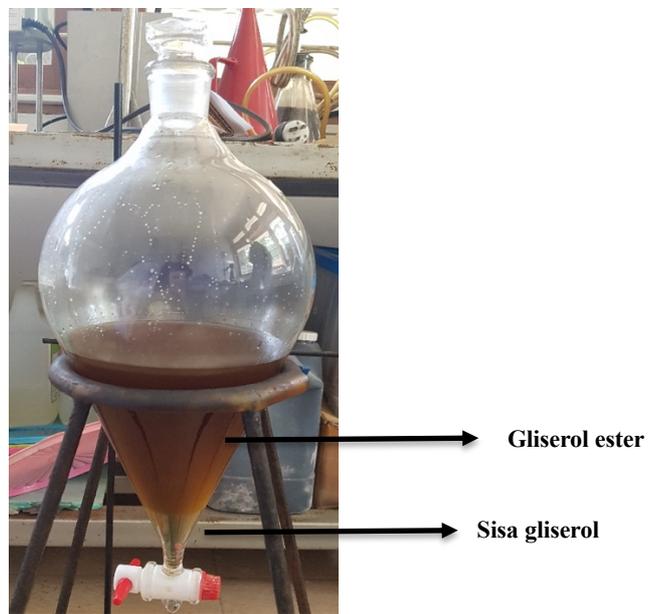
Reaksi esterifikasi pada berbagai suhu berjalan selama 3 jam, kemudian produk GE terbentuk dipisahkan melalui proses *settling* selama 1 jam. Pada tahap selanjutnya, GE yang terdapat pada

lapisan atas dipisahkan dari sisa pengotor maupun reaktan yang tidak bereaksi secara sempurna yang berada pada lapisan bawah. Secara visual produk GE hasil *settling* selama 1 jam dapat dilihat pada Gambar 4. Berdasarkan pH yang dihasilkan (pH=7), didapatkan GE terbaik yaitu GE dengan suhu reaksi 160°C. Produk GE yang dihasilkan dapat dilihat pada Gambar 5.

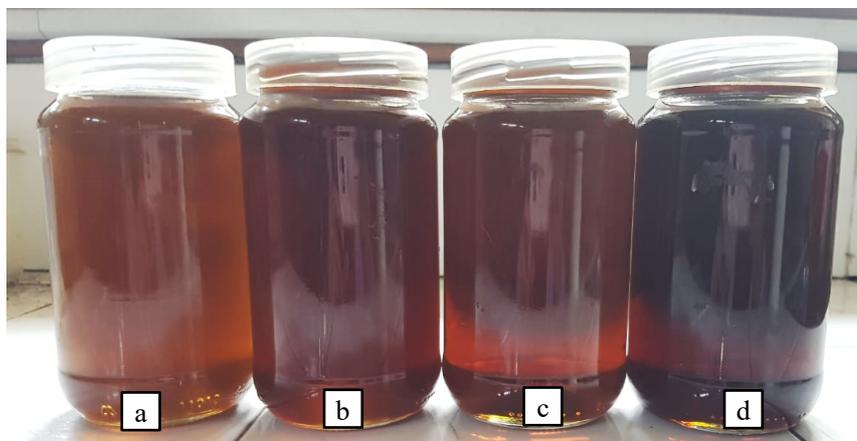
Pemilihan GE terbaik salah satunya ditentukan berdasarkan pH yang merupakan indikator sederhana karakteristik fisika kimia suatu produk. pH GE hasil esterifikasi pada suhu 160°C adalah 7. Hal tersebut menunjukkan katalis PTSA tidak bercampur dengan produk, sedangkan GE hasil esterifikasi pada suhu 140, 180, dan 240°C masih menghasilkan pH 5 dan 6, yang mengindikasikan katalis ikut terbawa dalam produk yang mungkin disebabkan proses reaksi tidak berjalan optimal. Apabila pH yang dihasilkan masih bersifat asam, artinya masih perlu proses netralisasi. pH sangat penting dalam proses pemilihan GE terbaik, karena pH yang terlalu asam dapat merusak mesin dan dapat menyebabkan korosi. Sebaiknya pH surfaktan yang dipilih adalah 7-9 (Uzwatania *et al.*, 2017).



Gambar 3. Reaksi pembentukan gliserol ester  
 Figure 3. The reaction of glycerol ester synthesis



Gambar 4. Produk gliserol ester hasil esterifikasi  
 Figure 4. Glycerol ester product from esterification



Gambar 5. Gliserol ester hasil esterifikasi pada suhu (a) 140°C; (b) 160°C; (c) 180°C; dan (d) 240°C  
 Figure 5. Glycerol ester product from esterification process at temperature (a)140°C; (b)160°C; (c) 180°C; and (d)240°C

### Sifat fisika kimia katalis *p*-Toluenesulfonic acid sulfonic acid (PTSA)

Katalis diperlukan untuk mempercepat laju reaksi kimia dan menurunkan suhu reaksi, serta menghindari produk berwarna gelap. Penggunaan jenis katalis yang tepat akan sangat berpengaruh baik terhadap karakteristik produk maupun rendemen yang dihasilkan (Ma *et al.*, 2015). Salah satu katalis yang digunakan untuk sintesis GE adalah PTSA. *P*-Toluenesulfonic acid sulfonic acid merupakan senyawa asam lemah, tidak bersifat korosif, larut dalam air, alkohol, dan bersifat non oksidator (Hambali *et al.*, 2012). Katalis asam seperti PTSA berperan menyediakan proton hidrogen dalam reaksi esterifikasi. Reaksi protonasi karbonil tersebut berfungsi untuk memberikan muatan positif karbonil, agar meningkatkan aktifitas penggantian molekul alkohol atom karbonil oleh molekul gliserol (Gambar 3). Sifat fisika kimia katalis PTSA yang digunakan dapat dilihat pada Tabel 1. Keasaman PTSA dibuktikan dengan nilai pH yang rendah yaitu 2,07.

