

BUKTI PENERIMAAN HIBAH EKSTERNAL

Judul : Pembuatan dan Penyediaan Data Perancangan Pabrik Emulsifier dari Limbah
Industri Biodiesel

Sumber dana : DRPM Kemenristek Dikti tahun 2016

Total biaya : Rp 50.000.000,00

Lampiran:

1. Surat kontrak
2. Laporan Akhir dan luaran
3. SPTB



LEMBAGA PENELITIAN DAN PENGEMBANGAN UNIVERSITAS AHMAD DAHLAN

Jalan Gondosuli No. 1 Yogyakarta
Telepon/Faks. 0274-542886, e-mail: lpp@uad.ac.id
Website : www.lpp.uad.ac.id

SURAT PENUGASAN PELAKSANAAN PENELITIAN DANA DRPM KEMENRISTEK DIKTI TAHUN ANGGARAN 2016 Nomor : PHB-035/SP3/III/2016

Pada hari ini Rabu tanggal Enam belas bulan Maret tahun Dua ribu enam belas (16-03-2016), kami yang bertandatangan di bawah ini :

1. **Dr. Widodo, M.Si.** : Ketua Lembaga Penelitian dan Pengembangan (LPP) Universitas Ahmad Dahlan (UAD), bertindak atas nama Rektor UAD yang selanjutnya dalam Surat Perjanjian ini disebut sebagai **PIHAK PERTAMA**;
2. **Dr. ERNA ASTUTI, S.T, M.T** : Dosen Universitas Ahmad Dahlan, dalam hal ini bertindak sebagai pengusul dan Ketua Pelaksana Penelitian Sumberdana DRPM Kemenristek Dikti Tahun 2016 untuk selanjutnya disebut **PIHAK KEDUA**.

Perjanjian penugasan ini berdasarkan pada Surat Perjanjian Pelaksanaan Hibah Penelitian Bagi Dosen Perguruan Tinggi Swasta Kopertis Wilayah V Tahun Anggaran 2016, Nomor: 011/HB-LIT/III/2016, tanggal 15 Maret 2016.

PIHAK PERTAMA dan PIHAK KEDUA, secara bersama-sama bersepakat mengikatkan diri dalam Surat Penugasan Pelaksanaan Penelitian (SP3) Dana Direktorat Riset dan Pengabdian Masyarakat (DRPM) Kemenristek Dikti Tahun Anggaran 2016 dengan ketentuan dan syarat-syarat sebagaimana diatur dalam pasal-pasal sebagai berikut.

Pasal 1

- (1) PIHAK PERTAMA memberi tugas kepada PIHAK KEDUA, dan PIHAK KEDUA menerima tugas tersebut untuk melaksanakan **Penelitian Hibah Bersaing (PHB)** tahun 2016 dengan judul **Pembuatan dan Penyediaan Data Perancangan Pabrik Emulsifier dari Limbah Industri Biodiesel**.
- (2) PIHAK KEDUA bertanggung jawab penuh atas pelaksanaan administrasi dan keuangan atas pekerjaan sebagaimana dimaksud pada ayat (1) dan berkewajiban menyerahkan semua bukti pengeluaran serta dokumen pelaksanaan lainnya dalam bendel laporan yang tersusun secara sistematis kepada PIHAK PERTAMA.
- (3) Pelaksanaan penelitian sebagaimana dimaksud Pasal 1 ayat (1) di atas didanai dari DIPA DRPM Kemenristek Dikti Nomor: DIPA-042.06.0.1.401516/2016; tanggal 7 Desember 2015.

Pasal 2

- (1) PIHAK PERTAMA menyerahkan dana penelitian sebagaimana dimaksud dalam Pasal 1 sebesar **Rp 50,000,000 (Lima puluh juta rupiah)** yang berasal dari DIPA DRPM Kemenristek Dikti Nomor: DIPA-042.06.0.1.401516/2016; tanggal 7 Desember 2015.
- (2) Pembayaran dilakukan dengan transfer melalui rekening sebagai berikut.
Nama pemilik rekening : ERNA ASTUTI
Nomor rekening : 801.211.014428
Nama Bank : BPD SYARIAH

- (3) Dana Penugasan Pelaksanaan Penelitian sebagaimana dimaksud pada ayat (1) dibayarkan oleh PIHAK PERTAMA kepada PIHAK KEDUA secara bertahap dengan ketentuan sebagai berikut:
- a. Pembayaran Tahap Pertama sebesar 70% dari total bantuan dana kegiatan selambat-lambatnya satu pekan setelah PIHAK PERTAMA menerima dana penelitian dari Kopertis Wilayah V DIY dan PARA PIHAK menandatangani SP3 ini.
 - b. Pembayaran Tahap Kedua sebesar 30% dari total dana dibayarkan setelah PIHAK PERTAMA telah menerima transfer dana dari Kopertis Wilayah V DIY dan PIHAK KEDUA menyelesaikan seluruh administrasi Laporan Kemajuan dengan mengunggah ke SIMLITABMAS berkas-berkas (**dalam format .pdf**) berupa:
 1. Catatan Harian dan Laporan Penggunaan Keuangan 70% yang telah dilaksanakan;
 2. Laporan Kemajuan Pelaksanaan Penelitian.Pengunggahan **paling lambat tanggal 13 Juli 2016**.
 - c. PIHAK KEDUA berkewajiban menyerahkan berkas/dokumen kepada PIHAK PERTAMA dalam bentuk *hardcopy* sebanyak 1 (satu) eksemplar dan dalam bentuk *softcopy* sebanyak 1 (satu) keping CD kepada PIHAK PERTAMA **paling lambat tanggal 13 Juli 2016** berupa:
 1. Laporan Kemajuan Pelaksanaan Penelitian [ASLI]; dilengkapi dengan:
 2. Rekapitulasi Laporan Penggunaan Keuangan 70% [ASLI];
 3. Salinan bukti pengeluaran dana 70% yang sah;
 4. Berita Acara Serah Terima Laporan Kemajuan Pelaksanaan;
 5. Berita Acara Serah Terima Laporan Penggunaan Keuangan 70%;

Pasal 3

- (1) PIHAK KEDUA berkewajiban menindaklanjuti dan mengupayakan hasil Program Penelitian Desentralisasi Dikti berupa hak kekayaan intelektual dan atau publikasi ilmiah sesuai dengan luaran yang dijanjikan pada proposal.
- (2) Perolehan hasil sebagaimana dimaksud pada ayat (1) dimanfaatkan sebesar-besarnya untuk pelaksanaan Tri Dharma Perguruan Tinggi.
- (3) PIHAK KEDUA berkewajiban melaporkan perkembangan perolehan hasil sebagaimana dimaksud pada ayat (1) kepada PIHAK PERTAMA.

Pasal 4

- (1) PIHAK PERTAMA melakukan Monitoring dan Evaluasi Internal (Monevin) terhadap kemajuan pelaksanaan penelitian sebelum pelaksanaan monitoring dan evaluasi eksternal yang dilakukan secara terpusat oleh DRPM Kemenristek Dikti.
- (2) Jadwal pelaksanaan Monev Terpusat (eksternal) mengikuti jadwal dari DRPM Kemenristek Dikti.

Pasal 5

- (1) PIHAK KEDUA berkewajiban menyelesaikan seluruh pekerjaan penelitian yang **DIBUKTIKAN** dengan **PENGUNGGAHAN** pada SIM-LITABMAS berkas-berkas:
 - a. Catatan harian (lanjutan) dan Penggunaan Dana 30% **paling lambat tanggal 12 Oktober 2016**
 - b. Laporan Hasil Penelitian (Laporan Tahunan atau Laporan Akhir) (file pdf);
 - c. Laporan Keuangan 100%;
 - d. Capaian Hasil; Poster, Artikel Ilmiah; dan Profile Penelitian.Butir a, b, c, dan d paling lambat diunggah ke SIM-LITABMAS pada tanggal **29 Oktober 2016**.
- (2) PIHAK KEDUA berkewajiban **MENYERAHKAN** seluruh dokumen pekerjaan penelitian kepada PIHAK PERTAMA berupa:
 - a. Laporan Hasil Penelitian [ASLI];
 - b. Laporan Keuangan 100%; dilengkapi dengan bukti pengeluaran yang sah [ASLI];
 - c. Capaian Hasil; Poster, Artikel Ilmiah; dan Profile Penelitian;
 - d. Surat Pernyataan telah menyelesaikan seluruh pekerjaan penelitian;
 - e. Berita Acara Serah Terima Laporan Penelitian;
 - f. Berita Acara Serah Terima Laporan Keuangan 100%.

Berkas-berkas tersebut dijilid dalam satu kesatuan dokumen dalam bentuk *hardcopy* **sebanyak 1 (satu) eksemplar** dan dalam bentuk *softcopy* sebanyak 1 (satu) keping CD. Penggandaan berkas laporan lengkap disesuaikan dengan kebutuhan oleh PIHAK KEDUA.

- (3) PIHAK KEDUA berkewajiban mengirimkan 1 (satu) eksemplar Laporan Hasil Penelitian kepada:
- Perpustakaan Nasional RI, Jl. Salemba Raya 28A, Jakarta 10002;
 - Pusat Dokumentasi Ilmiah Indonesia (PDII), Jl. Gatot Subroto, Jakarta;
 - Bappenas c.q. BIRO APKO, Jl. Suropati No. 2 Jakarta; dan
 - Perpustakaan Program Studi peneliti bersangkutan.
- Bukti pengiriman dan/atau tanda terima Laporan Akhir Hasil Penelitian disimpan oleh kepada PIHAK PERTAMA dan salinannya diserahkan kepada PIHAK KEDUA.
- (4) Penulisan Laporan Hasil Penelitian sesuai ketentuan Buku Panduan Pelaksanaan Penelitian dan Pengabdian Kepada Masyarakat di Perguruan Tinggi Edisi X Tahun 2016:
- Bentuk/ukuran kertas kuarto;
 - Warna cover (d disesuaikan dengan ketentuan yang ditetapkan);
 - Di bawah bagian kulit muka (*cover*) ditulis:

**Dibiayai oleh Direktorat Riset dan Pengabdian Kepada Masyarakat
Kementerian Riset, Teknologi dan Pendidikan Tinggi
sesuai dengan Surat Perjanjian Pelaksanaan Hibah Penelitian
Nomor: 011/HB-LIT/III/2016 Tanggal 15 Maret 2016**

- (5) PIHAK KEDUA berkewajiban mengembalikan sisa dana yang tidak dibelanjakan kepada PIHAK PERTAMA untuk disetor ke Kas Negara. Bukti pengembalian dana yang telah divalidasi oleh KPPN diserahkan kepada PIHAK PERTAMA dan salinannya disimpan oleh PIHAK KEDUA.

Pasal 6

- Apabila PIHAK KEDUA selaku Ketua Pelaksana sebagaimana dimaksud pada Pasal 1 tidak dapat melaksanakan penelitian ini, maka PIHAK KEDUA wajib mengusulkan pengganti ketua pelaksana yang merupakan salah satu anggota tim kepada PIHAK PERTAMA yang memenuhi syarat.
- Apabila PIHAK KEDUA tidak dapat melaksanakan tugas dan tidak ada pengganti ketua sebagaimana dimaksud dalam Pasal 1, maka PIHAK KEDUA harus mengembalikan dana kepada ke Kas Negara melalui mekanisme yang berlaku.
- Bukti setor sebagaimana dimaksud pada ayat (2) diserahkan kepada PIHAK PERTAMA dan salinannya disimpan oleh PIHAK KEDUA.

Pasal 7

- Apabila sampai dengan batas waktu yang telah ditetapkan untuk melaksanakan penelitian telah berakhir, PIHAK KEDUA belum menyelesaikan tugasnya dan atau terlambat mengirim laporan Kemajuan dan atau terlambat mengirim laporan akhir, maka PIHAK KEDUA dikenakan sanksi denda sebesar 1% (satu permil) setiap hari keterlambatan sampai dengan setinggi-tingginya 5% (lima persen), terhitung dari tanggal jatuh tempo sebagaimana tersebut dalam SP3 ini.
- Denda sebagaimana dimaksud pada ayat (3) disetorkan ke Kas Negara oleh PIHAK KEDUA.
- Bukti setor denda yang telah divalidasi oleh KPPN setempat diserahkan kepada PIHAK PERTAMA dan salinannya disimpan PIHAK KEDUA.

Pasal 8

- Apabila di kemudian hari terbukti bahwa judul sebagaimana dimaksud pada Pasal 1 ditemukan adanya duplikasi dengan penelitian lain dan/atau ditemukan adanya ketidakjujuran/itikad kurang baik yang tidak sesuai dengan kaidah ilmiah, maka kegiatan penelitian tersebut dinyatakan batal dan PIHAK KEDUA wajib mengembalikan seluruh dana yang telah diterima kepada Kas Negara melalui mekanisme yang berlaku.
- Bukti setor sebagaimana dimaksud pada ayat (1) disimpan oleh kepada PIHAK PERTAMA dan salinannya disimpan PIHAK KEDUA.

Pasal 9

- Hal-hal dan atau segala sesuatu yang berkenaan dengan kewajiban pajak berupa PPN dan/atau PPh menjadi tanggungjawab PIHAK KEDUA dan harus dibayarkan ke Kantor Pelayanan Pajak (KPP) setempat atau tempat lain yang ditunjuk pemerintah.

- (2) Besarnya pajak yang harus dibayarkan sesuai dengan ketentuan Undang-undang dan Peraturan yang berlaku.

Pasal 10

- (1) Hak atas kekayaan intelektual yang dihasilkan dari pelaksanaan penelitian ini diatur dan dikelola sesuai dengan peraturan dan perundang-undangan yang berlaku.
- (2) Hasil penelitian berupa peralatan dan/atau alat yang dibeli dari kegiatan ini adalah milik Negara yang dapat dihibahkan kepada institusi/lembaga/masyarakat melalui Surat Keterangan Hibah.

Pasal 11

- (1) Apabila terjadi perselisihan antara PIHAK PERTAMA dan PIHAK KEDUA dalam pelaksanaan penugasan ini akan dilakukan penyelesaian secara musyawarah dan memilih Pengadilan Negeri Yogyakarta apabila tidak tercapai penyelesaian secara musyawarah.
- (2) Hal-hal yang belum diatur dalam perjanjian ini diatur kemudian oleh kedua belah pihak.

Pasal 12

- (1) Surat Penugasan Pelaksanaan Penelitian (SP3) ini dibuat rangkap 2 (dua) dan bermaterai cukup sesuai dengan ketentuan yang berlaku.
- (2) Pembiayaan materai menjadi tanggung jawab PIHAK KEDUA.

PIHAK PERTAMA,



Dr. Widodo, M.Si.
NIP. 19602211987091001

PIHAK KEDUA,

Dr. ERNA ASTUTI, S.T, M.T
NIP/NIY: 60960141

Kode>Nama Rumpun Ilmu : 433/Teknik Kimia

**LAPORAN AKHIR
PENELITIAN HIBAH BERSAING**



**PEMBUATAN DAN PENYEDIAAN DATA
PERANCANGAN PABRIK *EMULSIFIER* DARI LIMBAH
INDUSTRI BIODIESEL**

TIM PENELITI

Ketua :

Dr. Erna Astuti, S.T., M.T.

NIDN : 0511127101

Anggota :

Dr. Zahrul Mufrodi, S.T., M.T.

NIDN : 0530057001

Dibiayai oleh Direktorat Riset dan Pengabdian kepada Masyarakat
Kementerian Riset, Teknologi dan Pendidikan Tinggi
Sesuai dengan Surat Perjanjian Pelaksanaan Hibah Penelitian
Nomer : 011/HB-LIT/III/2016 Tanggal 15 Maret 2016

HALAMAN PENGESAHAN

Judul : Pembuatan dan Penyediaan Data Perancangan Pabrik Emulsifier dari Limbah Industri Biodiesel

Peneliti/Pelaksana
Nama Lengkap : Dr. ERNA ASTUTI S.T, M.T
Perguruan Tinggi : Universitas Ahmad Dahlan
NIDN : 0511127101
Jabatan Fungsional : Lektor
Program Studi : Teknik Kimia
Nomor HP : 08122645980
Alamat surel (e-mail) : erna.astuti@che.uad.ac.id

Anggota (1)
Nama Lengkap : Dr. ZAHRUL MUFRODI S.T
NIDN : 0530057001
Perguruan Tinggi : Universitas Ahmad Dahlan
Institusi Mitra (jika ada) : -
Nama Institusi Mitra : -
Alamat : -
Penanggung Jawab : -
Tahun Pelaksanaan : Tahun ke 1 dari rencana 2 tahun
Biaya Tahun Berjalan : Rp 50.000.000,00
Biaya Keseluruhan : Rp 150.000.000,00

Mengetahui,
Dekan FTI

Karika Firdausy, S.T., M.T.
NIP/NIK 6002393

Yogyakarta, 9 - 10 - 2016

Ketua



(Dr. ERNA ASTUTI S.T, M.T)
NIP/NIK 60960141

Menyetujui,
Kepala LPP UAD

Dr. Widudu, M.Si.
NIP/NIK 196002211987091001



UNIVERSITAS AHMAD DAHLAN
FAKULTAS TEKNOLOGI INDUSTRI

KAMPUS I : Jalan Kapas 9 Semaki, Yogyakarta 55164
KAMPUS II : Jalan Pramuka 42, Sidikan, Yogyakarta 55161
KAMPUS III : Jalan Prof. Dr. Soepomo, SH, Warungboto, Yogyakarta 55164
TELEPON : (0274)563515, 511830, 371120, fax : (0274) 564604

SURAT PERNYATAAN
TELAH MENYELESAIKAN SELURUH PEKERJAAN
HIBAH PENELITIAN DESENTRALISASI TAHUN 2016

Yang bertandatangan di bawah ini, saya:

Nama : Dr. Erna Astuti, ST., MT.
Jabatan : Dosen/Peneliti
Skim : Penelitian Hibah Bersaing (PHB)
Judul Penelitian : Pembuatan dan Penyediaan Data Perancangan Pabrik *Emulsifier* dari Limbah Industri Biodiesel

Dengan ini menyatakan bahwa, saya telah menyelesaikan seluruh pekerjaan penelitian dan telah menyusun Laporan Hasil Penelitian Desentralisasi Dikti Tahun Anggaran 2016 dengan judul dan skim sebagaimana tersebut di atas.