*P*-Toluenesulfonic acid sulfonic acid memiliki rumus molekul  $C_7H_8O_3S$  dengan massa molar  $172,2 \text{ g mol}^{-1}$ . Selain dapat digunakan dalam sintesis asam organik, senyawa yang merupakan asam lemah ini tidak menyebabkan reaksi hidrolisis pada proses sintesis GE (Hambali *et al.*, 2012). Katalis ini memiliki sisi aktif lebih banyak dibanding katalis asam lainnya seperti asam sulfat. *P*-Toluenesulfonic acid sulfonic acid lebih aktif daripada asam sulfat karena sifat hidrofobilitasnya tinggi sehingga mudah menyerang molekul trigliserida, sebaliknya katalis asam sulfat memiliki kemampuan bercampur dengan minyak rendah dan bersifat sebagai oksidator yang kuat (Tran *et al.*, 2016). Hal ini juga menjadi salah satu alasan dipilihnya PTSA sebagai katalis yang memiliki peluang keberhasilan yang tinggi dalam sintesis GE.

### Rendemen produk GE

Proses esterifikasi tidak dapat menghasilkan produk GE 100% karena esterifikasi merupakan reaksi bolak-balik/ *reversible*, yang artinya reaksi dapat menjadi kebalikannya (bergeser ke arah kiri/reaktan) ketika terdapat air. Uap air akan menghidrolisis senyawa GE yang terbentuk sehingga mengurangi jumlah GE yang dihasilkan. Semakin tinggi rendemen artinya proses konversi reaktan (asam lemak dan gliserol) menjadi GE semakin baik. Persentase rendemen GE yang dihasilkan dapat dilihat pada Gambar 6. Hasil analisis varian faktor suhu sintesis GE terhadap rendemen pada  $\alpha = 0,05$  menunjukkan bahwa suhu sintesis memberikan pengaruh nyata pada

rendemen namun tidak ada interaksi. Uji Duncan menunjukkan bahwa perlakuan suhu  $140^\circ\text{C}$  menghasilkan rendemen yang berbeda nyata ( $92,40\%$ ), namun suhu  $160^\circ\text{C}$ ,  $180^\circ\text{C}$ , dan  $240^\circ\text{C}$  tidak berbeda nyata yaitu berturut-turut  $95,66\%$ ;  $96,46\%$ ;  $97,07\%$ . Hal ini diduga suhu optimal konversi produk GE telah dicapai pada suhu  $160^\circ\text{C}$ .

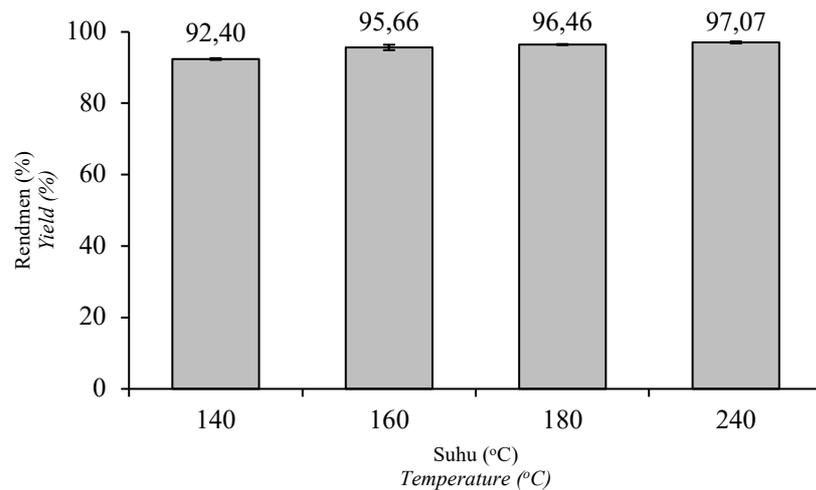
Rendemen tertinggi sebesar  $97,07\%$  dihasilkan dari suhu sintesis  $240^\circ\text{C}$ . Semakin tinggi suhu sintesis, rendemen yang dihasilkan juga semakin tinggi, yang artinya ikatan ester yang terbentuk semakin banyak. Hasil tersebut sejalan dengan penelitian Wahyuni *et al.* (2016) dan Sari *et al.* (2017) bahwa semakin tinggi suhu reaksi semakin tinggi rendemen GE yang dihasilkan. Namun, produk GE yang dihasilkan pada suhu  $180^\circ\text{C}$  dan  $240^\circ\text{C}$  cenderung memiliki warna yang lebih gelap (Gambar 5) dibanding GE hasil esterifikasi pada suhu  $160^\circ\text{C}$  dan  $140^\circ\text{C}$ , karena suhu reaksi yang tinggi dapat memicu terjadinya karbonisasi yang menyebabkan warna produk menjadi gelap.