Demikian Pernyataan ini saya buat untuk dapat dipergunakan sebagaimana mestinya.

Yogyakarta, 10 Oktober 2016
Ketua Peneliti,

Mengetahui
Dekan,

Kartika Firdausy, S.T., M.T.
NID. 60020393


Dr. Erna Astuti, S.T., M.T.
NID. 60960141

Mengetahui
Kepala Lembaga Penelitian dan Pengembangan
Universitas Ahmad Dahlan,



Dr. Widodo, M.Si.
NID. 196002211987091001

BERITA ACARA PENYELESAIAN PEKERJAAN (BAPP)

Nomor: BAPP-xxx/SP3.DD/X/2016

Pada hari ini Kamis, tanggal lima bulan Nopember tahun Dua ribu lima belas (05-11-2015), kami yang bertandatangan di bawah ini:

| | | |
|--|------------------|---|
| I. | N a m a | : Dr. Widodo, M.Si. |
| | Jabatan | : Kepala Lembaga Penelitian dan Pengembangan Universitas Ahmad Dahlan (LPP UAD). |
| Selanjutnya disebut PIHAK PERTAMA | | |
| II. | Nama | : Dr. Erna Astuti, ST., MT. |
| | Jabatan | : Dosen/Peneliti |
| | Skim | : Penelitian Hibah Bersaing (PHB) |
| | Judul Penelitian | : Pembuatan dan Penyediaan Data Perancangan Pabrik <i>Emulsifier</i> dari Limbah Industri Biodiesel |
| Selanjutnya disebut PIHAK KEDUA . | | |

1. Dengan ini **PIHAK KEDUA** menyatakan telah menyelesaikan seluruh pekerjaan yang telah ditugaskan oleh **PIHAK PERTAMA** berupa Penelitian Desentralisasi Dikti Tahun Anggaran 2016 sesuai dengan Surat Penugasan Pelaksanaan Penelitian (SP3) Desentralisasi Dikti Tahun Anggaran 2016 Nomor: PDD-002/SP3/III/2016 tanggal 16 Maret 2016.
2. **PIHAK PERTAMA** menerima hasil pekerjaan yang telah diselesaikan oleh **PIHAK KEDUA** sebagaimana tersebut di atas.



PIHAK PERTAMA,

Dr. Widodo, M.Si.
NIP. 19682211987091001

Yogyakarta, 10 Oktober 2016
PIHAK KEDUA,

Dr. Erna Astuti, S.T., M.T.
NIY. 60960141

DAFTAR ISI

| | halaman |
|--------------------------------------|---------|
| Halaman Sampul | ii |
| Lembar Pengesahan | iii |
| Prakata | iv |
| Daftar Isi | 1 |
| Ringkasan | 1 |
| BAB 1. PENDAHULUAN | 2 |
| BAB 2. TINJAUAN PUSTAKA | 3 |
| 2.1. Material | 3 |
| 2.1.1. Gliserol | 5 |
| 2.1.2. Monoasilgliserol | 5 |
| 2.2. Esterifikasi Gliserol | 5 |
| BAB 3. TUJUAN DAN MANFAAT PENELITIAN | 9 |
| 3.1. Tujuan Penelitian | 10 |
| 3.2. Manfaat Penelitian | 15 |
| BAB 4. METODE PENELITIAN | 15 |
| 4.1. Tahapan Penelitian | 15 |
| 4.2. Bahan | 16 |
| 4.3. Alat Penelitian | 16 |
| 4.4. Cara Penelitian | 18 |
| BAB 5. HASIL YANG DICAPAI | 18 |
| BAB 6. RENCANA TAHAPAN BERIKUTNYA | 18 |
| BAB 7. KESIMPULAN DAN SARAN | 20 |
| DAFTAR PUSTAKA | 23 |
| LAMPIRAN | |

RINGKASAN

Berkurangnya ketersediaan energi minyak bumi menjadikan biodiesel sebagai energi alternatif terbarukan dan ramah lingkungan banyak dikembangkan di Indonesia. Dari industri biodiesel dihasilkan produk samping berupa gliserol sebanyak 10% dari biodiesel. Keberadaan gliserol jika tidak dimanfaatkan akan menjadi limbah yang mencemari lingkungan. Oleh karena itu perlu dicari alternatif proses untuk mengkonversikan gliserol menjadi produk lain yang lebih bernilai. Reaksi esterifikasi gliserol dengan minyak atau lemak akan menghasilkan monoasilgliserol, suatu senyawa yang berfungsi sebagai *emulsifier* di industri makanan, seperti margarin, mentega, roti, biskuit dan es krim. Saat ini sebanyak 75% kebutuhan *emulsifier* dicukupi dengan impor. Pemanfaatan gliserol sebagai bahan pembuat *emulsifier* diharapkan dapat menyediakan kebutuhan *emulsifier* dalam negeri sekaligus meningkatkan pendapatan industri biodiesel dan mengurangi limbah gliserol.

Penelitian dilakukan pada reaktor berupa labu leher tiga yang dipanaskan dengan jaket pemanas. Reaktor dilengkapi dengan motor pengaduk. Suhu reaksi diatur menggunakan regulator. Ke dalam reaktor dialirkan gas nitrogen secara terus menerus untuk mengusir gas yang dimungkinkan dihasilkan dari reaksi gliserolisis. Variabel penelitian adalah suhu reaksi (200, 210, 220, 230, 240 °C) dan rasio mol minyak kelapa/gliserol (1:2, 1:2,5, 1:3, 1:3.5 dan 1:4). Reaksi gliserolisis dijalankan selama 5 jam dan sampel diambil setiap 30 menit. Selanjutnya sampel dianalisis menggunakan GCMS.

Hasil penelitian menunjukkan MAG terbukti dapat dihasilkan dari reaksi antara gliserol dan minyak kelapa. Dari evaluasi hasil penelitian diperoleh kesimpulan bahwa semakin besar suhu reaksi, maka konversi yang dihasilkan semakin besar. Hal ini menunjukkan bahwa reaksi gliserolisis merupakan reaksi endotermis. Suhu optimum untuk penelitian ini sebesar 220 °C. Kenaikan suhu di atas 220 °C tidak berdampak terhadap kenaikan konversi. Sedangkan rasio mol gliserol/minyak kelapa optimum adalah 2:1. Kenaikan rasio mol gliserol/minyak kelapa tidak mempengaruhi konversi MAG yang dihasilkan. Konsentrasi optimum katalisator NaOH adalah 0,1%.

Keywords: gliserol, emulsifier, transesterifikasi, kondisi optimum

BAB 1. PENDAHULUAN

Indonesia merupakan negara berkembang dengan jumlah penduduk lebih dari 240 juta jiwa dengan pertambahan konsumsi energi sekitar 7% pertahun. Di sisi lain cadangan minyak yang dimiliki Indonesia semakin terbatas. Jumlah penduduk Indonesia sebesar 3,4% penduduk dunia, sedangkan cadangan energi fosil Indonesia adalah batubara 0,58%, gas 1,7% dan minyak 0,36% dengan total energi fosil kurang dari 3,4% (Tumiran, 2013). Oleh sebab itu dilakukan upaya untuk mencari bahan bakar alternatif yang dapat diperbaharui dan ramah lingkungan. Industri biodiesel merupakan salah satu energi alternatif yang berkembang di masa sekarang karena mempunyai beberapa kelebihan antara lain merupakan bahan bakar yang tidak beracun dan dapat dibiodegradasi, mempunyai bilangan setana yang tinggi, mengurangi emisi karbon monoksida, hidrokarbon dan NO_x dan terdapat dalam fase cair (Tickel, 2000). Biodiesel merupakan alkil ester asam lemak yang diperoleh dari minyak nabati.

Biodiesel merupakan salah satu energi terbarukan yang dihasilkan dari berbagai minyak nabati seperti minyak sawit, minyak kelapa, minyak jarak pagar dan minyak biji kapok randu. Lebih dari 30 macam tumbuh-tumbuhan di Indonesia mempunyai potensi untuk dijadikan bahan baku biodiesel. Industri biodiesel mulai bangkit pada tahun 2006, ditandai dengan banyaknya investor yang membangun pabrik biodiesel. Maraknya investasi di sektor industri biodiesel tersebut karena didorong oleh keluarnya Instruksi Presiden RI No.1 Tahun 2006 tentang Penyediaan dan Pemanfaatan Bahan Bakar Nabati (bio-fuel) sebagai bahan bakar lain. Produksi biodiesel dari minyak sawit hingga tahun 2003 masih berskala kecil atau dalam skala laboratorium dengan penggunaan terbatas, seperti yang dilakukan BPPT di Puspitek Serpong, atau pabrik percontohan biodiesel milik Pusat Penelitian Kelapa Sawit (PPKS) Medan, Sumatera Utara. Pada tahun 2007 produksi biodiesel nasional diperkirakan mencapai 300 ribu ton. Pada tahun 2012 terdapat 17 pabrik biodiesel di Indonesia. Kapasitas produksi biodiesel dari pabrik-pabrik tersebut diperkirakan mencapai 3,4 juta ton. Kenaikan produksi biodiesel nasional terjadi signifikan setiap tahun.

Biodiesel merupakan produk utama industri biodiesel, selain itu dihasilkan gliserol sebagai produk samping. Ayoub dan Abdullah (2012) menyatakan bahwa sekitar 4,53 kg gliserol mentah diperoleh dari setiap 45,3 kg biodiesel. Gliserol sebanyak sekitar 10% berat biodiesel diperoleh sebagai hasil samping industri biodiesel. Gliserol yang diperoleh biasanya memiliki kemurnian sekitar 80 – 88 % dan dapat dijual sebagai gliserol kotor (Haryanto, 2002). Pada tahun 2012 kapasitas produksi biodiesel di Indonesia diperkirakan mencapai 3,4 juta ton sehingga diperoleh gliserol sebanyak minimal 340 ribu ton. Dengan meningkatnya produksi biodiesel dari tahun ke tahun maka ketersediaan gliserol melimpah. Besarnya gliserol yang dihasilkan memerlukan alternatif penanganan segera sehingga tidak menjadi limbah yang mencemari lingkungan.

Terdapat berbagai proses untuk mengolah gliserol menjadi produk-produk lain yang mempunyai nilai ekonomi lebih tinggi dan berguna menjadi bahan baku produk lain. Produk-produk yang dihasilkan dari gliserol berupa bahan kosmetika, obat-obatan dan makanan (Rastegari dan Ghaziaskar, 2015)., triasetin (Melero dkk., 2007; Galan dkk., 2009; Mufrodi dkk, 2014; Damme dkk, 2014), , resin, deterjen, dan bahan peledak (Bonet dkk, 2009), poligliserol (Sailah, 2007), gliserol monooleat (Pardi, 2005), dempul pesawat terbang, cat, pelapisan serta untuk pembuatan film (Sandler, 1994), propilen glikol (Dasari dkk, 2005), etilen glikol dan propilen glikol (Marris dkk, 2007), serta 1,3 propanadiol (Kurosaka dkk, 2008; de Souza dkk, 2014). Gliserol juga berpotensi dikonversi menjadi monoasilgliserol (Pagliaro dan Rossi, 2008), suatu senyawa yang bermanfaat sebagai *emulsifier* di industri makanan seperti margarin, mentega, roti, biskuit dan es krim. Konsumsi senyawa ini meliputi 75% dari total *emulsifier* yang digunakan di Indonesia dan disediaan dari impor (Prakoso dan Sakanti, 2007). Penelitian ini akan melakukan sintesis monoasilgliserol dari gliserol dan minyak kelapa sehingga memenuhi kebutuhan *emulsifier* dalam negeri. Pemanfaatan gliserol sebagai bahan baku pembuatan monoasilgliserol juga akan meningkatkan sisi ekonomis gliserol.

BAB 2. TINJAUAN PUSTAKA

Penelitian ini mempelajari pembuatan monoasilgliserol (MAG) dari gliserol hasil samping industri biodiesel. Kajian pustaka terkait disertasi ini dibagi menjadi dua yaitu material (sub bab 2.1) dan esterifikasi gliserol (sub bab 2.2). Material yang dipelajari adalah gliserol sebagai bahan baku pembentukan PGN (sub bab 2.1.1) dan monoasilgliserol sebagai produk yang diharapkan pada penelitian ini.

2.1. Material

2.1.1. Gliserol Hasil Samping Industri Biodiesel

Untuk menanggulangi menipisnya ketersediaan energi minyak dan semakin meningkatnya kebutuhan energi maka berbagai kebijakan telah diupayakan oleh pemerintah. Salah satu yang telah diupayakan oleh pemerintah adalah dengan menyiapkan sumber energi nasional selain BBM untuk memenuhi kebutuhan masyarakat dan industri nasional (Menristek, 2010). Energi alternatif yang banyak dikembangkan adalah biodiesel.

Gliserol merupakan hasil samping industri biodiesel. Biodiesel merupakan salah satu energi terbarukan yang sangat menjanjikan (Atadashi dkk, 2013; Leung dkk, 2010) dan dihasilkan dari berbagai minyak nabati seperti minyak sawit, minyak kelapa, minyak jarak pagar dan minyak biji kapok randu, lemak hewan dan minyak goreng bekas (Demirbas, 2005; Dube´ dkk, 2007; da Silva dkk, 2008; Chongkhong dkk, 2007; Noiroj dkk, 2009). Lebih dari 30 macam tumbuh-tumbuhan di Indonesia mempunyai potensi untuk dijadikan bahan baku biodiesel. Industri biodiesel mulai bangkit pada tahun 2006, ditandai dengan banyaknya investor yang membangun pabrik biodiesel. Maraknya investasi di sektor industri biodiesel tersebut karena didorong oleh keluarnya Instruksi Presiden RI No.1 Tahun 2006 tentang Penyediaan dan Pemanfaatan Bahan Bakar Nabati (*biofuel*) sebagai bahan bakar lain. Instruksi Presiden tersebut dilatarbelakangi permasalahan energi yang dihadapi Indonesia, antara lain menurunnya tingkat produksi minyak bumi, kelangkaan energi di beberapa daerah dan penggunaan energi masih boros. Permasalahan energi jangka pendek

diselesaikan dengan menyiapkan sumber energi nasional selain BBM untuk memenuhi kebutuhan masyarakat dan industri nasional (Menristek, 2010).

Di Indonesia sudah berdiri beberapa pabrik biodiesel yang mempunyai kapasitas produksi berbeda. PT Tracon Industri memproduksi 500 liter/hari, PT Energi Alternatif 1500 liter/hari, BPPT 3 ton/hari, PT EterindoWahanatama 100.000 ton/tahun, PT Sumiasih-36.000 ton/tahun dan PT Ganashaenergy 6.000 ton/tahun. Pada tahun 2012 kapasitas produksi pabrik biodiesel di Indonesia mencapai 3,4 juta ton dengan bahan baku minyak sawit dan minyak jarak pagar.

Industri biodiesel menghasilkan dua produk, yaitu metil ester (biodiesel) dan gliserol. Karena adanya perbedaan densitas (gliserol 10 lbs/gal dan metil ester 7,35 lbs/gal) maka keduanya dapat terpisah secara gravitasi. Gliserol terbentuk pada lapisan bawah sementara metil ester pada lapisan atas. Gliserol yang dihasilkan mengandung katalis yang tidak terpakai dan sabun. Pemurnian gliserol dapat dilakukan dengan penambahan asam ke dalam tempat penyimpanan gliserol kotor sehingga terbentuk garam. Ayoub dan Abdullah (2012) menyatakan bahwa gliserol mentah sebanyak 4,53 kg diperoleh dari setiap 45,3 kg biodiesel. Gliserol yang diperoleh biasanya memiliki kemurnian sekitar 80 – 88 % dan dapat dijual sebagai gliserol kotor (Haryanto, 2002). Pada tahun 2012 kapasitas produksi biodiesel di Indonesia diperkirakan mencapai 3,4 juta ton sehingga diperoleh gliserol sebanyak minimal 340 ribu ton. Jumlah ini cukup signifikan untuk diperhitungkan dalam keekonomian pabrikasi biodiesel karena harga gliserol murni jauh lebih tinggi dari biodiesel.

Gliserol kotor yang dihasilkan dari pilot plant biodiesel PPKS masih mengandung bahan pengotor yang besar (metanol 26%, air 0,3%, asam lemak bebas 1,73%, sabun 22,55%, abu 7,28%) sehingga kandungan gliserol hanya sekitar 30%. Selain itu pHnya tinggi yaitu 10. Untuk menghilangkan kotoran dilakukan proses *pre-treatment* dan pemurnian. Produk gliserol yang dihasilkan pada proses di atas masih berwarna kecoklatan sehingga perlu dilakukan proses pemucatan atau *bleaching* dengan menggunakan tanah pemucat atau karbon aktif.