### Angka asam produk GE

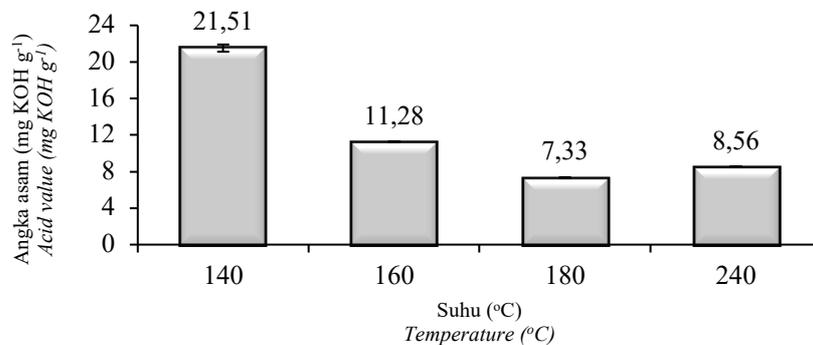
Hasil pengujian angka asam dengan faktor suhu sintesis GE dapat dilihat pada Gambar 7. Angka asam tertinggi sebesar  $21,51 \text{ mg KOH g}^{-1}$  diperoleh pada suhu  $140^\circ\text{C}$ , kemudian  $11,28 \text{ mg KOH g}^{-1}$  pada suhu  $160^\circ\text{C}$ , dan  $7,33 \text{ mg KOH g}^{-1}$  pada suhu  $180^\circ\text{C}$ . Seiring meningkatnya suhu reaksi maka angka asam yang dihasilkan semakin kecil. Hal ini karena konversi reaksi dari asam oleat menjadi ester semakin tinggi dan sisa asam lemak bebas yang ada pada produk semakin sedikit. Namun, tidak demikian pada analisis angka asam suhu sintesis GE  $240^\circ\text{C}$ . Angka asam pada suhu tersebut lebih tinggi daripada angka asam suhu  $180^\circ\text{C}$ , yaitu  $8,56 \text{ mg KOH g}^{-1}$ . Hal ini diduga karena pada suhu yang terlalu tinggi produk yang terbentuk tidak hanya GE namun terdapat *impurities* yang bersifat asam di antaranya monodan digliserida. Di samping itu, katalis asam yang dioperasikan pada suhu yang terlalu tinggi akan menguap yang dapat mengakibatkan melambatnya reaksi kimia, dan mengakibatkan rendemen produk yang diperoleh kurang optimal (Wahyudi *et al.*, 2011).

Tabel 1. Sifat fisika kimia katalis PTSA  
Table 1. Physicochemical properties of PTSA catalyst

Parameter <i>Parameter</i>	Satuan <i>Unit</i>	Nilai <i>Score</i>
pH (28 °C)		2,07
Densitas	$\text{g/cm}^3$	$1,2389 \pm 0,0001$
Viskositas	cP	13,72
Warna		Putih



Gambar 6. Rendemen produk gliserol ester hasil esterifikasi pada suhu yang berbeda  
 Figure 6. Yield of glycerol ester product resulting from esterification at different temperature



Gambar 7. Pengaruh suhu sintesis gliserol ester terhadap angka asam hasil esterifikasi gliserol dan asam oleat  
 Figure 7. Effect of glycerol ester synthesis temperature on acid value esterified from glycerol and oleic acid

Analisis angka asam diperlukan untuk mengetahui sisa asam lemak bebas yang terkandung dalam produk. Angka asam GE yang dihasilkan dari penelitian ini relatif lebih rendah dibandingkan angka asam GE penelitian sebelumnya yang menggunakan katalis MESA yaitu 22-24,7 mg KOH g<sup>-1</sup> (Wahyuni et al., 2016). Dengan demikian, kandungan asam lemak bebas dalam produk GE dari penelitian ini jauh lebih rendah dibanding hasil penelitian Wahyuni et al. (2016). Hasil analisis varian suhu sintesis GE berpengaruh nyata terhadap angka asam pada  $\alpha = 0,05$ , namun tidak ada interaksi antara kedua faktor tersebut. Uji lanjut Duncan menunjukkan bahwa perlakuan antar suhu berbeda nyata terhadap nilai angka asam yang dihasilkan.

*Viskositas kinematis produk GE*

Pengaruh suhu sintesis GE terhadap viskositas dapat dilihat pada Gambar 8. Analisis varian yang dilanjutkan dengan uji Duncan menghasilkan nilai viskositas pada suhu sintesis 140°C (62,20 cst) berbeda nyata dengan viskositas pada suhu sintesis

160°C (75,757 cst), 180°C (75,587 cst) dan 240°C (64,003 cst). Begitu juga dengan viskositas suhu sintesis 160°C dan 240°C. Namun viskositas pada suhu sintesis 160°C (75,757 cst) dan 180°C (75,587 cst) tidak berbeda nyata. Viskositas kinematis dipengaruhi oleh panjang rantai molekul. Semakin panjang rantai molekul nilai viskositas kinematis semakin tinggi. Namun, tidak demikian dengan nilai viskositas pada suhu sintesis 240°C. Pada suhu 240°C viskositas kinematis mengalami penurunan karena pada suhu tersebut diduga produk yang terbentuk merupakan gliserol diester/triester yang memiliki ikatan rangkap yang lebih banyak dibandingkan hasil sintesis pada suhu di bawahnya. Knothe & Steidley (2011) menyatakan bahwa keberadaan ikatan rangkap pada suatu molekul dapat menurunkan nilai viskositas kinematis.

Pengujian viskositas kinematis dapat memberikan informasi mengenai kemudahan bahan tersebut mengalami atomisasi bahan bakar. Semakin tinggi viskositas maka pembakaran akan menjadi kurang sempurna. Viskositas juga

berkaitan dengan panjang rantai karbon pada suatu senyawa, semakin panjang rantai karbon viskositas juga semakin besar (Ramírez-Verduzco *et al.*, 2012). Hasil pengujian analisis varian pengaruh suhu reaksi terhadap nilai viskositas yang dihasilkan menunjukkan bahwa suhu reaksi berpengaruh nyata terhadap viskositas GE yang dihasilkan pada  $\alpha = 0,05$ , namun tidak ada interaksi antar keduanya.

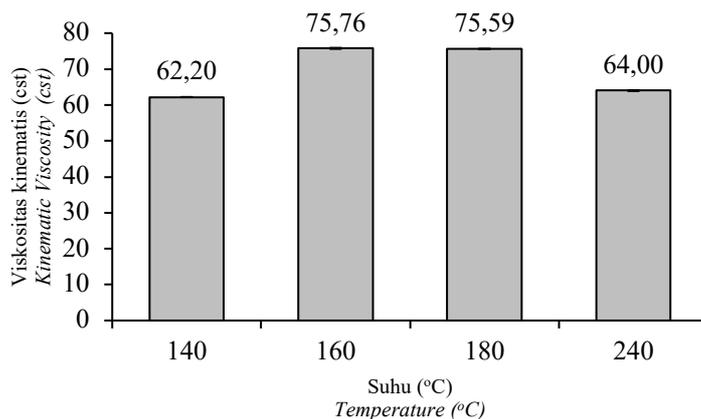
*Densitas produk GE*

Gambar 9 menyajikan nilai densitas GE pada berbagai suhu sintesis. Nilai densitas GE memiliki rentang (0,939-0,946) g cm<sup>-3</sup> pada berbagai suhu sintesis. Densitas GE pada suhu sintesis 140°C sebesar 0,939 g cm<sup>-3</sup>; pada suhu sintesis 160°C sebesar 0,944 g cm<sup>-3</sup>; pada suhu sintesis 180°C sebesar 0,946 g cm<sup>-3</sup>; dan pada suhu sintesis 240°C sebesar 0,939 g cm<sup>-3</sup>. Sintesis GE pada berbagai variasi suhu tidak berpengaruh nyata terhadap nilai densitas yang dihasilkan. Hal ini sesuai dengan penelitian Wahyuni (2016) yang menghasilkan GE dengan nilai densitas 0,813-0,913 g cm<sup>-3</sup>. Densitas

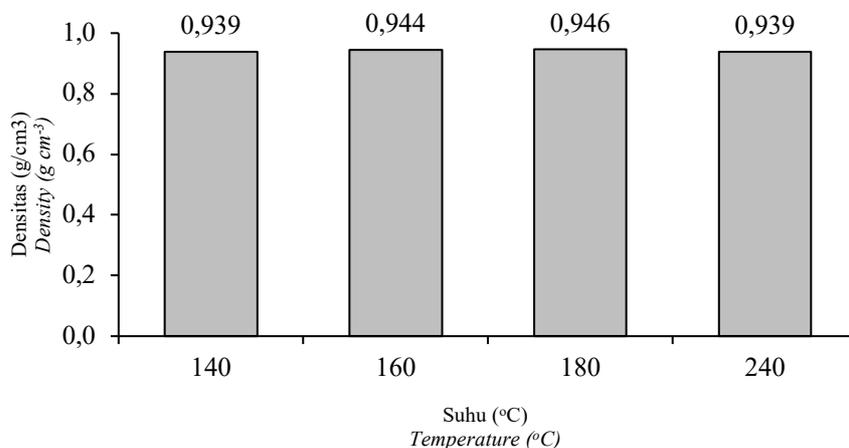
akan menurun apabila asam lemak semakin jenuh (Ramírez-Verduzco *et al.*, 2012). Densitas meningkat dengan penurunan panjang rantai dan adanya ikatan ganda. Nilai densitas pada penelitian ini menurun pada suhu 240°C, diduga karena katalis menguap pada suhu yang terlalu tinggi sehingga berpengaruh pada konversi asam oleat menjadi ester. Asam oleat yang belum terkonversi sempurna ini masih banyak mengandung ikatan tunggal yang menyebabkan densitas meningkat pada suhu sintesis 240°C. Nilai densitas GE dapat memberikan informasi mengenai berat jenis antar molekul GE yang telah disintesis dari asam oleat dan gliserol. Hasil analisis varian menunjukkan bahwa tidak terdapat pengaruh nyata suhu sintesis terhadap nilai densitas GE yang dihasilkan pada  $\alpha = 0,05$ .