Gliserol merupakan trihidrik alkohol sederhana yang mempunyai nama IUPAC propana-1,2,3-triol. Nama komersial lainnya adalah gliserin, 1,2,3-propanatriol, 1,2,3-

trihidroksiopropana, gliseritol atau glisil alkohol. Gliserol memiliki rumus molekul $C_3H_8O_3$, Gliserol memiliki sifat-sifat fisis sebagai berikut : berat molekul : 92,0542, *specific gravity* : 1,4746, titik didih : $290^{\circ}C$, titik lebur : $-6,67^{\circ}C$, dan *flash point* : $193^{\circ}C$. Sifat fisika dan sifat kimia gliserol dapat dilihat pada tabel 2.1 berikut ini:

Tabel 2.1. Sifat Fisika dan Kimia Gliserol

| Uraian | gliserol kotor | Gliserol Hasil Penelitian | Gliserol teknis | Gliserol 87% |
|------------------------|----------------|---------------------------|--------------------|--------------------|
| Kandungan gliserol (%) | > 30 | > 90 | >90 | 87 |
| Kadar air (%) | 0,3 | 1-3 | | >10 |
| Kadar sabun (%) | 22,55 | 7 - 13 % | 0 | 0 |
| Warna | Coklat | R = 2,4 ; Y=5,0; B=3,0 | R=0; Y=0,2; B=0 | R=0; Y=0,2; B=0 |
| Asam lemak bebas (%) | 1,73 | 1,4 | 0,9 | 0,9 |
| Ph | 10 | 7 | 5 | 5 |
| Densitas (g/ml) | | 1,2 | | 1,15 |

Sumber : Pusat Data dan Informasi Departemen Perindustrian

Ayoub dan Abdullah (2012) memberikan informasi perbandingan sifat fisis dari gliserol kotor hasil industri biodiesel, gliserol murni dan gliserol komersial seperti dalam Tabel 2.2 berikut ini:

Tabel 2.2. Parameter kualitas gliserol

| Parameter | Gliserol kotor | Gliserol murni | Gliserol komersial |
|--------------------|----------------|----------------|--------------------|
| Kadar gliserol (%) | 60 s.d 80 | 99,1 s.d 99,8 | 99,2 s.d 99,98 |
| Kadar embun (%) | 1,5 s.d 6,5 | 0,11 s.d 0,8 | 0,14 s.d 0,29 |
| Abu (%) | 1,5 s.d 2,5 | 0,054 | <0,002 |
| Sabun (%) | 3,0 s.d 5,0 | 0,56 | n/a |
| Keasaman (pH) | 0,7 s.d 1,3 | 0,10 s.d 0,16 | 0,04 s.d 0,07 |
| Klorida (ppm) | Nd | 1,0 | 0,6 s.d 9,5 |
| Warna | Gelap | 34 s.d 45 | 1,8 s.d 10,3 |

Sumber: Ayoub dan Abdullah, 2012

Tabel 2.2 di atas memperlihatkan gliserol kotor yang diperoleh dari industri biodiesel mengandung pengotor seperti embun, abu, sabun dan klorida. Sabun berasal dari hasil reaksi

antara asam lemak bebas dan basa. Gliserol hasil samping industri biodiesel perlu dimurnikan sebelum digunakan sebagai bahan baku industri lain.

Pemurnian gliserol dapat dilakukan dengan penambahan asam ke dalam tempat penyimpanan gliserol kotor sehingga terbentuk garam. Ayoub dan Abdullah (2012) menyatakan bahwa gliserol mentah sebanyak 4,53 kg diperoleh dari setiap 45,3 kg biodiesel. Gliserol yang diperoleh biasanya memiliki kemurnian sekitar 80% sampai dengan 88% dan dapat dijual sebagai gliserol kotor (Haryanto, 2002). *Road map* sektor energi biodiesel yang dikeluarkan oleh Departemen Riset dan Teknologi menyatakan terdapat pasokan biodiesel sebanyak 3 juta kL/tahun untuk tahun 2011 sampai 2015 dan 6,4 juta kL/tahun untuk tahun 2016 sampai 2025. Dengan demikian gliserol yang dihasilkan dari industri biodiesel sebanyak 300 ribu kL/tahun untuk tahun 2011 sampai 2015 dan 640 ribu kL/tahun untuk tahun 2016 sampai 2025. Jumlah ini cukup signifikan untuk diperhitungkan dalam keekonomian pabrikasi biodiesel karena harga gliserol murni jauh lebih tinggi dari biodiesel.

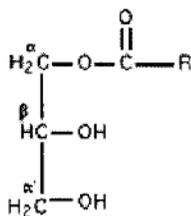
Pemurnian gliserol hasil samping biodiesel menggunakan dua kolom distilasi. Kolom pertama berfungsi memisahkan alkohol, kolom kedua berguna untuk memisahkan air. Gliserol yang dihasilkan mempunyai kemurnian 99,9% berat atau 99,9% mol (Kiss dan Ignat, 2012).

Gliserol, produk samping industri biodiesel bisa lebih berguna menjadi bahan baku lain. Nitrasi gliserol menghasilkan poligliseridil nitrat (PGN) yang dapat dimanfaatkan sebagai binder propelan (Highsmith dkk, 2002; Astuti dkk, 2014). Villamagna dan Hall (2008) menggunakan gliserol, baik gliserol mentah, gliserol mentah termodifikasi maupun gliserol murni, sebagai salah satu komponen bahan peledak. Bonet dkk (2009) menyatakan gliserol dapat dimanfaatkan sebagai bahan obat-obatan, poli eter, makanan, triasetin, resin, deterjen, bahan peledak dan lain-lain. Berbagai proses untuk mensintesa gliserol menjadi produk lain yang lebih bernilai dikemukakan oleh Pagliaro dan Rossi (2008). Sailah (2007) melakukan kajian awal proses polimerisasi gliserol pada produksi poligliserol dari hasil samping industri biodiesel. Pardi (2005) melakukan optimasi proses produksi gliserol monooleat dari gliserol. Haryanto dkk (2005) melakukan polimerisasi gliserol dengan asam adipat. Hasilnya dapat digunakan untuk dempul pesawat terbang, cat, pelapisan serta untuk

pembuatan film (Sandler, 1994). Hidrogenolis gliserol membentuk propilen glikol pada tekanan rendah dilakukan dengan katalisator nikel, palladium, platinum, tembaga dan tembaga-kromite (Dasari dkk, 2005). Marris dkk (2007) melakukan hidrogenolisis gliserol dengan katalis bimetal karbon yang disupport PtRu dan AuRu menghasilkan etilen glikol dan propilen glikol. Hidrogenolisis gliserol dengan katalis Pt/WO₃/ZrO₂ menghasilkan 1,3 propanadiol (Kurosaka dkk, 2008). Esterifikasi gliserol dengan asam asetat menghasilkan triasetin yang bermanfaat sebagai bioaditif bahan bakar minyak (Melero dkk, 2007; Galan dkk, 2009; Mufrodi dkk, 2014).

2.1.2. Monoasilgliserol

Monoasilgliserol, sering disingkat MAG, merupakan senyawa hasil reaksi antara gliserol dengan minyak/ lemak atau asam lemak. Senyawa ini juga disebut monogliserida. Rumus bangun MAG adalah :



Gambar 2.1. Rumus bangun MAG (Prakoso dan Sakanti, 2007)

Senyawa MAG digunakan secara luas sebagai *emulsifier* di industri makanan, sebagai *texturing agent* di dalam industri kosmetik dan sebagai pelumas dalam industri tekstil (Pagliaro dan Rossi, 2008). MAG merupakan *emulsifier* dalam proses produksi makanan berlemak seperti margarin, mentega, roti, biskuit dan es krim. Konsumsi senyawa ini sebanyak 75% dari total *emulsifier* yang digunakan di Indonesia. Saat ini penyediaan MAG banyak dilakukan dengan impor (Prakoso dan Sakanti, 2007).

Senyawa MAG bewarna putih atau krem, dan berbentuk padat dengan penampilan waxy atau lemak keras, atau cairan yang kental. Senyawa ini tidak larut dalam air, larut dalam etanol, khloroform atau benzene. Secara komersial senyawa MAG dikenal sebagai GMS (*glyceryl monostearate*) dan GMO (*glyceryl monooleate*). Karakteristik GMS adalah sebagai berikut:

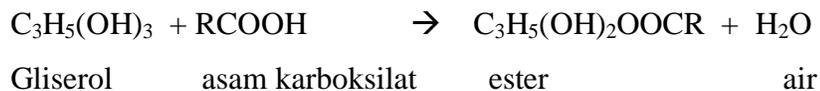
Tabel 2.3. Karakteristik GMS

| <i>Glycerol monostearate</i> | |
|--------------------------------------|---|
| Appearance | Butiran atau serpihan |
| Warna (gardner) | 3.0 (maks.) |
| Air | Tidak lebih dari 2.0% (metode Karl Fischer) |
| Angka lodin (g I ₂ /100g) | 3.0 (maks.) |
| Titik Beku, °C | 55 -60 |
| Angka asam (mg KOH/g) | Tidak lebih dari 6 |
| Angka penyabunan (mg KOH/g) | 160 -175 (tidak lebih dari 6%) |
| Gliserol bebas, % | Tidak lebih dari 7% |
| Arsenik (as AS), ppm | 3 maks. (Tidak lebih dari 3 mg/kg) |
| Logam berat (as Pb), ppm | 10 maks. (Tidak lebih dari 10 mg/kg) |
| Iron (Fe), ppm | 10 maks. |

Sumber: Prakoso dan Sakanti, 2007

2.2. Esterifikasi Gliserol

Proses esterifikasi gliserol merupakan salah satu cara untuk memproduksi turunan gliserol. Dari reaksi esterifikasi dihasilkan berbagai ester yang memiliki beragam kegunaan dan bernilai lebih tinggi dibandingkan gliserol. Produk dari proses ini bersifat ramah lingkungan dan terbarukan (Prasetyo dkk, 2012). Reaksi esterifikasi merupakan reaksi antara asam karboksilat dan senyawa asam karboksilat membentuk ester. Reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut:



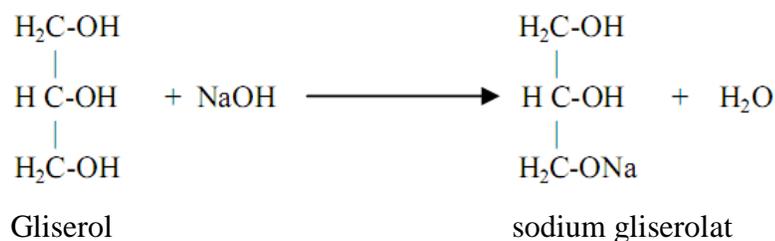
Esterifikasi gliserol dengan asam karboksilat, juga disebut sebagai gliserolisis, menghasilkan monoasilgliserol (MAG) dan diasilgliserol (DAG). Pembuatan MAG meliputi dua proses yaitu esterifikasi langsung dan esterifikasi tidak langsung. Pada proses

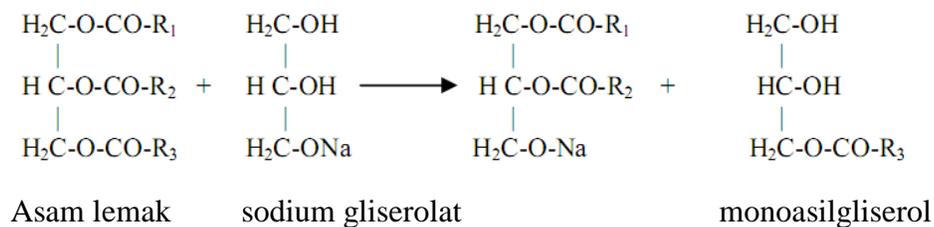
esterifikasi langsung, gliserol direaksikan dengan asam lemak sedangkan pada esterifikasi tidak langsung gliserol direaksikan dengan minyak atau lemak (Pagliaro dan Rossi, 2008).

Lemak atau minyak yang dapat digunakan untuk reaksi gliserolisis berupa minyak kelapa, minyak kelapa sawit, minyak jagung, minyak kedelai, minyak biji matahari dan minyak nabati lainnya (Prakoso dan Sakanti, 2007). Beberapa jenis minyak nabati yang sudah digunakan adalah minyak kedelai (Noureddini dkk (2004), minyak inti sawit (Sihotang dan Ginting, 2006), minyak kelapa sawit (Anggoro dan Budi, 2008) minyak rami (Schulz dkk, 2011). Selain minyak nabati, minyak dari hewan juga dapat digunakan. Byun dkk (2007) menjalankan gliserolisis menggunakan minyak ikan. Sedangkan asam lemak yang dapat digunakan adalah asam laurat (Monteiro dkk, 2003).

Katalis yang digunakan dapat berupa katalis asam, basa maupun enzim. Reaksi dengan katalis basa biasanya lebih cepat. Katalis yang biasa digunakan adalah NaOH (Kimmel, 2004). Pagliaro dan Rossi (2008) menyatakan bahwa reaksi gliserolisis dengan katalisator basa kuat seperti KOH, NaOH maupun Ca(OH)_2 dan berlangsung pada suhu 220-250 C. Prakoso dan Sakanti (2007) mengemukakan bahwa konsentrasi NaOH optimum adalah 0,1% berat dari minyak atau lemak. Enzim lipase juga dapat digunakan sebagai biokatalis dengan kelebihan suhu reaksi rendah dan efisiensi katalis tinggi (Pinyaphong dkk, 2012). Kelemahan penggunaan enzim adalah mahalnya harga enzim (Anggoro dan Budi, 2008). Reaksi ini juga memerlukan waktu lama, sampai 72 jam (Byun dkk, 2012).

Mekanisme reaksi pembentukan MAG dengan katalis NaOH adalah sebagai berikut (Anggoro dan Budi, 2012):





Gambar 2.2. Mekanisme reaksi pembentukan MAG

Pembuatan MAG dapat dilakukan secara *batch* dan kontinyu. Sebagian besar produksi di Amerika dilakukan secara *batch*, dengan memvariasikan waktu reaksi, suhu reaksi dan katalis. Proses *batch* juga dilakukan oleh Monteiro dkk (2003), Sihotang dan Ginting (2006), Byun dkk (2007), Anggoro dan Budi (2008) dan Schulz dkk (2011). Sementara Nouredini dkk (2004) dan Brei dkk (2012) melakukannya secara kontinyu.

Penelitian tentang sistesa MAG dari gliserol sudah dilakukan oleh beberapa peneliti dengan jenis katalis dan kondisi operasi berbeda. Schulz dkk (2011) melakukan gliserolisis minyak rami dengan katalisator H_2SO_4 , CaO dan NaOH. Yield maksimum sebesar 72% diperoleh pada suhu reaksi 130 °C dengan katalisator NaOH 5%.

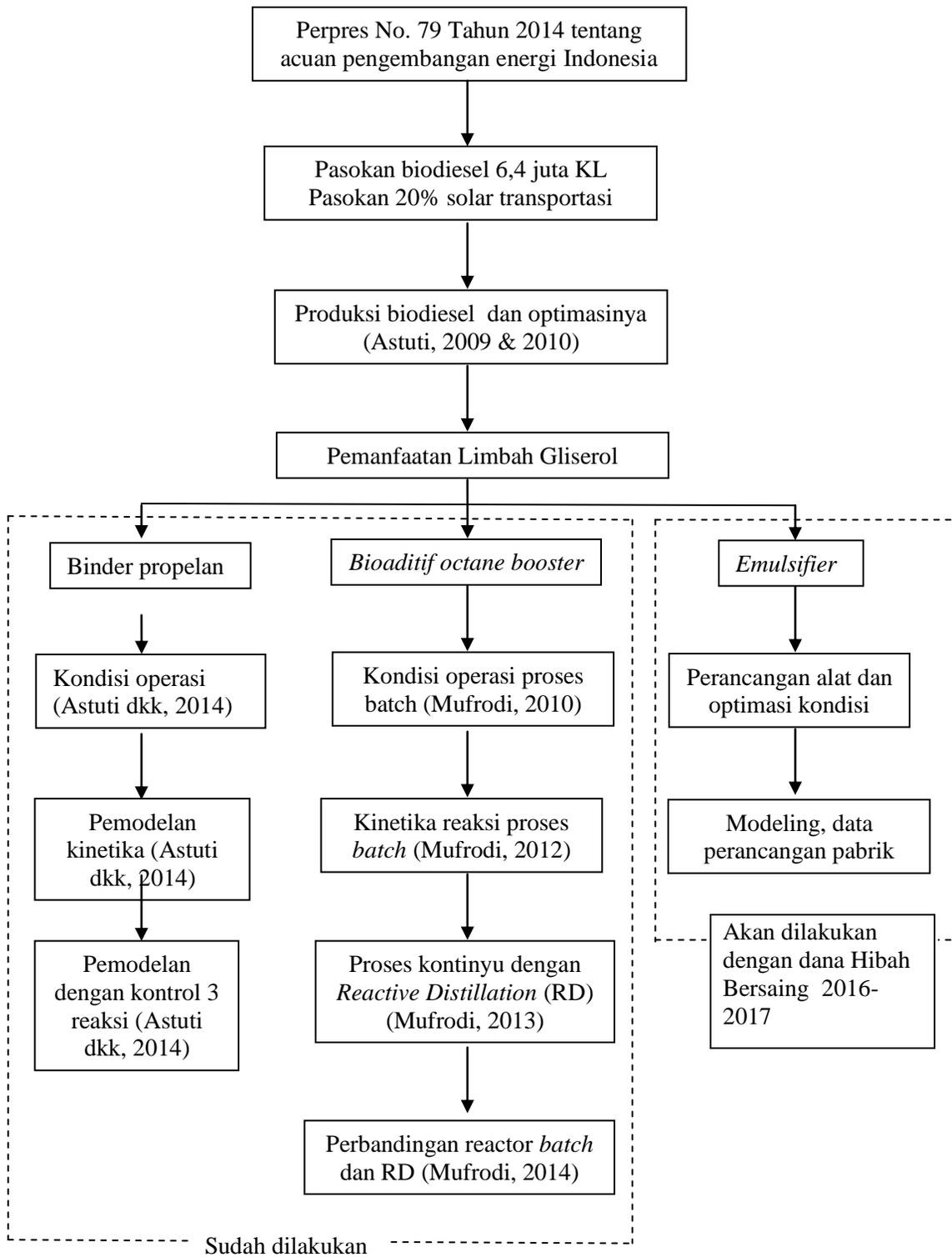
Sihotang dan Ginting (2006) membuat MAG dari minyak inti sawit dengan menggunakan katalis sodium metoksida. Anggoro dan Budi (2008) menggunakan minyak kelapa sawit dengan pelarut n-butanol dan katalis MgO untuk membuat MAG dan DAG. Variabel yang digunakan adalah suhu (70,90,110 C), rasio gliserol/CPO (3,4,5) dan jumlah katalis (3%, 4% dan 5%) dengan kecepatan pengadukan 400 rpm, waktu reaksi 4 jam dan jumlah pelarut 20 ml/10 gram CPO. Konversi yang diperoleh sebesar 93-98%. Gliserolisis asam lemak minyak ikan dengan enzim lipase dilakukan Byun dkk (2007). Kondisi optimum untuk reaksi tersebut adalah rasio mol gliserol/asam lemak 1:6, lipase 100 mg/mL dan suhu reaksi 30 C. Hasil yang diperoleh berupa MAG dengan kadar 68% (b/b) dengan waktu reaksi 72 jam. Sedangkan Monteiro dkk (2003) melakukan esterifikasi asam laurat dan gliserol pada fase homogen menggunakan enzim lipase dengan jenis 1,3-regiospesifique lipase, Lipozyme IM. Pelarut yang digunakan adalah n-hexane/tert butanol dengan perbandingan volum 1/1, sedangkan rasio mol gliserol/asam lemak 5:1. Hasilnya berupa monolaurin sebanyak 65% dalam waktu 8 jam.