*Hasil GE terbaik berdasarkan AHP*

Analisis menggunakan AHP dilakukan untuk memutuskan proses sintesis yang menghasilkan GE terbaik berdasarkan parameter pH, rendemen, angka asam, viskositas kinematis, dan densitas.



Gambar 8. Pengaruh suhu sintesis gliserol ester terhadap viskositas hasil esterifikasi gliserol dan asam oleat  
 Figure 8. Effect of glycerol ester synthesis temperature on viscosity esterified from glycerol and oleic acid



Gambar 9. Pengaruh suhu sintesis gliserol ester terhadap nilai densitas hasil esterifikasi gliserol dan asam oleat  
 Figure 9. Effect of glycerol ester synthesis temperature on density value esterified from glycerol and oleic acid

Menurut Saaty (2004), metode ini merupakan model yang fleksibel dan menggunakan asumsi masing-masing untuk mendefinisikan persoalan, sehingga mampu memecahkan persoalan yang ada. AHP dapat membantu memecahkan permasalahan yang kompleks melalui struktur kriteria, atribut, hasil, dan berbagai pertimbangan guna mengembangkan bobot atau prioritas (Wardhana, 2018). Hirarki AHP dalam pemilihan GE terbaik dapat dilihat pada Gambar 10.

Berdasarkan nilai perbandingan tingkat kepentingan yang telah dilakukan, perhitungan menentukan bobot masing-masing atribut, diperoleh nilai kriteria yang memiliki prioritas tertinggi (Tabel 2). Hasil perhitungan dengan metode AHP didapatkan bahwa GE suhu sintesis 160°C dengan bobot total 0,416 sebagai peringkat 1, kemudian suhu sintesis 180°C dengan bobot total 0,331 sebagai peringkat 2, suhu sintesis 240°C dengan bobot total 0,171 sebagai peringkat 3, dan suhu sintesis 140°C dengan bobot total 0,089 sebagai peringkat 4 (Tabel 3). Sehingga, GE terbaik berdasarkan atribut sifat fisika kimia adalah GE hasil sintesis suhu 160°C.

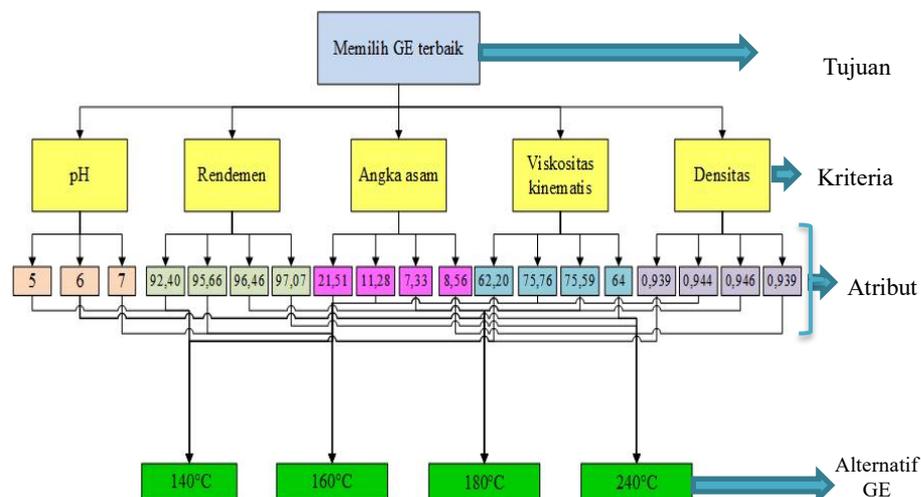
*Hasil karakterisasi spektrum FTIR*

Hasil analisis menggunakan FTIR menunjukkan ikatan ester terbentuk sesuai dengan yang diharapkan. Identifikasi senyawa melalui gugus fungsi dengan FTIR digunakan untuk menentukan keberhasilan reaksi esterifikasi yang dilakukan. Keberhasilan reaksi esterifikasi antara gliserol dan asam oleat disajikan dalam gugus fungsi FTIR antara reaktan dan produk GE hasil sintesis suhu 160°C. Analisis FTIR menggunakan sampel cair berupa asam oleat, gliserol, dan GE untuk dapat dilihat adanya perubahan gugus-gugus fungsi pada senyawa tersebut.

Pada spektrum FTIR gliserol (Gambar 11a) gugus alkohol O-H dan C-H ditunjukkan pada panjang gelombang (*wave number*) 3274,94 cm<sup>-1</sup>

dan 2931,15 cm<sup>-1</sup>. Pada spektrum FTIR asam oleat (Gambar 11b) terdapat puncak tajam pada panjang gelombang 1707,14 cm<sup>-1</sup> dan 2853,12-3007,8 cm<sup>-1</sup> yang berarti bahwa sampel mengandung gugus karbonil C=O dari karboksilat -COOH. Spektrum FTIR produk GE pada Gambar 11c menunjukkan adanya perubahan gugus fungsi sebagai hasil dari proses reaksi esterifikasi. Pada spektrum tersebut ditemukan gugus ester yang membuktikan keberhasilan dari proses esterifikasi. Ester-ester asam karboksilat biasanya memberikan dua puncak serapan infra merah yang kuat, yaitu puncak serapan vibrasi regangan C=O dan puncak serapan vibrasi regangan C-O. Puncak yang khas tersebut pada panjang gelombang 3007,17 cm<sup>-1</sup> dan 1739,62 cm<sup>-1</sup> menunjukkan adanya gugus fungsi asam karboksilat. Pergeseran C=O pada asam oleat dan GE dari 1707,14 cm<sup>-1</sup> menjadi 1739,62 cm<sup>-1</sup> menunjukkan vibrasi gelombang bergeser dan produk GE terbentuk. Sedangkan serapan O-H pada panjang gelombang 3410,97 cm<sup>-1</sup> dan diperkuat dengan adanya C-O pada panjang gelombang 1300-1000 cm<sup>-1</sup> menunjukkan gugus hidroksil dari alkohol.

Analisis GE membuktikan ikatan ester terbentuk pada suhu sintesis 160°C, yang ditandai dengan munculnya puncak tajam pada panjang gelombang 1739,62 cm<sup>-1</sup>. Sedangkan menurut Ghozali *et al.* (2016) yang melakukan sintesis gliserol mono oleat dengan reaktan asam oleat dan gliserol menunjukkan bahwa asam oleat terdeteksi pada puncak 1707 cm<sup>-1</sup> (menunjukkan gugus karbonil). Pergeseran puncak serapan dari 1707,14 cm<sup>-1</sup> menjadi 1739-1740 cm<sup>-1</sup> menunjukkan bahwa reaksi esterifikasi berhasil menghasilkan GE. Selain itu, hal tersebut juga diperkuat dengan munculnya puncak serapan pada panjang gelombang 1168 cm<sup>-1</sup> yang menunjukkan adanya gugus C-O-C. Spektrum FTIR juga menghasilkan puncak serapan pada panjang gelombang 3410,97 cm<sup>-1</sup> yang menunjukkan adanya gugus alkohol/ hidroksil (OH).



Gambar 10. Hirarki pemilihan gliserol ester terbaik  
 Figure 10. Hierarchy of selection for the best glycerol ester

Tabel 2. Pembobotan pemilihan suhu sintesis GE terbaik berdasarkan kriteria dan atribut  
 Table 2. Scoring for the selection of the best GE synthesis temperature based on criteria and attributes

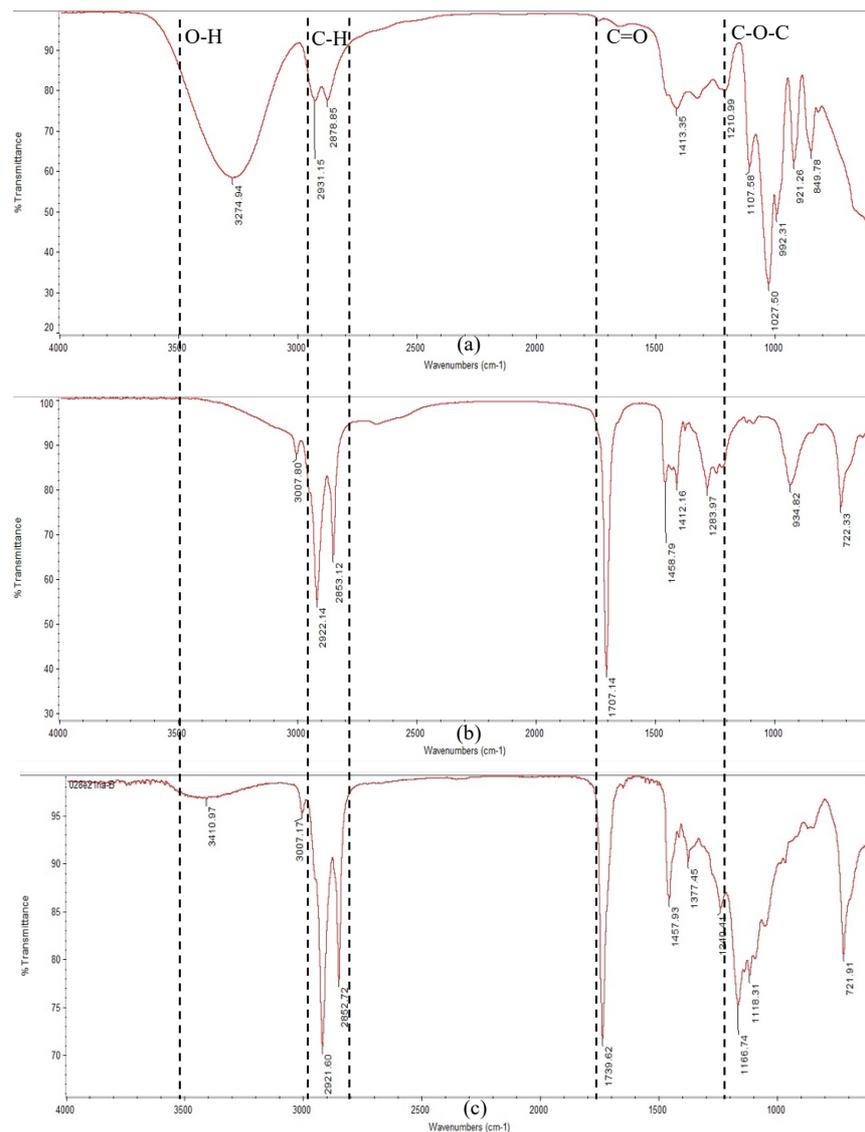
Level 1 Level 1	Level 2 Level 2	Level 3 Level 3
pH L = 0,375 G = 0,375	pH 5 L = 0,094 G = 0,035  pH 6 L = 0,234 G = 0,088  pH 7 L = 0,671 G = 0,252	GE 140°C L = 0,035 G = 0,035 GE 180°C L = 0,8 G = 0,070 GE 240°C L = 0,2 G = 0,018 GE 160°C L = 0,252 G = 0,252
Rendemen (%) L = 0,144 G = 0,144	92,4 L = 0,105 G = 0,015 95,66 L = 0,192 G = 0,028 96,46 L = 0,372 G = 0,054 97,07 L = 0,330 G = 0,048	GE 140°C L = 0,015 G = 0,015 GE 160°C L = 0,028 G = 0,028 GE 180°C L = 0,054 G = 0,054 GE 240°C L = 0,048 G = 0,048
Angka asam (mg KOH g <sup>-1</sup> sampel) L = 0,329 G = 0,329	21,51 L = 0,071 G = 0,023 11,28 L = 0,142 G = 0,047 7,33 L = 0,516 G = 0,170 8,56 L = 0,271 G = 0,089	GE 140°C L = 0,023 G = 0,023 GE 160°C L = 0,047 G = 0,047 GE 180°C L = 0,17 G = 0,17 GE 240°C L = 0,089 G = 0,089
Viskositas kinematis (cst) L = 0,099 G = 0,099	62,2 L = 0,105 G = 0,010 75,76 L = 0,562 G = 0,056 75,59 L = 0,234 G = 0,023 64 L = 0,098 G = 0,010	GE 140°C L = 0,01 G = 0,01 GE 160°C L = 0,056 G = 0,056 GE 180°C L = 0,023 G = 0,023 GE 240°C L = 0,01 G = 0,01
Densitas (g cm <sup>-3</sup> ) L = 0,053 G = 0,053	0,939 L = 0,115 G = 0,006 0,944 L = 0,627 G = 0,033 0,946 L = 0,258 G = 0,014 0,939 L = 0,115 G = 0,006	GE 140°C L = 0,006 G = 0,006 GE 160°C L = 0,033 G = 0,033 GE 180°C L = 0,014 G = 0,014 GE 240°C L = 0,006 G = 0,006