Nouredini dkk (2004) melakukan proses gliserolisis dengan minyak kedelai secara kontinyu. Kondisi operasi optimum yang diperoleh adalah suhu reaksi 230°C, kecepatan

aliran 40 mL/min, rasio mol gliserol/minyak kedelai 2,5, kecepatan pengadukan 3600 rpm. Hasil yang diperoleh menggunakan gliserol mentah adalah MAG 56% dan DAG 36 %b/b. sedangkan penggunaan gliserol murni menghasilkan MAG 58% dan DAG 33 %b/b. sedangkan Brei dkk (2012) melakukan gliserolisis minyak rapeseed dengan katalis padat berupa Mg-Al hidrokalsit dan Al_2O_3 disuport CaO-ZnO. Yield MAG mencapai 70% dengan konversi minyak sebesar 96% pada suhu 513 K.

Studi pustaka terkait gliserolisis dengan berbagai minyak dan bermacam katalis sudah dilakukan, demikian pula kondisi operasi yang dipilih untuk berbagai reaksi gliserolis. Penelitian yang akan dilakukan adalah pembuatan monoasilgliserol dari gliserol dan minyak kelapa dengan katalis NaOH. Katalis yang digunakan berupa sodium hidroksida. Dari studi literatur diketahui bahwa belum ada peneliti yang menggunakan minyak kelapa sebagai bahan baku gliserolisis, sedangkan minyak kelapa mengandung asam laurat 50-70%. Asam laurat adalah jenis asam lemak yang paling banyak digunakan sebagai bahan baku reaksi gliserolisis dari jenis asam lemak. Variabel penelitian adalah suhu reaksi, waktu reaksi dan konsentrasi katalis. Dari data penelitian yang diperoleh dilakukan perhitungan untuk mendapatkan parameter kinetika yang nantinya berguna pada perancangan pabrik pembuatan monoasilgliserol dari gliserol dan minyak kelapa.

Penelitian untuk memanfaatkan gliserol sudah dilakukan oleh peneliti sejak tahun 2009 dengan digunakan sebagai bahan baku pembuatan binder propelan dan bioaditif. Gambar 2.3 menjelaskan peta jalan penelitian dari peneliti:



Gambar 2.3. Road map (peta jalan) penelitian

BAB 3. TUJUAN DAN MANFAAT PENELITIAN

3.1. Tujuan Penelitian

Penelitian ini mempunyai tujuan sebagai berikut.

1. Membuat *emulsifier* dari gliserol limbah industri biodiesel dan mengetahui kondisi operasi optimum dengan variabel suhu reaksi, rasio mol gliserol/minyak kelapa dan konsentrasi NaOH sebagai katalis
2. Mendapatkan prosedur pemurnian *emulsifier* sehingga memenuhi standar komersial
3. Mendapatkan data perancangan pabrik *emulsifier* dari gliserol. Dari data tersebut diperoleh data kinetika reaksi yang dapat digunakan untuk merancang reactor pabrik *emulsifier*

3.2. Manfaat Penelitian

Untuk Pembangunan Negara

1. Mendorong pemanfaatan sumber daya alam berupa minyak kelapa sawit sebagai bahan baku biodiesel yang merupakan sumber energi terbarukan, yang menghasilkan produk samping gliserol
2. Memberikan solusi pemanfaatan gliserol yang dihasilkan dari pabrik biodiesel sehingga tidak menjadi limbah dan industri biodiesel menjadi industri yang ramah lingkungan. Selain itu gliserol memberikan nilai tambah secara ekonomi.
3. Mendapatkan produk monoasilgliserol yang dapat digunakan sebagai *emulsifier* di dalam industri makanan

Untuk Pengetahuan dan Teknologi

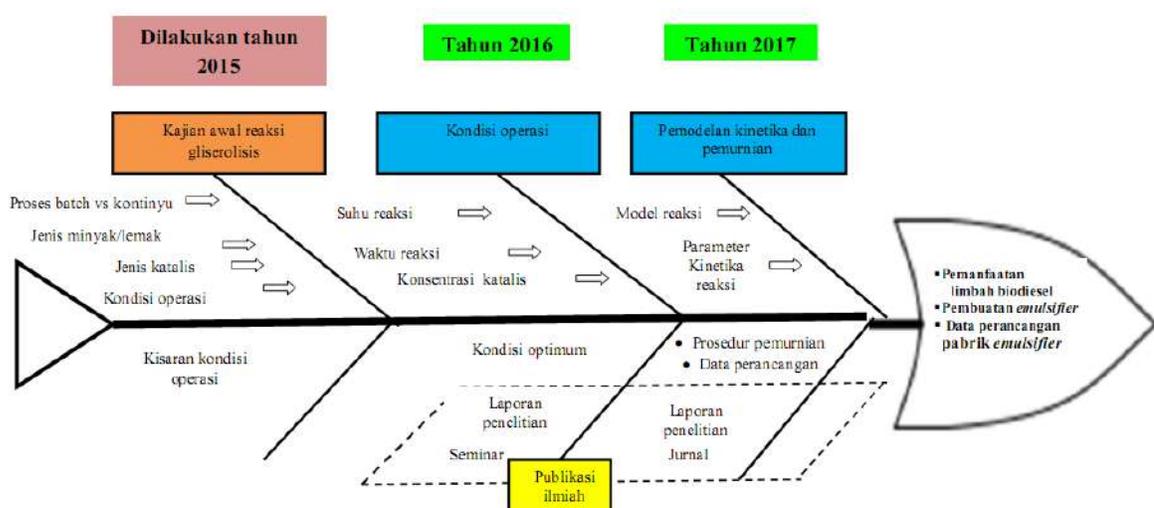
Diperoleh teknologi pembuatan *emulsifier* skala laboratorium dengan diperolehnya data :

1. kondisi optimum pembuatan *emulsifier*
2. tetapan perancangan berupa konversi dan konstanta kecepatan reaksi
3. diperoleh proses pemurnian sehingga didapatkan *emulsifier* standar komersial

BAB 4. METODE PENELITIAN

4.1. Tahapan Penelitian

Penelitian ini terbagi menjadi dua tahapan yaitu tahap pertama untuk mencari kondisi operasi yang tepat untuk reaksi gliserolisis. Sedangkan tahap kedua adalah pemodelan kinetika untuk mendapatkan parameter kinetika reaksi esterifikasi gliserol dan minyak kelapa. Bagan alir penelitian adalah sebagai berikut:



Gambar 4.1. Bagan alir penelitian

Jalannya penelitian (*road map*) pembuatan MAG dari gliserol hasil samping industri biodiesel tersaji pada gambar 2.3. Penelitian dilakukan di laboratorium Satuan Proses, Laboratorium Terpadu Universitas Ahmad Dahlan kampus 3.

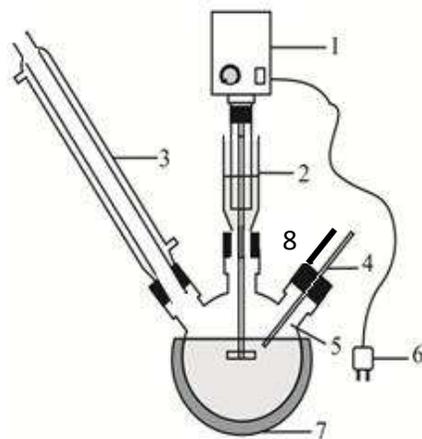
4.2. Bahan

Bahan-bahan yang digunakan untuk penelitian adalah :

1. Gliserol : 93% produksi Merck. Berat molekul 92,09 g/mol, berat jenis 1,2561 g/cm³, viskositas 1,26362 (20/20°C) cP, titik lebur 17,8°C, titik didih 290°C, tidak berwarna dan larut dalam air, rumus molekul C₃H₈O₃.
2. Minyak kelapa, diperoleh dari Pasar Beringharjo Yogyakarta
3. Sodium hidroksida dari Merck dengan kemurnian minimal 97%, berbentuk pellet, berwarna putih, tidak berbau, dengan berat molekul 40 g/mol, densitas , titik lebur 2,13 g/cm³
4. Pelarut 1-butanol dari Merck dengan kadar , dengan rumus C₄H₁₀O, berat molekul 74,12 g/mol, titik didih 116-118 C
5. Aquades. Berat molekul 18 g/mol, titik didih 100°C, rumus molekul H₂O.

4.3. Alat Penelitian

Penelitian akan dilakukan di Laboratorium Satuan Proses, Lab Terpadu UAD kampus 3. Rangkaian alat yang digunakan dalam penelitian dapat dilihat pada Gambar 3.2. berikut ini:



Keterangan :

1. Motor Pengaduk
2. Pengaduk Merkuri
3. Pendingin Balik
4. Termometer
5. Labu Leher Tiga
6. Steker
7. Pemanas Mantel
8. Selang gas nitrogen

Gambar 4.2. Rangkaian alat pembentukan MAG dari gliserol dan minyak kelapa

4.4. Cara Penelitian

Sodium hidroksida sejumlah tertentu dilarutkan dengan butanol. Gliserol dalam jumlah 1 mol (73,32 mL) dimasukkan ke dalam labu leher tiga 500 mL yang dilengkapi dengan pengaduk merkuri, termometer, dan pendingin balik yang dirangkai seperti Gambar 3.2. Kemudian gliserol dipanaskan pada suhu tertentu. Setelah suhu gliserol sesuai dengan yang diinginkan maka dimasukkan minyak kelapa dan larutan sodium hidroksida sesuai dengan variasi yang dicoba. Setelah itu dijalankan pengaduk merkuri dengan kecepatan putaran tertentu. Reaksi dijalankan selama 4 jam dan diambil cuplikannya setiap 30 menit. Cuplikan yang telah diambil dianalisis menggunakan *Gas Chromatography Mass Spectrometry* (GCMS) dan *Gas Chromatography*. Analisis dilakukan di Laboratorium Instrumentasi, Laboratorium Terpadu UAD Kampus 3.

Pada penelitian ini divariasikan beberapa parameter yaitu suhu 200 °C, 210 °C, 220 °C, 230 °C; perbandingan gliserol/minyak 1/3, 1/4, 1/5, dan 1/6 serta konsentrasi sodium hidroksida 0,05%, 0,075%, 0,1%, dan 0,125% (% dari berat minyak).

BAB 5. HASIL DAN LUARAN YANG DICAPAI

Penelitian ini melakukan pembuatan monoasilgliserol, disebut juga reaksi gliserolisis, dari gliserol dan minyak kelapa (*coconut oil*). Pada penelitian ini dipelajari keefektifan pembuatan monoasilgliserol dengan metode gliserolisis dengan dua variabel yaitu suhu reaksi dan rasio mol gliserol/minyak kelapa. Variasi suhu reaksi adalah 200°C, 210°C, 220°C, 230°C dan 240°C dengan lama reaksi masing-masing 1, 2, 3, 4 dan 5 jam. Eksperimen dijalankan pada rasio mol minyak kelapa/gliserol 3:1 dengan katalis alkali berupa NaOH sebanyak 0,1 % berat minyak kelapa. Sedangkan penelitian dengan variabel rasio mol minyak kelapa/gliserol dilakukan pada rasio 2:1, 3,5, dan 4:1.

4.1 Hasil Analisa Minyak Kelapa (*Coconut Oil*)

Analisa minyak kelapa dengan GC-MS yang digunakan sebagai sumber trigliserida dalam penelitian ini dapat dilihat pada Tabel 4.1.a.

Tabel 4.1.a. Hasil analisis minyak kelapa

| Asam Lemak | % Area |
|--|--------|
| P-(Ethyl Amino) Phenil Ester | 0,0004 |
| Caprylic Acid (Octanoic Acid) | 0,0303 |
| Decanoic Acid (Capric Acid) C ₁₀ H ₂₀ O ₂ | 0,0309 |
| Methyl Palmitate (Hexanoic Acid Metyl Ester) | 0,0927 |
| Dodecanoic Acid Metil Ester (Metil Laurat) | 0,0405 |
| Lauric Acid | 0,3061 |
| Palmitic Acid | 0,011 |
| Metil Myristate | 0,1524 |
| Myristic Acid | 0,2215 |
| Methyl Lignocerate | 0,012 |

Sehingga dari hasil analisis komposisi minyak kelapa di atas maka dapat ditentukan dengan perhitungan bobot molekul minyak kelapa yaitu 231,3375 gram/mol.

4.1. Identifikasi Senyawa Monoasilgliserol

Monoasilgliserol tersusun atas sebuah asam lemak dan dua grup hidroksi bebas yang menempel pada sebuah molekul gliserol. Bagian asam lemaknya atau rantai asil lemaknya bersifat lipofilik dan dapat bercampur dengan bahan yang berlemak, sedangkan grup hidroksilnya bersifat hidrofilik yang dapat bercampur dengan air. Bagian asam lemaknya dapat teresterifikasikan ke satu, dua atau tiga grup hidroksil menjadi monoasilgliserol, diasilgliserol dan triasilgliserol (Kitu, 2000).