Tabel 3. Bobot total untuk pemilihan GE terbaik  
 Table 3. Total score of the selection for the best GE criteria

Bobot total Score total	Bobot Score	Prioritas Priority
GE 140°C	0,089	4
GE 160°C	0,416	1
GE 180°C	0,331	2
GE 240°C	0,171	3

Ester asam karboksilat memberikan dua puncak tinggi serapan vibrasi C=O (1739,62 cm<sup>-1</sup> dan 1457,93 cm<sup>-1</sup>). Spektrum produk GE yang dihasilkan memiliki puncak pada panjang

gelombang 1240, 41-1739,62 cm<sup>-1</sup>. Serapan C-O muncul pada 1240 cm<sup>-1</sup> (ikatan C-O-C muncul pada daerah serapan 1000-1300 cm<sup>-1</sup>). Hal ini karena kisaran gugus ester, alkohol, dan asam karboksilat dapat ditemukan pada panjang gelombang 1030-1800 cm<sup>-1</sup>. Settle (1987) menyebutkan wilayah penyerapan gugus ester C=O pada sekitar 1650-1750 cm<sup>-1</sup> dan menurut Nandiyanto *et al.* (2019) panjang gelombang 1500-2000 cm<sup>-1</sup> menunjukkan gugus ikatan rangkap C=C, C=O, C=N dan N=O. Berdasarkan hasil spektrum FTIR tersebut, maka produk hasil sintesis GE mengandung gugus ester, asam karboksilat dan alkohol. Hal ini menunjukkan bahwa dalam produk hasil esterifikasi selain dihasilkan GE, juga masih terdapat asam karboksilat (asam oleat) dan alkohol (gliserol).



Gambar 11. Spektrum FTIR: (a) gliserol 99%; (b) asam oleat; (c) gliserol ester hasil sintesis pada 160°C  
 Figure 11. Spectrum of FTIR: (a) glycerol 99%; (b) oleic acid; (c) glycerol ester synthesized at 160°C

### Kesimpulan

Reaksi esterifikasi terbaik diperoleh pada suhu 160°C menghasilkan GE dengan rendemen 95,66% dengan sifat fisika kimia sebagai berikut: pH 7, angka asam 11,28 mg KOH g<sup>-1</sup> sampel, viskositas kinematis 75,76 cst, dan densitas 0,944 g cm<sup>-3</sup>. Hasil tersebut sejalan dengan penetapan suhu terbaik sintesis GE berdasarkan metode *Analytical Hierarchy Process* (AHP). Suhu sintesis 160, 180, dan 240°C menghasilkan rendemen GE yang tinggi (95,66-97,07%) dan tidak berbeda nyata antar ketiganya, sedangkan pada suhu 140°C rendemen yang dihasilkan hanya 92,40%. Produk esterifikasi mengandung gugus ester yang menunjukkan terbentuknya GE, asam karboksilat (asam oleat), dan alkohol (gliserol) yang muncul pada panjang gelombang 1240,41-1739,62 cm<sup>-1</sup>.

### Daftar Pustaka

- Asosiasi Produsen Biodiesel Indonesia (APROBI) (2020). Kapasitas produksi biodiesel bertambah 3,9 juta kL. <https://aprobi.or.id>. Diakses pada 4 Oktober 2021.
- Diektorat Jenderal Industri Agro dan Kimia (2019). Profil industri oleokimia dasar dan biodiesel. <https://kemenperin.go.id>. Diakses pada 13 September 2021.
- Fessenden R & J Fessenden (1982). *Kimia organik. Jilid 2 Edisi Ketiga* Jakarta (ID): Erlangga.
- Ghozali M, LR Fauzi & E Triwulandari (2016). Synthesis and mechanical properties of polyurethane-modified epoxy based on glycerol monooleate ester. *Indonesian Journal of Applied Chemistry* 18(1), 106-125.

- Hambali E, P Permadi, Y Astuti, A Suryani, M Rivai, Padil & C Prihartono (2012). Pemilihan konsentrasi katalis PTSA untuk sintesis surfaktan alkil poliglosida dari palm fatty alcohol dan glukosa cair 85% dari singkong untuk aplikasi EOR. *Prosiding InSINAS*, 0392(p 136-140).
- Knothe G & KR Steidley (2011). Kinematic viscosity of fatty acid methyl ester: prediction calculated viscosity contribution of esters with unavailable data, and carbon-oxygen equivalents. *Fuel* 90 (11), 3217-3224.
- Ma Y, L Zheng, Q Wang, H Ma, R Niu & Z Gao (2015). Synergistic effect of mixed methanol/ethanol on transesterification of waste food oil using p-toluenesulfonic acid as catalyst. *Environmental Progress & Sustainable Energy* 34(5), 1547-1553.
- Mamtani K, K Shahbaz & MM Farid (2020). Glycerolysis of free fatty acids: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 110501.
- Nandiyanto ABD, R Oktiani, & R Ragadhita (2019). How to read and interpret FTIR spectroscopy of organic material. *Indonesian Journal of Science and Technology* 4(1), 97-118.
- Prakoso T, S Hapsari, P Lembono & T Soerawidjaja (2006). Sintesis trigliserida rantai menengah melalui transesterifikasi gliserol dan asam-asam lemaknya. *Jurnal Teknik Kimia Indonesia* 5 (3),520-529.
- Prasetyo AE, A Widhi, & W Widayat (2012). Potensi gliserol dalam pembuatan turunan gliserol melalui proses esterifikasi. *Jurnal Ilmu Lingkungan* 10(1), 26-31.
- Ramírez-Verduzco LF, JE Rodríguez-Rodríguez & AdR Jaramillo-Jacob (2012). Predicting cetane number, kinematic viscosity, density and higher heating value of biodiesel from its fatty acid methyl ester composition. *Fuel* 91(1), 102-111.
- Saaty TL (2004). Decision making-the analytical hierarchy and network processes (AHP/ANP). *Journal of System Science and System Engineering* 13(1), 1-35.
- Sari VI, E Hambali, A Suryani & P Permadi (2017). Preliminary study of glycerol ester usage as primary and secondary emulsifier on oil based mud formulation. *Journal Advanced Research* 5(5), 1264-1273.
- Settle (1997). *Handbook of instrumental technique for analytical chemistry*. Virginia (US): National Science Foundation.
- [SNI] Standar Nasional Indonesia (1995). SNI 01-3555-1998: Minyak dan lemak. Jakarta: SNI.
- Tran TT, S Kaiprommarat, S Kongparakul, P Reubroycharoen, G Guan, MH Nguyen & C Samart (2016). Green biodiesel production from waste cooking oil using an environmentally benign acid catalyst. *Waste Management* 52, 367-74.
- Uzwatania F, E Hambali & A Suryani (2017). Sintesis surfaktan alkil poliglikosida (APG) berbasis dodekanol dan heksadekanol dengan reaktan glukosa cair 75%. *Jurnal Teknologi Industri Pertanian* 27(1), 9-16.
- Veluturla S, N Archana, RD Subba, N Hezil, IS Indrajaya & S Spoorthi (2018). Catalytic valorization of raw glycerol derived from biodiesel: a review. *Biofuels* 9(3), 305-314.
- Wahyudi J, WA Wibowo, YA Rais & A Kusumawardani (2011). Pengaruh suhu terhadap kadar glukosa terbentuk dan konstanta kecepatan reaksi pada hidrolisa kulit pisang. *Prosiding Seminar Nasional Teknik Kimia*, Pengembangan Teknologi Kimia untuk Pengolahan Sumber Daya Alam Indonesia (ISSN 1693-4393), 1-5.
- Wahyuni S, E Hambali & BTH Marbun (2016). Esterifikasi gliserol dan asam lemak jenuh sawit dengan katalis MESA. *Jurnal Teknologi Industri Pertanian* 26(3), 333-342.
- Wardhana DAK & H Prastawa (2018). Analisis pemilihan supplier dengan menggunakan metode analytical hierarchy process (studi kasus: UMKM Diana Bakery). *Industrial Engineering Online Journal* 6(4), 25-32.
- Westfechtel A, M Diana & M Heinz (2012). Oligoglycerol fatty acid ester additives for water-based drilling fluids. *U.S. Patent No. 8,148,305*.