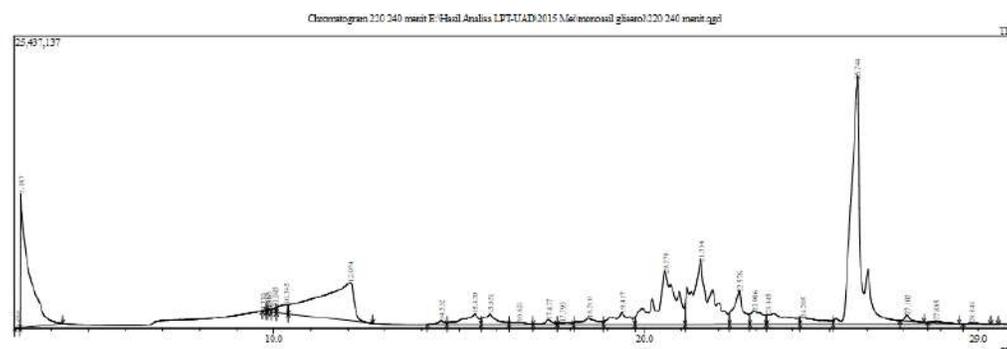
Analisis monoasil gliserol dilakukan dengan metode Fourier Transform Infra Red (FTIR). Dari hasil analisis diharapkan diketahui kesesuaian gugus fungsional dalam sampel yang diperoleh dari reaksi gliserolisis dengan gugus fungsional dalam monoasilgliserol. Fourier Transform Infra Red (FTIR) merupakan suatu metode yang mengamati interaksi molekul dengan radiasi elektromagnetik yang berada pada daerah panjang gelombang 0,75 – 1.000 μm atau pada bilangan gelombang 13.000 – 10 cm^{-1} . Berdasarkan pembagian daerah panjang gelombang, sinar infra merah dibagi atas tiga daerah, yaitu daerah infra merah dekat, daerah infra merah pertengahan, dan daerah infra merah jauh. Hasil analisis monoasilgliserol adalah sebagai berikut:

Tabel 4.1. Hasil analisis dengan FTIR (ratio mol 3/1, T= 220 C, $C_{\text{NaOH}} = 1\%$)

| Intensity | 1 hour | 2 hours | 3 hours | Functional group |
|-----------|---------|---------|---------|------------------|
| 14,404 | 3417,71 | 3403,40 | 3354,30 | O-H |
| 39,626 | 1043,25 | 1043,04 | 853,03 | |
| 55,94 | 567,39 | 674,34 | 674,39 | |
| 58,101 | 1111,20 | 1111,13 | 1110,93 | C=O |
| 69,131 | 1644,78 | 992,49 | | |
| 73,915 | 992,39 | 852,69 | 992,67 | |
| 75,611 | 852,01 | 2941,22 | 2885,16 | C-H |
| 77,622 | 2942,32 | 1644,94 | 1416,58 | C-H |
| 77,637 | 923,50 | 923,58 | 923,70 | |
| 79,249 | 1416,94 | 1413,93 | | |
| 80,963 | 2887,33 | 2886,43 | 2939,90 | C-H |
| 85,663 | 1210,66 | 1212,32 | 1211,83 | C=O |
| 113,295 | 2100,00 | 2359,25 | 2107,85 | |

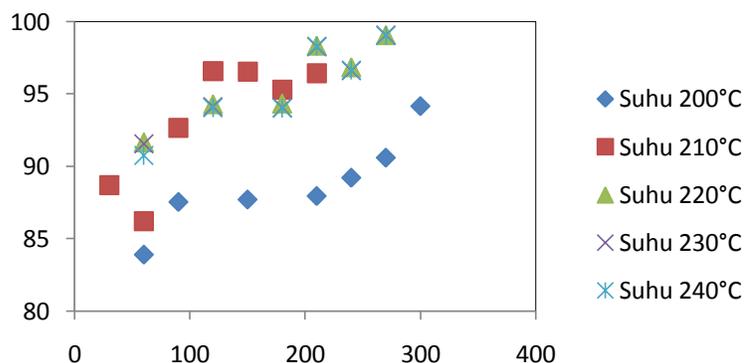
Hasil analisis di atas memperlihatkan bahwa functional group yang ada dalam sampel adalah O-H, C=O, dan C-H. Rumus bangun monoasilgliserol tertera pada gambar 2.1. Dari gambar di atas terlihat bahwa gugus fungsional di dalam monoasilgliserol adalah O-H, C=O, dan C-H. Rumus bangun monoasilgliserol adalah O-H, C=O, dan C-H. Hal ini membuktikan bahwa proses yang dijalankan benar-benar menghasilkan monoasilgliserol.

Untuk mengetahui banyaknya asam lemak yang terkonversi menjadi monoasilgliserol dilakukan identifikasi sampel produk hasil reaksi gliserolisis menggunakan gas Chromatography mass Spechtrometry (GC-MS). Contoh kromatogram hasil reaksi gliserolisis tertera pada gambar 4.1.



dilakukan pemanasan gliserol sebanyak 20 gram dan katalis NaOH 0,1 % berat yaitu sebanyak 0,1477 gram. Campuran gliserol dan NaOH dipanaskan hingga suhu 90 °C dan hingga semua NaOH larut dengan gliserol. Selanjutnya campuran gliserol dan NaOH dimasukkan ke labu leher tiga yang berisi minyak kelapa. Selama proses reaksi dialirkan gas inert nitrogen dengan tujuan agar tidak terjadi oksidasi minyak kelapa oleh udara. Selanjutnya suhu dinaikkan dan dipertahankan sesuai dengan variable bebas yang ditentukan.

Penelitian dilakukan dengan variasi suhu (200-240 °C), rasio mol minyak kelapa/glisерol (2-1) dan konsentrasi katalis (0.05% dan 0.1%). Hasil dari variasi suhu dan rasio mol sudah disampaikan pada paper sebelumnya (Astuti dan Mufrodi , 2016) dan dilakukan perubahan kondisi operasi untuk paper ini untuk variable yang sama. Pada paper sebelumnya data diambil pada rasio minyak kelapa/glisерol adalah 1 : 2, sedangkan paper ini menggunakan rasio 3:1. Hasil analisis untuk variable suhu tersaji pada gambar 4.2.

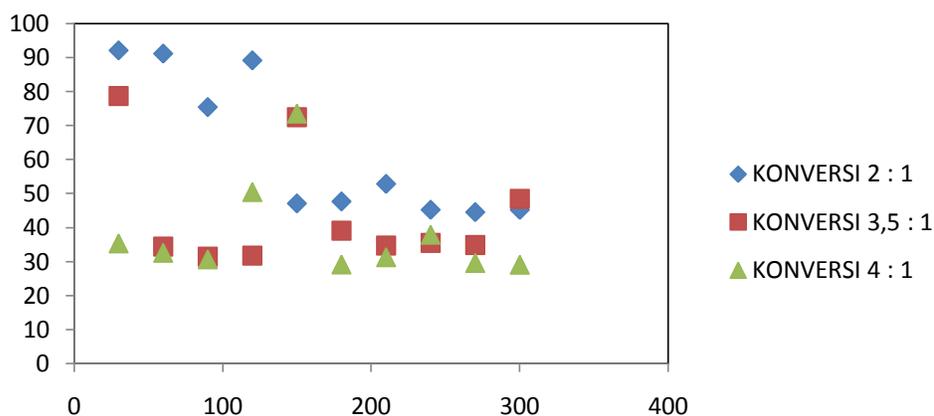


Gambar 4.2 Hubungan antara konversi gliserol dengan variasi waktu

Pada pembuatan monoasilgliserol dengan cara gliserolisis trigliserida makan akan terjadi kecenderungan pada trigliserida untuk membentuk monoasilgliserol karena adanya pengaruh basa. Asam-asam lemak pada trigliserida akan lepas dan kemudian terikat pada gliserol dan membentuk monoasilgliserol. Meningkatnya suhu akan menyebabkan molekul-moleku pereaktan mendapat energi dan bergerak lebih aktif sehingga terjadi tumbukan yang

menyebabkan reaksi. Gambar 4.2 menunjukkan bahwa suhu optimum reaksi gliserolisis adalah 240 °C.

Eksperimen selanjutnya dilakukan pada perbandingan ratio mol minyak kelapa dengan gliserol 2:1, 3,5, dan 4:1 menggunakan katalis NaOH padat 0,1% berat dari minyak kelapa yang digunakan. Waktu reaksi yang digunakan adalah 5 jam dengan pengambilan produk setiap 30 menit secara periodik.

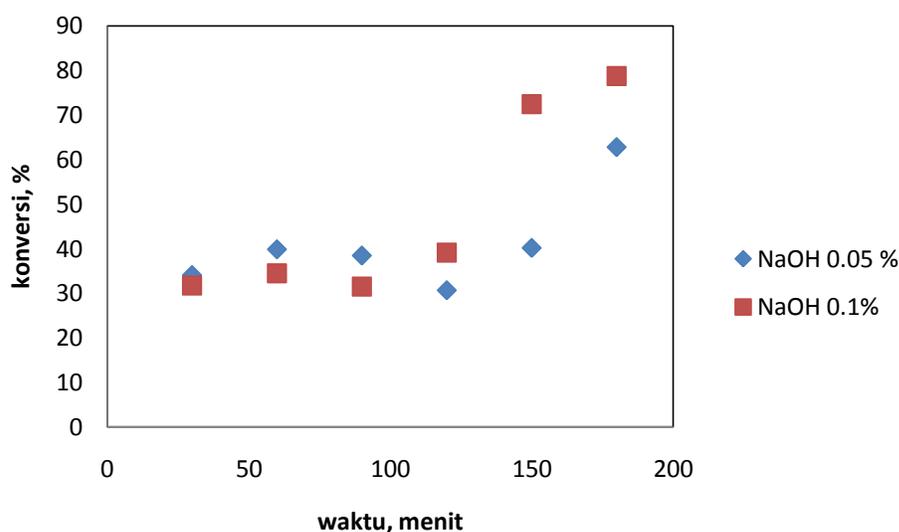


Gambar 4.3. Hubungan antara konversi gliserol dengan variasi mol rasio

Gambar 4.3 menunjukkan bahwa konversi gliserol pada tiap perbandingan mol ratio cenderung mengalami penurunan. Berdasarkan grafik tersebut, pada ratio mol 2 :1 dapat diketahui bahwa konversi tertinggi terbaca pada menit ke 30 dengan nilai konversi mencapai 92,175%, sedangkan pada menit ke 270 angka konversi merosot sampai ke nilai 44,643%. Untuk ratio mol 3,5 : 1, konversi tertinggi tertinggi terletak pada menit ke 30, dimana angka konversi yang terbaca adalah 78,75%, sedangkan konversi turun sampai angka 31,5% pada menit ke 90 diikuti dengan kenaikan lagi sampai 72,467% di menit ke 150. Dan untuk ratio mol 4 : 1, konversi tertinggi jatuh pada menit ke 150 dengan nilai 73,574% dan konversi terendah ada di menit ke 300 dengan nilai 29,2%. Penurunan konversi bisa terjadi karena tidak stabilnya suhu di pemanas.

Berdasarkan hasil tersebut dapat disimpulkan bahwa konversi cenderung menurun seiring dengan bertambahnya ratio mol dari gliserol. Hal yang demikian juga terjadi pada percobaan Tirto (2015) yang menyebutkan bahwa perolehan DAG cenderung menurun seiring dengan penambahan mol gliserol umpan. Ada kemungkinan terbentuknya diasilgliserol dan triasilgliserol dalam reaksi ini walaupun jumlahnya sangat sedikit. Pada penelitian ini diasumsikan bahwa tidak terbentuk diasilgliserol dan triasilgliserol. Jumlah monoasilhliserol yang terbentuk dihitung dari berkurangnya jumlah asam lemak trigliserida.

Penggunaan katalisator dalam reaksi berfungsi mempercepat reaksi dengan mekanisme reaksi berbeda dengan reaksi tanpa katalisator. Katalisator yang dapat digunakan dalam reaksi gliserolisis berupa katalis asam, basa maupun enzim. Reaksi dengan katalis basa biasanya lebih cepat. Pada eksperimen ini digunakan katalisator berupa NaOH dengan variasi NaOH 0.05%, 0.1% dan 0.15%. Hasil eksperimen tertera pada gambar 4.4.



Gambar 4.4. Hubungan antara konversi gliserol dengan variasi konsentrasi katalisator (NaOH)

Katalisator yang digunakan dalam reaksi gliserolisis tersebut menurunkan energy aktivasi yang diperlukan oleh gliserol dan minyak kelapa untuk bereaksi, sehingga reaksi

lebih cepat terjadi. Hal ini terbukti dengan penggunaan NaOH 0.1%, konversi yang dihasilkan lebih besar daripada konversi dari reaksi dengan menggunakan NaOH 0.1%.

BAB 6. RENCANA TAHAPAN BERIKUTNYA

Rencana tahap berikutnya meliputi:

1. Mendapatkan prosedur pemurnian *emulsifier*
2. Melakukan pemodelan kinetika untuk mendapatkan data perancangan pabrik *emulsifier* dari gliserol. Dari data tersebut diperoleh data kinetika reaksi yang dapat digunakan untuk merancang reaktor pabrik *emulsifier*

BAB. 7

KESIMPULAN DAN SARAN

7.1 Kesimpulan

1. Emulsifier berupa monoasilgliserol dihasilkan dari reaksi antara gliserol dan minyak kelapa dengan bantuan katalis NaOH
2. Kondisi optimum reaksi pembentukan MAG dari gliserol adalah suhu 220°C dengan waktu 270 menit dan rasio gliserol/minyak kelapa 2;1 dan konsentrasi NaOH 0,1%

7.2 Saran

Saat ini sudah dihasilkan produk berupa monoasilgliserol. Produk tersebut masih tercampur dengan gliserol dan minyak kelapa yang belum bereaksi. Oleh karena itu, perlu dilakukan pemurnian monoasilgliserol sehingga nantinya monoasilgliserol tersebut dapat digunakan sebagai emulsifier.

DAFTAR PUSTAKA

- Anggoro, D.D. dan Budi, F.S., 2008, Proses Gliserolisis Minyak Kelapa Sawit Menjadi Mono dan Diacyl Gliserol dengan Pelarut N-Butanol Dan Katalis MgO, Reaktor, 12(1): 22-28.
- Astuti, E., 2009, Pembuatan Biodiesel dari Minyak Kelapa dan Etanol dengan Katalisator KOH, Jurnal Ilmiah Teknik Gelagar, 20 (1), 26-31.
- Astuti, E., 2010, Optimasi Produksi Biodiesel dari Minyak Kelapa dan Etanol, Jurnal Spektrum Industri, 5 (8), 17-23.
- Astuti, E., Supranto, Rochmadi, Prasetya, A., Ström, K. dan Andersson, B., 2014, Determination Of The Temperature Effect On Glycerol Nitration Processes Using The Hysys Predictions And The Laboratory Experiment, Indo. J. Chem., 14 (1), 57 – 62.
- Astuti, E., Supranto, Rochmadi, dan Prasetya, A., 2014, Kinetic Modeling of Nitration of Glycerol, Modern Applied Science, 8(2), 78-86.
- Astuti, E., Supranto, Rochmadi, dan Prasetya, A., 2014, Kinetic Modeling of Nitration of Glycerol: three Controlling Reactions Model, Engineering Journal, 18(3), 73-82.
- Atadashi, I.M., Aroua, M.K., Abdul_Aziz, A.R. and Sulaiman, N.M.N., 2013, The effects of catalysts in biodiesel production: a review, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 19(1):14–26.
- Ayoub, M. and Abdullah, A.Z., 2012, Critical Review on the Current Scenario and Significance of Crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable energy industry, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 16: 2671-2686.
- Bonet, J., Costa, J., Sire ,R., Reneaume ,J.M., Plesu, E. A., Plesu, V., and Bozga G., 2009, Revalorization of glycerol : Comestible oil from biodisel synthesis, Food and Bioproducts Processing, 87: 171-178.
- Brei, V., Starukh, G., Levytska, S. and Shistka, D., Study Of A Continuous Process of Glycerolysis of Rapeseed Oil with The Solid Base Catalysts, Chemistry & Chemical Technology, Vol. 6, No. 1, 2012.
- Byun, H.G., Eom, T.K., Jung, W.K. dan Kim, S.K., Lipase Catalyzed Production of Monoacylglycerols by the Esterification of Fish Oil Fatty Acids with Glycerol, Biotechnology and Bioprocess Engineering, 2007, 12:491-496.

- Chongkhong, S., Tongurai, C., Chetpattananondh, P. and Bunyakan, C., 2007, Biodiesel production by esterification of palm fatty acid distillate, *Biomass and Bioenergy*, 31: 563–568.
- Dasari, M.A., et al, 2005, Low-pressure Hydrogenolysis of Glycerol to Propylene Glycol, *Applied Catalysis A : General* 281, 225-231.
- da Silva, R.B., Neto, A.F.L, dos Santos, L.S.S., de Oliveira_Lima, J.R., Chaves, M.H., dos Santos Jr., J.R., de Lima, G.M., de Moura, E.M. and de Moura, C.V.R., 2008, Catalysts of Cu(II) and Co(II) ions adsorbed in chitosan used in transesterification of soy bean and babassu oils – A new route for biodiesel syntheses, *Bioresource Technology*, 99:6793–6798.
- Demirbas, A., 2005, Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods, *Energy and Combustion Science*, 31:466–487.
- Dube', M.A. Tremblay, A.Y. and Liu, J., 2007, Biodiesel production using a membrane reactor, *Bioresource Technology*, 98:639–647.
- de Souza, E.A., Rossi, D.M., dan Ayub, M.A.Z., 2014, Bioconversion of residual glycerol from biodiesel synthesis into 1,3-propanediol using immobilized cells of *Klebsiella pneumoniae* BLh-1, *Renewable Energy*, 72 , 253-257.
- Galan, M. I., Bonet, J., Sire, R., Reneaume, J. M., and Plesu, A. E., 2009, “From Residual to Use Oil : Revalorization of Glycerine from the Biodiesel Synthesis”, *Bioresour Tech.* 100:3775-3778.
- Goenadi, H.G., 2004, *Harga Minyak Melonjak, Pakai Biodiesel Kenapa Tidak?*, Lembaga Riset Perkebunan Indonesia, Departemen Pertanian, Kompas 2 Desember 2004.
- Haryanto, B., 2002, *Bahan Bakar Alternatif Biodiesel*, USU Digital Library.
- Haryanto, Rochmadi dan Budiman, A., 2005, Kinetika Reaksi Poliesterifikasi Gliserol-Asam Adipat, *Teknisains*, 18(1).
- Highsmith, T.K., Sanderson, A.J., Cannizzo, L.F., and Hajik, R.M., 2002a, polymerization of Poly(glycidyl Nitrate) from High Purity Glycidyl Nitrate Synthesized from Glycerol, *US Patent* 6.362.311.
- Kimmel, T., 2004, Kinetic Investigation of The Base-Catalyzed Glycerolysis of Fatty Acid Methyl Ester, Genehmigte Dissertation, Technischen Universitat Berlin, Berlin, Germany.

- Kiss, A.A. and Ignat, R.M., 2012, Enhanced Methanol Recovery and Glycerol Separation In Biodiesel Production – DWC Makes It Happen, *Applied Energy*, 99:146–153.
- Kurosaka, T., Maruyama, H., Naribayashi, I. and Sasaki, Y., 2008, Production of 1,3 Propanediol by Hydrogenolysis of Glycerol Catalyzed by Pt/WO₃/ZrO₂, *Catalysis Communication*, 9:1360-1363.
- Leung, D.Y.C, Wu, X. and Leung, M.K.H., 2010, A review on biodiesel production using catalyzed Transesterification, *Applied Energy*, 87(4):1083-1095.
- Marris, E.P. dkk., Ketchie, W.C., Murayama, M. , and Davis, R.J., 2007, Glycerol Hydrogenolysis on Carbon Supported PtRu and AuRu Bimetallic Catalysts, *Journal of Catalysis*, 251:281-294.
- Melero, J.A, Grieken,R.V., Morales, G. and Paniagua, M., 2007, Acidic Mesoporous Silica for the Acetylation of Glycerol: Synthesis of Bioadditives to Petrol Fuel, *Energy & Fuels*, 21:1782-1791.
- Menristek, 2010, *Agenda Riset Nasional 2010-2014*, Lampiran II Keputusan Menteri Ristek dan Teknologi.
- Monteiro, J.B., Nascimento, M.G. dan Ninow, J.L., 2003, Lipase-catalyzed synthesis of monoacylglycerol in a homogeneous system, *Biotechnology Letters*, 25:641 -644.
- Mufrodi, Z., Budiman, A., Rochmadi, dan Sutijan, 2014, Effects of Temperature and Catalyst upon Triacetin Production from Glycerol (by-Product Biodiesel Production) as Octane Booster, *International Conference on Advances in Renewable Energy Technologies*, Malaysia, 130-134.
- Mufrodi, Z., Budiman, A., Rochmadi, dan Sutijan, 2012, Chemical Kinetics for Synthesis of Triacetin from Biodiesel Byproduct, *International Journal of Chemistry*, 4(2), 101-107.
- Mufrodi, Z., Budiman, A., Rochmadi, dan Sutijan, 2013, Continuous Process of Reactive Distillation to Produce Bio-additive Triacetin from Gliserol, *Modern Applied Science* 7(10), 70-78.
- Mufrodi, Z., Budiman, A., Rochmadi, dan Sutijan, 2014, Synthesis Acetylation of Glycerol Using Batch Reactor and Continuous Reactive Distillation Column, *Engineering Journal*, 18(2), 29-39.
- Noiroj, K., Intarapong, P., Luengnaruemitchai, A. and Jai-In, S., 2009, A comparative study of KOH/Al₂O₃ and KOH/NaY catalysts for biodieselproduction via transesterification from palm oil, *Renewable Energy* , 34:1145-1150.

- Noureddini, H., Harkey, D.W. and Gutsman, M.R., 2004, A Continuous Process for the Glycerolysis of Soybean Oil, Papers in Biomaterial, paper 15.
- Pagliari, Mario., Rossi, Michele., 2008. The Future of Glycerol: New Uses of a Versatile Raw Material, RSC Green Chemistry Book Series.
- Pardi, 2005, Optimasi Proses Produksi Gliserol Monooleat dari Gliserol Hasil Samping Pembuatan Biodiesel, USU Digital Library.
- Pinyaphong, P., Sriburi, P. dan Phutrakul, S., 2012, Synthesis of Monoacylglycerol from Glycerolysis of Crude Glycerol with Coconut Oil Catalyzed by Carica Papaya Lipase, World Academy of Science, Engineering and Technology, 6:487-492.
- Prakoso, T. dan Sakanti, M.M., 2007, Pembuatan Monogliserida, JTKI 6 (3), 689-698.
- Prasetyo, A.E., Widhi, A. dan Widayat, 2012, Potensi Gliserol Dalam Pembuatan Turunan Gliserol Melalui Proses Esterifikasi, Jurnal Ilmu Lingkungan, 10(1): 26-31.
- Pusat Data dan Informasi Departemen Perindustrian, 2007, *Sekilas Industri Minyak Kelapa Sawit*, Sekretariat Jenderal Departemen Perindustrian.
- Rastegari, H. dan Ghaziaskar, H.S., 2015, From glycerol as the by-product of biodiesel production to value-added monoacetin by continuous and selective esterification in acetic acid, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 21, 856–861.
- Sailah, I., 2007, Kajian Awal Proses Polimerisasi Gliserol pada Produksi Poligliserol dari Hasil Samping Industri Biodiesel, LPPM IPB, Bogor.
- Sandler, S.R., 1994, Polymer Syntheses, 2nd ed, 157-187, Academic Press, Inc., California.
- Schulz, G.A.S., 2011, Synthesis and Characterization of mono-acylglycerols through the glycerolysis of methyl esters obtained from linseed oil, European Journal of Lipid Science and Technology, 113(12):1533-1540.
- Sihotang, H. dan Ginting, M., 2006, Pembuatan Monogliserida Melalui Gliserolisis Minyak Inti Sawit Menggunakan Katalis Natrium Metoksida, Jurnal Sains Kimia 10(2): 51–57.
- Tukiran, 2013, Road Map Menuju Kedaulatan Energi: Pemikiran berlandaskan Kerangka Pikir “Kebijakan Eenergi Nasional Menuju tahun 2050, Konggres Energi Nasional, UGM Yogyakarta.

Villamagna, F. and Hall, B.D., 2008, Explosive Compositions Containing, US Patent Application 20080245450 [date : 9 Oktober 2008].

Mufrodi, Z., Budiman, A., Rochmadi dan Sutijan, 2014, Synthesis Acetylation of Glycerol Using Batch Reactor and Continuous Reactive Distillation Column, 18(2):29-39.

LAMPIRAN



PEMBUATAN MONOASILGLISEROL DARI GLISEROL HASIL SAMPING INDUSTRI BODIESEL

Erna Astuti^{1)*}, Zahrul Mufrodi¹⁾

¹⁾Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Universitas Ahmad Dahlan
Jalan Prof Dr. Soepomo Warung Boto Yogyakarta

*Email: erna.astuti@che.uad.ac.id

Abstrak- Dari industri biodiesel dihasilkan produk samping berupa gliserol sebanyak 10% dari biodiesel. Reaksi esterifikasi gliserol dengan minyak atau lemak akan menghasilkan monoasilgliserol (MAG), suatu senyawa yang berfungsi emulsifier di industri makanan, sebagai texturing agent di dalam industri kosmetik dan sebagai pelumas dalam industri tekstil. Saat ini sebanyak 75% penyediaan emulsifier dilakukan dengan impor. Pemanfaatan gliserol sebagai bahan pembuat emulsifier diharapkan dapat menyediakan kebutuhan emulsifier dalam negeri sekaligus meningkatkan pendapatan industri biodiesel dan mengurangi limbah gliserol. Penelitian dilakukan pada reaktor berupa labu leher tiga yang dipanaskan dengan jaket pemanas. Reaktor dilengkapi dengan motor pengaduk. Suhu reaksi diatur menggunakan regulator. Ke dalam reaktor dialirkan gas nitrogen secara terus menerus untuk mengusir gas yang dimungkinkan dihasilkan dari reaksi gliserolisis. Variabel penelitian adalah suhu reaksi dan rasio mol minyak kelapa/glisерol. Reaksi gliserolisis dijalankan selama 5 jam dan sampel diambil setiap 30 menit. Selanjutnya sampel dianalisis menggunakan GCMS. Hasil penelitian menunjukkan MAG terbukti dapat dihasilkan dari reaksi antara gliserol dan minyak kelapa. Dari evaluasi hasil penelitian diperoleh kesimpulan bahwa semakin besar suhu reaksi, maka konversi yang dihasilkan semakin besar. Hal ini menunjukkan bahwa reaksi gliserolisis merupakan reaksi endotermis. Suhu optimum untuk penelitian ini sebesar 220 °C. Kenaikan suhu di atas 220 °C tidak berdampak terhadap kenaikan konversi. Sedangkan rasio mol gliserol/minyak kelapa optimum adalah 2:1. Kenaikan rasio mol gliserol/minyak kelapa tidak mempengaruhi konversi MAG yang dihasilkan.

Kata kunci: monoasilgliserol, emulsifier, esterifikasi

Abstract- The biodiesel industries produce glycerol as much as 10% of biodiesel. The esterification reaction of glycerol with oil or fat will produce monoacylglycerol, a compound that can be used as emulsifier in the food industry, as texturing agent in the cosmetics industry and as a lubricant in the textile industry. Emulsifier which was import is 75%. Utilization of glycerol as material emulsifier is expected to provide for the needs of domestic biodiesel industry, increase revenue and reduce waste glycerol. The experiments were conducted in three-neck flask reactor which was heated with heating jacket. The reactor is equipped with a stirrer and nitrogen purge. The reaction temperature is set using the regulator. The research variables are the reaction temperature and the mole ratio of coconut oil / glycerol. Glycerolizes is run for 5 hours and samples were taken every 30 minutes. Further samples were analyzed using GCMS. The results showed that monoacylglycerol could be produced from the reaction between the glycerol and palm oil. From the evaluation results of the research we concluded that the greater the reaction temperature, the greater the resulting conversion. This suggests that gliserolisis reaction is endothermic reaction. The optimum temperature is of 220 °C. If the temperature rise above 220 °C, there is no impact on the increase in conversion. While the mole ratio of glycerol / Optimum coconut oil is 2: 1. The increase in the mole ratio of glycerol / oil does not affect the conversion of MAG.

Keywords: Monoacylglycerol, emulsifier, esterification

PENDAHULUAN

Biodiesel merupakan produk utama industri biodiesel, selain itu dihasilkan gliserol sebagai produk samping. Ayoub dan Abdullah (2012) menyatakan bahwa sekitar 4,53 kg gliserol mentah diperoleh dari setiap 45,3 kg biodiesel. Gliserol sebanyak sekitar 10% berat biodiesel diperoleh

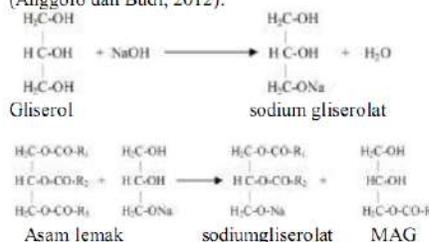
sebagai hasil samping industri biodiesel. Gliserol yang diperoleh biasanya memiliki kemurnian sekitar 80 – 88 % dan dapat dijual sebagai gliserol kotor (Haryanto, 2002). Pada tahun 2012 kapasitas produksi biodiesel di Indonesia diperkirakan mencapai 3,4 juta ton sehingga diperoleh gliserol sebanyak minimal 340 ribu ton. Dengan

meningkatnya produksi biodiesel dari tahun ke tahun maka ketersediaan gliserol melimpah.

Produk-produk yang dihasilkan dari gliserol berupa triasetin (Mufrodi dkk, 2014), 1,3-dinitrogliserin (Astuti dkk, 2014), bahan obat-obatan, poli eter, makanan, resin, deterjen, dan bahan peledak (Bonet dkk, 2009), poligliserol (Sailah, 2007), gliserol monooleat (Pardi, 2005), dempul pesawat terbang, cat, pelapisan serta untuk pembuatan film (Sandler, 1994), propilen glikol (Dasari dkk, 2005), etilen glikol dan propilen glikol (Marris dkk, 2007), serta 1,3 propanadiol (Kurosaka dkk, 2008). Gliserol juga berpotensi dikonversi menjadi monoasilgliserol (Pagliaro dan Rossi, 2008), suatu senyawa yang bermanfaat sebagai emulsifier di industri makanan seperti margarin, mentega, roti, biskuit dan es krim. Mono dan di-asilgliserol adalah emulsifier sintetis yang paling banyak digunakan di industri makanan (Hasenhuettl, 2008). Konsumsi monoasilgliserol meliputi 75% dari total emulsifier yang digunakan di Indonesia dan disediakan dari impor (Prakoso dan Sakanti, 2007). Penelitian ini akan melakukan sintesis monoasilgliserol dari gliserol dan minyak kelapa sehingga memenuhi kebutuhan emulsifier dalam negeri. Pemanfaatan gliserol sebagai bahan baku pembuatan monoasilgliserol juga akan meningkatkan sisi ekonomis gliserol.

Esterifikasi gliserol dengan asam karboksilat, juga disebut sebagai gliserolisis, menghasilkan monoasilgliserol (MAG). Pembuatan MAG meliputi dua proses yaitu esterifikasi langsung dan esterifikasi tidak langsung. Pada proses esterifikasi langsung, gliserol direaksikan dengan asam lemak sedangkan pada esterifikasi tidak langsung gliserol direaksikan dengan minyak atau lemak (Pagliaro dan Rossi, 2008).

Mekanisme reaksi pembentukan MAG dengan katalis NaOH adalah sebagai berikut (Anggoro dan Budi, 2012):



Studi literatur menyatakan bahwa minyak kelapa mengandung asam laurat 50-70%. Asam laurat adalah jenis asam lemak yang paling banyak digunakan sebagai bahan baku reaksi gliserolisis dari jenis asam lemak. Paper ini akan mempelajari prospek pembuatan monoasilgliserol dari gliserol

dan minyak kelapa. Variabel penelitian adalah suhu reaksi dan waktu reaksi.

METODE PENELITIAN

Rangkaian alat yang digunakan dalam penelitian dapat dilihat pada Gambar 1 berikut ini:



Keterangan :

- | | |
|--------------------|-----------------------|
| 1. Motor pengaduk | 5. Thermometer |
| 2. Pengaduk | 6. Regulator |
| 3. Pendingin balik | 7. Pemanas |
| 4. Labu leher tiga | 8. Penampung Nitrogen |

Gambar 1. Rangkaian alat pembentukan MAG dari gliserol dan minyak kelapa

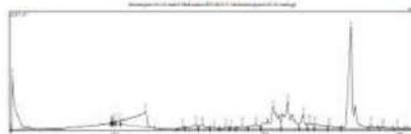
Pelaksanaan penelitian ini berdasarkan prosedur penelitian dari Prakoso dan Sakanti (2007) serta Anggoro dan Budi (2008). Alat percobaan dirangkai seperti tampak dalam Gambar 1. Katalis NaOH sebanyak 0,1% berat minyak kelapa dilarutkan dalam gliserol pada temperatur 90°C pada gelas beker dengan pengaduk kaca sampai terlarut sempurna. Minyak kelapa dimasukkan ke dalam labu leher tiga dan dipanaskan menggunakan mantel pemanas hingga suhu 150°C dan dialiri dengan gas nitrogen. Campuran gliserol dan NaOH yang sudah dipanaskan hingga suhu 90 °C diumpungkan ke dalam minyak kelapa secara bertahap atau sedikit-sedikit. Selama proses pencampuran tetap dilakukan pengadukan dan dialiri gas nitrogen, suhu dipertahankan 150°C. Setelah minyak kelapa dan gliserol yang telah mengandung katalis terecampur sempurna, suhu dinaikkan sampai mencapai temperatur reaksi yang diinginkan. Pengambilan sampel produk dilakukan 30 menit sekali selama 5 jam. Penelitian ini dilakukan pada variasi suhu 210°C, 210°C, 220°C, 230°C, 240°C

serta variasi rasio mol minyak kelapa/glisерol (1:2, 1:2,5, 1:3, 1:3,5 dan 1:4).

Analisis dilakukan dengan menggunakan metode analisa GC-MS untuk mengetahui jumlah MAG yang dihasilkan, Selanjutnya dilakukan perhitungan konversi dari produk yang didapat.

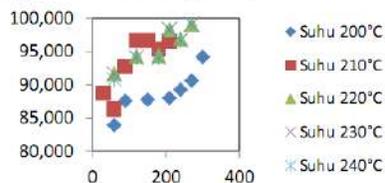
HASIL DAN PEMBAHASAN

Penelitian ini dilakukan untuk mengetahui prospek pembuatan monoasilgliserol dari gliserol dan minyak kelapa. Variabel yang diteliti adalah suhu reaksi (200 °C, 210°C, 220°C, 230°C dan 240°C) dengan menggunakan range suhu $\pm 2^\circ\text{C}$ dari suhu yang digunakan dan variasi rasio mol minyak kelapa/glisерol (1:2, 1:2,5, 1:3, 1:3,5 dan 1:4). Produk dianalisis kandungannya menggunakan GC-MS. Contoh kromatogram hasil reaksi gliserolisis tertera pada gambar 2 berikut ini.



Gambar 2. Kromatogram hasil reaksi gliserolisis pada suhu 220 C dan waktu reaksi 4 jam

Berdasarkan hasil analisis dapat diketahui bahwa kandungan asam lemak pada minyak kelapa telah berkurang bahkan telah habis bereaksi. Hal ini menunjukkan bahwa sebagian gliserol dan asam lemak telah bereaksi membentuk monoasilgliserol. Dari hasil analisis maka akan dilakukan perhitungan konversi gliserol. Data konversi gliserol pada berbagai suhu reaksi disajikan dalam bentuk gambar 3.



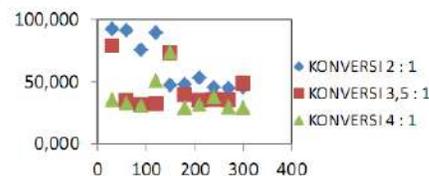
Gambar 3. Hubungan antara konversi gliserol dengan variasi waktu

Pada pembuatan monoasilgliserol dengan cara gliserolisis, asam-asam lemak pada triglisерida akan lepas dan kemudian terikat pada gliserol dan membentuk monoasilgliserol. Meningkatnya suhu akan menyebabkan molekul-molekul pereaktan mendapat energi dan bergerak lebih aktif sehingga terjadi tumbukan yang menyebabkan reaksi.

Gambar 3 menunjukkan bahwa konversi gliserol pada suhu 200°C cenderung naik seiring

berjalannya waktu reaksi. Waktu optimal reaksi terjadi pada menit ke 300 dengan konversi sebesar 94,159 %. Pada suhu 210°C terjadi penurunan konversi pada waktu 60 dan 180 menit, penurunan konversi yang terjadi tidak terlalu besar. Untuk waktu optimal pada suhu 210°C terjadi pada waktu 120 menit dengan tingkat konversi 96,567 %. Untuk suhu 220°C terjadi kenaikan konversi seiring berjalannya waktu, tetapi pada menit ke 240 terjadi penurunan konversi namun tidak terlalu banyak. Waktu optimal pada suhu 220°C terjadi pada menit ke 270 dengan konversi 99,073 %. Untuk suhu 230°C terjadi penurunan konversi pada menit ke 180 dan 240 namun tidak terlalu besar, sedangkan untuk waktu optimal terjadi pada waktu 270 menit dengan konversi 99,059 %. Untuk suhu 240°C penurunan konversi hanya terjadi pada waktu 240 menit, sedangkan untuk waktu optimal terjadi pada menit ke 270 dengan konversi sebesar 99,041 %. Penurunan konversi bisa terjadi karena tidak stabilnya suhu di pemanas.

Eksperimen selanjutnya dilakukan pada perbandingan ratio mol minyak kelapa dengan gliserol (1:2, 1:3,5 dan 1:4). Berdasarkan hasil analisis menggunakan GC-MS dapat diketahui bahwa kandungan asam lemak pada minyak kelapa telah berkurang bahkan telah habis bereaksi, hal ini menunjukkan bahwa sebagian gliserol dan asam lemak telah bereaksi membentuk mono atau bahkan di-asilgliserol. Untuk itu, dilakukan perhitungan lanjutan berdasarkan hasil analisa dari GC-MS. Konversi yang diperoleh dari setiap variasi waktu dan suhu dapat dilihat pada gambar 4 dengan waktu pengambilan yang bervariasi.



Gambar 4. Hubungan antara konversi gliserol dengan variasi mol rasio

Gambar 4 menunjukkan bahwa konversi gliserol pada tiap perbandingan mol ratio cenderung mengalami penurunan. Berdasarkan grafik tersebut, pada rasio mol 2 : 1 dapat diketahui bahwa konversi tertinggi terbaca pada menit ke 30 dengan nilai konversi mencapai 92,175%, sedangkan pada menit ke 270 angka konversi merosot sampai ke nilai 44,643%. Untuk ratio mol 3,5 : 1, konversi tertinggi tertinggi terletak pada menit ke 30, dimana angka konversi yang terbaca adalah 78,75%, sedangkan konversi turun sampai angka 31,5% pada menit ke 90

diikuti dengan kenaikan lagi sampai 72,467% di menit ke 150. Dan untuk ratio mol 4 : 1, konversi tertinggi jatuh pada menit ke 150 dengan nilai 73,574% dan konversi terendah ada di menit ke 300 dengan nilai 29,2%. Penurunan konversi bisa terjadi karena tidak stabilnya suhu di pemanas.

Berdasarkan hasil tersebut dapat disimpulkan bahwa konversi cenderung menurun seiring dengan bertambahnya ratio mol dari gliserol. Hal yang demikian juga terjadi pada percobaan Tirta, 2015 yang menyebutkan bahwa perolehan DAG cenderung menurun seiring dengan penambahan mol gliserol umpan. Pada pembuatan monoasilgliserol dengan cara gliserolisis trigliserida maka akan terjadi kecenderungan pada trigliserida untuk membentuk monoasilgliserol karena adanya pengaruh basa. Asam-asam lemak pada trigliserida akan lepas dan kemudian terikat pada gliserol dan membentuk monoasilgliserol. Meningkatnya suhu akan menyebabkan molekul-molekul pereaktan mendapat energi dan bergerak lebih aktif sehingga terjadi tumbukan yang menyebabkan reaksi. Dari angka konversi yang diperoleh, tidak murni keseluruhan yang terbentuk adalah monoasilgliserol namun juga terbentuk diasil gliserol dan triasilgliserol.

Selain itu, keterbatasan dalam metode analisis juga menjadi suatu hambatan eksternal dalam penelitian ini. Hal tersebut disebabkan oleh gugus Mono- Di- maupun Tri-asil gliserol merupakan gugus molekul yang kompleks. Data dari senyawa-senyawa tersebut belum tersimpan dalam bank data GC-MS, sehingga terjadi kesulitan pada alat GC-MS dalam membaca struktur molekul dari senyawa produk dalam penelitian ini. Hal tersebut berdampak pada hasil analisis yang tidak terdapat satu pun molekul yang terbaca yang diduga adalah struktur dari mono- di- ataupun tri-asil gliserol. Namun hal tersebut dapat di analisis dari berkurangnya jumlah asam lemak trigliserida yang sudah berubah dan menjadi gugus baru yang diduga adalah struktur dari molekul mono-, di-, bahkan tri-asil gliserol.

KESIMPULAN

1. Reaksi gliserol dan minyak kelapa dengan bantuan katalis NaOH menghasilkan produk yang diinginkan yaitu monoasilgliserol.
2. Kondisi optimum reaksi pembentukan MAG dari gliserol adalah suhu 220°C dengan waktu 270 menit dan rasio gliserol/minyak kelapa 2;1 dengan konversi sebesar 99,037.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Direktorat Penelitian dan Pengabdian kepada Masyarakat Kementerian Riset Teknologi Dan

Pendidikan Tinggi Republik Indonesia yang telah telah membiayai penelitian ini dengan skema Penelitian Hibah Bersaing dengan nomor kontrak 011/HB-LIT/III/2016 dan kepada Silwina Bayonita, Anisa Setianingsih, Iema Binti Chumaidah dan Dheka Esti Rahayu yang telah membantu terlaksananya penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- Anggoro, D.D. dan Budi, F.S., 2008, "Proses Gliserolisis Minyak Kelapa Sawit Menjadi Mono dan Diacyl Gliserol dengan Pelarut N-Butanol Dan Katalis MgO", *Reaktor*, 12(1): 22-28.
- Astuti, E., Supranto, Rochmadi, Prasetya, A., Ström, K. dan Andersson, B., 2014, "Determination Of The Temperature Effect On Glycerol Nitration Processes Using The Hysys Predictions And The Laboratory Experiment", *Indonesian Journal of Chemistry*, 14 (1): 57 – 62.
- Ayoub, M. and Abdullah, A.Z., 2012, "Critical Review on the Current Scenario and Significance of Crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable energy industry", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16: 2671-2686.
- Bonet, J., Costa, J., Sire, R., Reneaume, J.M., Plesu, E. A., Plesu, V., and Bozga G., 2009, "Revalorization of glycerol: Comestible oil from biodiesel synthesis", *Food and Bioproducts Processing*, 87: 171-178.
- Haryanto, Rochmadi dan Budiman, A., 2005, "Kinetika Reaksi Poliesterifikasi Gliserol-Asam Adipat", *Teknosains*, 18(1).
- Hasenhuettl, G.L., and Hartel, R.W., 2008, "Food Emulsifier and Their Applications", 2nd ed, hal. 21, Springer Science+Business Media, LLC, New York.
- Kurosaka, T., Maruyama, H., Naribayashi, I. and Sasaki, Y., 2008, "Production of 1,3 Propanediol by Hydrogenolysis of Glycerol Catalyzed by Pt/WO₃/ZrO₂", *Catalysis Communication*, 9:1360-1363.
- Marris, E.P. dkk., Ketchie, W.C., Murayama, M., and Davis, R.J., 2007, "Glycerol Hydrogenolysis on Carbon Supported PtRu and AuRu Bimetallic Catalysts", *Journal of Catalysis*, 251:281-294.
- Mufrodi, Z., Budiman, A., Rochmadi dan Sutijan, 2014, "Synthesis Acetylation of Glycerol Using Batch Reactor and Continuous Reactive Distillation Column", *Engineering Journal*, 18(2):29-39.
- Pagliaro, Mario., Rossi, Michele., 2008. "The Future of Glycerol: New Uses of a Versatile Raw Material", *RSC Green*

Chemistry Book Series.

- Pardi, 2005, "Optimasi Proses Produksi Gliserol Monooleat dari Gliserol Hasil Samping Pembuatan Biodiesel", USU Digital Library.
- Prakoso, T. dan Sakanti, M.M., 2007, "Pembuatan Monogliserida", *JTKI* 6 (3), 689-698.
- Sailah, I., 2007, "Kajian Awal Proses Polimerisasi Gliserol pada Produksi Poligliserol dari Hasil Samping Industri Biodiesel", LPPM IPB, Bogor.

Optimum Conditions to Produce Emulsifier from Glycerol

Erna Astuti* and Zahrul Mufrodi

Abstract

The esterification of glycerol with oil or fat will produce monoacylglycerol, a compound that used as an emulsifier. Utilization of glycerol as emulsifier is expected to provide for the needs of domestic emulsifier, increasing revenue and reducing waste of glycerol. Monoacylglycerol was conducted in a batch reactor which equipped with regulator, thermometer and cooler. Samples were taken every 30 minutes and analyzed by gas chromatography to obtain the product composition. The variables studied were the reaction temperature, reaction time, mole ratio of glycerol and oil as well as the concentration of the catalyst used. The optimum condition of the glycerolysis is: temperature reaction of 220 °C, mol ratio of 3 and sodium hydroxide concentration of 0.1%.

[Keywords] monoacylglycerol, emulsifiers, optimum conditions

I Introduction

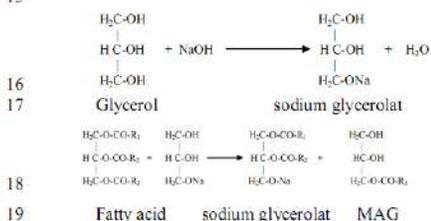
1 Biodiesel is the main product of the biodiesel industry.
2 Glycerol, a byproduct of the biodiesel industry could be
3 more useful as intermediate product to synthesize the
4 other products that have higher values. The nitration of
5 glycerol produce polyglycidyl nitrate (PGN) that can be
6 used as a propellant binder (Highsmith et al, 2002; Astuti
7 et al, 2014). Villamagna and Hall (2008) uses glycerol as
8 one of the components of explosives. Bonet et al (2009)
9 suggest glycerol can be used as medicine, poly ether,
10 food, triacetin, resins, detergents, explosives and others.
11 Various processes for synthesize of glycerol into other
12 products and higher value proposed by Pagliaro and
13 Rossi (2008). Haryanto et al (2005) conducted a
14 polymerization glycerol with adipic acid. The results can
15 be used for aircraft putty, paint, coating, and for filming
16 (Sandler, 1994). Hydrogenolis glycerol to form propylene
17 glycol at low pressure with a catalyst made of nickel,
18 palladium, platinum, copper and copper-kromite (Dasari
19 et al, 2005). Marris et al (2007) conducted a
20 hydrogenolysis of glycerol with carbon supported
21 bimetallic catalyst PtRu and AuRu produce ethylene
22 glycol and propylene glycol. Hydrogenolysis of glycerol
23 with the catalyst Pt / WO₃ / ZrO₂ produce 1,3
24 propanediol (Kurosaka et al, 2008). Esterification of
25 glycerol with acetic acid to produce triacetin useful as
26 bioaditif fuel oil (Melero et al, 2007; Galan et al, 2009;
27 Mufrodi et al, 2014).
28 Emulsifiers are important ingredients in food (baked
29 goods, beverages, ice creams, shortenings, whipped

30 toppings, and margarines), personal care, cosmetic and
31 pharmaceutical products. Their functionality are foam
32 aeration/stabilization, dispersion stabilization, dough
33 strengthening, anti-staling, clouding, crystal inhibition,
34 antisticking. Viscosity modification, controlled fat
35 agglomeration, freeze-thaw stabilization and gloss
36 enhancement (Hasenhuettl and Hartel, 2008). They
37 typically have a lipophilic tail attached to a hydrophilic
38 head group, and are thus surface-active. Emulsifiers are
39 also able to form unique structures on their own or form
40 complexes with other ingredients in the matrix, which will
41 affect the functionality and physical properties of the final
42 product (Fan et al, 2016). Monoacylglycerol (MAG) is one
43 of the most widely used types of food emulsifiers. MAG,
44 which contain two free hydroxyl groups, is lipid molecule
45 with a single fatty acid chain attached to a glycerol
46 backbone. Such molecular structure makes them
47 amphiphilic because the glycerol head group is polar and
48 the fatty acid chain is non polar (Hasenhuettl and Hartel,
49 2008; Fan et al, 2016).
50 The two most prevalent commercial preparations of
51 monoacylglycerol are direct esterification of glycerol with a
52 fatty acid, and glycerolysis of natural or hydrogenated
53 fats and or oils. In the direct esterification process,
54 glycerol is reacted with fatty acids while the indirect
55 esterification of glycerol reacted with oils or fats
56 (Pagliaro and Rossi, 2008). Direct esterification may be
57 catalyzed either by acids or bases. In a typical batch
58 procedure, fatty acid, glycerol and catalyst are stirred at
59 210–230 °C. For glycerolysis, fat, glycerol and alkaline
60 catalyst, such as calcium hydroxides are stirred at high
61

* Department of Chemical Engineering, Universitas Ahmad DahlanJl. Prof Dr. Soepomo Janturan Yogyakarta Indonesia 55164
(Corresponding authors: erna.astuti@che.uad.ac.id)

1 temperature (Hasenhuettl and Hartel, 2008). For
 2 interesterification (glycerolysis), fat, glycerol and alkaline
 3 catalyst, such as calcium hydroxides are stirred at high
 4 temperature. Higher glycerol/fat ratios require higher
 5 reaction temperatures to force the reaction to completion.
 6 Recently, a process has been described in which the partial
 7 glycerol esters are introduced into the initial reaction
 8 mixture to promote homogeneity and increase the rate of
 9 the reaction (Sigfried and Eckhard, 2005). The end point
 10 of the reaction is determined visually. A sample taken from
 11 the reactor is clear. As with direct esterification, the
 12 catalyst is neutralized and excess glycerol is removed.

13 The mechanism of monoacylglycerol formation with
 14 NaOH catalyst is as follows (Anggoro and Budi, 2012):
 15



21 The literature survey showed that coconut oil was
 22 rarely used as raw material for glycerolysis, whereas
 23 coconut oil contains lauric acid 50-70%. Lauric acid is a
 24 type of fatty acid that is most widely used as a raw
 25 material of glycerolysis of fatty acid types. This
 26 paper will study the monoacylglycerol production from
 27 glycerol and coconut oil. The research variables are the
 28 reaction temperature, mol ratio of coconut oil/glycerol
 29 and concentration of catalyst.
 30

31 II Methodology

32 1. Material

33 The reactants used in the experiments are glycerol of
 34 $\geq 99\%$ purity from Sigma-Aldrich, sodium hydroxide
 35 from Merck and coconut oil.
 36

37 2. Experimental Set-up

38 The Experiments were run in three-neck flask
 39 which was put in heater, equipped with stirrer,
 40 thermometer and nitrogen purge. Sodium hydroxide in a
 41 certain amount is dissolved in buthanol. Glycerol in the
 42 amount of 1 mol (73.32 mL) put in a 500 mL three neck
 43 flask equipped with a mercury stirrer, thermometer, and
 44 cooler like Figure 1. Then glycerol is heated at a certain
 45 temperature. Once the temperature in accordance with the

46 desired glycerol then incorporated coconut oil and sodium
 47 hydroxide solution. Then stirrer was run of the certain
 48 rotation speed. The reaction is run for 4 hours and the
 49 samples were taken every 30 minutes. Samples that have
 50 been taken were analyzed using Gas Chromatography
 51 Mass Spectrometry (GCMS) and Gas Chromatography. In
 52 this research, the parameter studies are such as temperature
 53 of 200 °C, 210 °C, 220 °C, 230 °C; ratio of glycerol / oil
 54 1/3, 1/4, 1/5, and 1/6 and sodium hydroxide concentration
 55 of 0.05%, 0.075%, 0.1%, and 0.125% (% by weight of the
 56 oil).
 57

58 III Results and Discussion

59 1. Identification of monoacylglycerol

60 Monoacylglycerol was composed from a fatty acid
 61 and two free hydroxy groups that attached to a glycerol.
 62 Parts of the fatty acid or fatty acyl chains are lipophilic
 63 and can be mixed with fatty material, whereas the
 64 hydroxyl group hydrophilic, which can be mixed with
 65 water. The part of fatty acid can be bounded to one,
 66 two or three hydroxyl groups so it makes
 67 monoacylglycerol, diacylglycerol and triacylglycerol .

68 Analysis of Monoacylglycerol was conducted using
 69 Fourier Transform Infra Red (FTIR). From the analysis
 70 of the expected suitability known functional groups in
 71 the sample obtained from the reaction glicerolysis with
 72 functional groups in monoacylglycerol. Fourier
 73 Transform Infra Red (FTIR) is a method of observing the
 74 interaction of molecules with electromagnetic radiation
 75 is in the wavelength range from 0.75 to 1000 μm or at
 76 wave number 13000-10 cm^{-1} . Based on the distribution
 77 wavelength region, the infrared light is divided into three
 78 regions, namely the area near infrared, mid-infrared
 79 region, and far infrared regions.

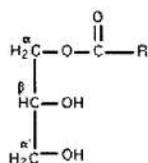
80 The results of the analysis of monoacylglycerol are
 81 as follows:

82 Table 1. analysis results with FTIR (ratio mol 3/1, T= 220
 83 C, $\text{C}_{\text{NaOH}}=1\%$
 84

| Intensity | Reaction time | | | Functional group |
|-----------|---------------|---------|---------|------------------|
| | 1 hour | 2 hours | 3 hours | |
| 14,404 | 3417,71 | 3403,40 | 3354,30 | O-H |
| 39,626 | 1043,25 | 1043,04 | 853,03 | |
| 55,94 | 567,39 | 674,34 | 674,39 | |
| 58,101 | 1111,20 | 1111,13 | 1110,93 | C=O |
| 69,131 | 1644,78 | 992,49 | | |
| 73,915 | 992,39 | 852,69 | 992,67 | |
| 75,611 | 852,01 | 2941,22 | 2885,16 | C-H |

| | | | | |
|---------|---------|---------|---------|-----|
| 77,622 | 2942,32 | 1644,94 | 1416,58 | C-H |
| 77,637 | 923,50 | 923,58 | 923,70 | |
| 79,249 | 1416,94 | 1413,93 | | |
| 80,963 | 2887,33 | 2886,43 | 2939,90 | C-H |
| 85,663 | 1210,66 | 1212,32 | 1211,83 | C=O |
| 113,295 | 2100,00 | 2359,25 | 2107,85 | |

1
2 The results of the analysis shows that the functional
3 groups present in the sample is O-H, C = O, and C-H.
4 Monoacylglycerol wake formula is:

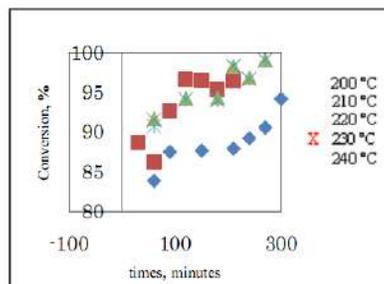


5
6 The table 1 shows that the functional group in the
7 monoacylglycerol are O-H, C = O, and C-H. Figure 2 also
8 proved the functional group in the monoacylglycerol are
9 O-H, C = O, and C-H. It proved that the research that be
10 done really produce monoacylglycerol.

12 2. Optimum conditions of formation of 13 monoacylglycerol

14 One purpose of this paper is to get the optimum
15 condition monoacylglycerol manufacture. Process
16 variables studied were the reaction temperature, reaction
17 time, mole ratio of glycerol and oil as well as the
18 concentration of catalyst used is sodium hydroxide.

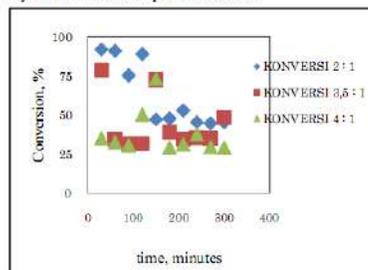
19 The study was conducted with variations in
20 temperature (200-240 ° C), the mole ratio of oil /
21 glycerol (2-1) and the catalyst concentration (of 0.05%
22 and 0.1%). The results from variations in temperature
23 and mole ratio has been presented in a previous paper
24 (Astuti and Mufrodi, 2016) and were made changes in
25 the operating conditions for this paper for the same
26 variable. In a previous paper data were taken at a ratio of
27 oil / glycerol is 1: 2, while this paper uses a ratio of 3/1.
28 Results of analysis for variable temperature presented in
29 Figure 3.A according to analysis by GC-MS can be seen
30 that the content of fatty acids in coconut oil have been
31 reduced even been completely reacted, it shows that
32 most of glycerol and fatty acids have been reacted to
33 form monoacylglycerol. Glycerol conversion were
34 calculated from the GC analysis. Data conversion of
35 glycerol at various reaction temperatures are presented in
36 Figure 3.



37
38
39 Figure 3. The relationship between the glycerol
40 conversion with reaction time

41
42 In production of monoacylglycerol by glycerolysis,
43 there will be a tendency for the triglyceride to form
44 monoacylglycerol due to the influence of a base. The
45 fatty acids in the triglyceride to be separated and then
46 bounded to glycerol and formed monoacylglycerol.
47 Rising temperatures will cause a molecule of reactant get
48 energy and move more actively so that the collision that
49 caused the reaction happened. Figure 3 shows that the
50 optimum reaction temperature is 220 C.

51 The experiment also performed on a comparison of
52 mole ratio of coconut oil with glycerol 2: 1, 3.5: 1
53 using NaOH catalyst of 0.1% by weight of coconut oil.
54 The reaction time used was 5 hours by taking the product
55 every 30 minutes on a periodic basis.



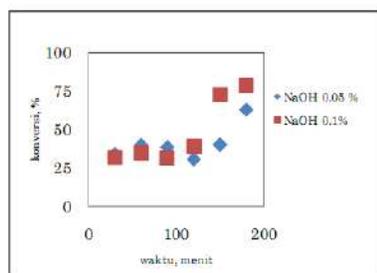
56
57
58 Figure 4 shows that the conversion of glycerol in
59 each comparison mole ratio tends to decrease. Based on
60 the graph, the mole ratio of 2: 1 can be seen that the
61 highest conversion legible at minute 30 with a
62 conversion value reached 92.175%, while the conversion
63 rate 270 minutes to drop by up to a value of 44.643%.
64 For the mole ratio 3.5: 1, the highest conversion is
65 highest at minute 30, where the conversions are legible is
66 78.75%, while the conversion dropped to 31.5% figure in
67 the 90th minute followed by another rise to 72.467% in

1 minute to 150. and for the mole ratio of 4: 1, the highest
 2 conversion falls on the 150th minute with a value of
 3 73.574% and the lowest conversion there in minutes to
 4 300 with a value of 29.2%. Decrease in the conversion
 5 may occur due to the instability of the temperature in the
 6 heater.

7 Based on these results it can be concluded that the
 8 conversion tends to decrease with increasing mole ratio
 9 of glycerol. Prakoso (2009) states that the acquisition of
 10 DAG tends to decrease with the addition of glycerol. In
 11 making monoacylglycerol by way of eating will occur
 12 gliserolisis triglycerides in triglyceride tendency to form
 13 monoacylglycerol due to the influence of a base. There is
 14 a possibility of the formation of diacylglycerol and
 15 triacylglycerol in this reaction, although the amount is
 16 very small. In this study, it is assumed that diacylglycerol
 17 and triacylglycerol are not formed. Monoacylglycerol
 18 formed was calculated from the reduced amount of fatty
 19 acid triglyceride.

20 The use of a catalyst in the reaction function
 21 accelerates the reaction with the reaction mechanism is
 22 different from the reaction without a catalyst. The
 23 catalyst which can be used in the glycerolysis are acids,
 24 bases or enzymes. The reaction with the base catalyst is
 25 usually run faster. This experiment used NaOH as
 26 catalyst in the variation of 0.05%, 0.1% and 0.15%.
 27 The experimental results are shown in Figure 5.

28



29

30

31

32 Figure 5. The relationship between the conversions
 33 of glycerol with various of concentrations
 34 catalyst (NaOH)
 35

36 The catalyst used in the reaction gliserolisis is
 37 lowering the activation energy required by glycerol and
 38 coconut oil to react, so that the reaction occurs more fast.
 39 This is evidenced by the use of NaOH 0.1%, gave the
 40 resulting conversion greater than the conversion of the
 41 reaction by using 0.01% NaOH.

42

43

44

44 V Summary and Conclusions

45

46

47

48

49

50

51

52

53

53 Acknowledgement

54

55

56

57

58

59

60

61

62

62 References

63

64

65

66

67

68

69

70

71

72

73

74

75

76

77

78

79

80

81

82

83

84

85

86

87

88

89

- Astuti, E., Supranto, Rochmadi, Prasetya, A., Ström, K. dan Andersson, B., 2014, Determination Of The Temperature Effect On Glycerol Nitration Processes Using The Hysys Predictions And The Laboratory Experiment, *Indo. J. Chem.*, 14 (1): 57 – 62.
- Bonet, J., Costa, J., Sire, R., Reneaume, J.M., Plesu, E. A., Plesu, V., and Bozga G., 2009, Revalorization of glycerol : Comestible oil from biodisel synthesis, *Food and Bioproducts Processing*, 87: 171-178.
- Dasari, M.A., et al, 2005, Low-pressure Hydrogenolysis of Glycerol to Propylene Glycol, *Applied Catalysis A : General* 281, 225-231.
- Fan C. Wang, Alejandro G. Marangoni, 2016, Advances in the application of food emulsifier a-gel phases: Saturated monoglycerides, polyglycerol fatty acid esters, and their derivatives, *Journal of Colloid and Interface Science* 483 (2016) 394–403.
- Friberg, S.E., and Larsson, K., 1997 *Food Emuls*, 3rd ed., Marcel Dekker, New York, pp. 141–188.
- Galan, M. I., Bonet, J., Sire, R., Reneaume, J. M., and Plesu, A. E., 2009, "From Residual to Use Oil : Revalorization of Glycerine from the Biodisel Synthesis", *Bioresour Tech.* 100:3775-3778.
- Haryanto, Rochmadi and Budiman, A., 2005, *Kinetika Reaksi Poliesterifikasi Gliserol-Asam Adipat*, *Teknisains*, 18(1).
- Hasenhuettl, G.L., and Hartel, R.W., 2008, *Food*

- 1 Emulsifier and Their Applications, 2nd ed, Springer
2 Science+Business Media, LLC, New York, pp. 14-16.
- 3 Kurosaka, T., Maruyama, H., Naribayashi, I. and
4 Sasaki, Y., 2008, Production of 1,3 Propanediol by
5 Hydrogenolysis of Glycerol Catalyzed by
6 Pt/WO₃/ZrO₂, Catalysis Communication,
7 9:1360-1363.
- 8 Marris, E.P. dkk., Ketchie, W.C., Murayama, M. , and
9 Davis, R.J., 2007, Glycerol Hydrogenolysis on
10 Carbon Supported PtRu and AuRu Bimetallic
11 Catalysts, Journal of Catalysis, 251:281-294.
- 12 Melero, J.A., Grieken, R.V., Morales, G. and Paniagua, M.,
13 2007, Acidic Mesoporous Silica for the Acetylation
14 of Glycerol: Synthesis of Bioadditives to Petrol Fuel,
15 *Energy & Fuels*, 21:1782-1791.
- 16 Mufrodi, Z., Budiman, A., Rochmadi dan Sutijan, 2014,
17 Synthesis Acetylation of Glycerol Using Batch
18 Reactor and Continuous Reactive Distillation
19 Column, 18(2):29-39.
- 20 Pagliaro, Mario., Rossi, Michele., 2008. The Future of
21 Glycerol: New Uses of a Versatile Raw
22 Material, RSC Green Chemistry Book Series.
- 23 Prakoso, T. dan Sakanti, M.M., 2009, Pembuatan
24 Monogliserida, JTKI 6 (3), 689-698.
- 25 Sandler, S.R., 1994, *Polymer Syntheses*, 2nd ed,
26 157-187, Academic Press, Inc., California.
- 27 Sigfried, P. and Eckhard, W. (2005). Process for the
28 Transesterification of Fat and/or Oil by Means of
29 Alcoholysis. US Patent 5,933,398 B2.
- 30 Villamagna, F. and Hall, B.D., 2008, Explosive
31 Compositions Containing, US Patent Application
32 20080245450 [date : 9 Oktober 2008].
33
- 34 (Received :X. January. 20XX, Accepted : X. February. 20XX)
35

Rekapitulasi Penggunaan Dana Penelitian

Judul : Pembuatan dan Penyediaan Data Perancangan Pabrik
Emulsifier dari Limbah Industri Biodiesel
Skema Hibah : Penelitian Hibah Bersaing
Peneliti / Pelaksana
Nama Ketua : Dr. ERNA ASTUTI S.T, M.T
Perguruan Tinggi : Universitas Ahmad Dahlan
NIDN : 0511127101
Nama Anggota (1) : Dr. ZHRUL MUFRODI S.T
Tahun Pelaksanaan : Tahun ke 1 dari rencana 2 tahun
Dana Tahun Berjalan : Rp 50.000.000,00
Dana Mulai Diterima Tanggal : 2016-08-16

Rincian Penggunaan

| 1. HONOR OUTPUT KEGIATAN | | | | |
|---|--------|--------|-------------------|---------------|
| Item Honor | Volume | Satuan | Honor/Jam (Rp) | Total (Rp) |
| 1. Honorarium Tim peneliti bulan April-Agustus 2016 | 5.00 | bulan | 1.800.000 | 9.000.000 |
| 2. Honorarium Tim peneliti bulan Agustus-Oktober 2016 | 3.00 | bulan | 2.000.000 | 6.000.000 |
| Sub Total (Rp) | | | | 15.000.000,00 |
| 2. BELANJA BAHAN | | | | |
| Item Bahan | Volume | Satuan | Harga Satuan (Rp) | Total (Rp) |
| 1. Botol sampel | 10.00 | buah | 1.500 | 15.000 |
| 2. Botol sampel | 15.00 | buah | 1.500 | 22.500 |
| 3. Sarung tangan | 2.00 | buah | 5.000 | 10.000 |
| 4. Tabung gas | 1.00 | buah | 300.000 | 300.000 |
| 5. TBK | 3.00 | buah | 3.500 | 10.500 |
| 6. Isi Ulang Gas Nitrogen | 1.00 | buah | 121.000 | 121.000 |
| 7. Botol sampel | 45.00 | buah | 1.500 | 67.500 |
| 8. Tabung gas | 1.00 | buah | 772.000 | 772.000 |
| 9. Isi Ulang Gas Nitrogen | 1.00 | buah | 121.000 | 121.000 |
| 10. Gliserin | 1.00 | Liter | 65.000 | 65.000 |
| 11. Materai | 15.00 | buah | 6.000 | 90.000 |
| 12. Isi Ulang Gas Nitrogen | 1.00 | buah | 121.000 | 121.000 |

| | | | | |
|--------------------------------|------|-------|------------|------------|
| 13. Paket internet | 1.00 | paket | 88.000 | 88.000 |
| 14. TBK | 5.00 | buah | 3.500 | 17.500 |
| 15. Gliserin | 1.00 | Liter | 65.000 | 65.000 |
| 16. Stirrer dan Heating Mantle | 1.00 | paket | 15.125.000 | 15.125.000 |
| 17. Paket internet | 1.00 | paket | 62.000 | 62.000 |
| 18. Map dokumen | 1.00 | buah | 24.400 | 24.400 |
| 19. Copy | 1.00 | paket | 37.000 | 37.000 |
| 20. Konsumsi | 1.00 | paket | 89.000 | 89.000 |
| 21. Copy | 1.00 | paket | 9.000 | 9.000 |
| 22. Paket internet | 1.00 | paket | 50.000 | 50.000 |
| 23. Map dokumen dll | 1.00 | paket | 155.000 | 155.000 |

Sub Total (Rp) 17.437.400,00

3. BELANJA BARANG NON OPERASIONAL LAINNYA

| Item Barang | Volume | Satuan | Harga Satuan (Rp) | Total (Rp) |
|-----------------------------------|--------|--------|-------------------|------------|
| 1. Uji GCMS | 1.00 | sampel | 130.000 | 130.000 |
| 2. Uji GCMS | 3.00 | sampel | 130.000 | 390.000 |
| 3. Uji FTIR | 3.00 | sampel | 30.000 | 90.000 |
| 4. Sewa kamar hotel | 3.00 | hari | 439.000 | 1.317.000 |
| 5. Uji GCMS | 35.00 | sampel | 130.000 | 4.550.000 |
| 6. Pembayaran seminar nasional | 1.00 | kali | 400.000 | 400.000 |
| 7. Uang anggaran perjalanan dinas | 3.00 | hari | 380.000 | 1.140.000 |
| 8. Uang makan | 12.00 | kali | 37.000 | 444.000 |
| 9. Uji GC | 18.00 | sampel | 80.000 | 1.440.000 |
| 10. Analisis sampel | 1.00 | paket | 600.000 | 600.000 |
| 11. Uji GC | 36.00 | sampel | 80.000 | 2.880.000 |

Sub Total (Rp) 13.381.000,00

4. BELANJA PERJALANAN LAINNYA

| Item Perjalanan | Volume | Satuan | Biaya Satuan (Rp) | Total (Rp) |
|-----------------|--------|--------|-------------------|------------|
|-----------------|--------|--------|-------------------|------------|

| | | | | |
|---|------|--------|---|---------------|
| 1. Bensin | 1.00 | volume | 200.000 | 200.000 |
| 2. Bensin | 1.00 | volume | 200.000 | 200.000 |
| 3. Bensin | 1.00 | volume | 200.000 | 200.000 |
| 4. Tiket pesawat Yogyakarta-Banjar Masin pp | 1.00 | kali | 1.094.000 | 1.094.000 |
| 5. Bensin | 1.00 | volume | 200.000 | 200.000 |
| 6. Bensin | 1.00 | volume | 16.000 | 16.000 |
| 7. Bensin | 1.00 | volume | 200.000 | 200.000 |
| 8. Transportasi lokal | 3.00 | hari | 250.000 | 750.000 |
| 9. Bensin | 1.00 | volume | 200.000 | 200.000 |
| 10. Bensin | 1.00 | volume | 200.000 | 200.000 |
| 11. Bensin | 1.00 | volume | 200.000 | 200.000 |
| 12. Transportasi pelaksana peneliti | 4.00 | orang | 200.000 | 800.000 |
| | | | Sub Total (Rp) | 4.260.000,00 |
| | | | Total Pengeluaran Dalam Satu Tahun (Rp) | 50.078.400,00 |

Mengetahui,
Kepala LPP UAD



(Dr. Widodo, M.Si)
NIP/NIK 19600221198709 1 001

Yogyakarta, 9 - 10 - 2016

Ketua



(Dr. ERNA ASTUTI S.T, M.T)
NIP/NIK 60960141