

Sintesis 2-Hidroksi Etil Ester Asam Lemak (2-HEE) dari Minyak Jelantah Sebagai Bioaditif Potensial Untuk Meningkatkan Lubrisitas Diesel Fosil Rendah Sulfur

Yunita A. Firdausa¹, Yulfi Zetra^{1*}, Talitha F. Firdhausya¹, Rizka B. Putri¹, R. Y. P. Burhan¹

¹ Departemen Kimia, Fakultas Sains dan Data Analitik, Insitut Teknologi Sepuluh Nopember, ITS.
Kampus ITS Sukolilo, Surabaya, Indonesia 60111

* alamat email korespondensi: koyulfizetra@gmail.com

Abstract

The development of additives is encouraged by the decrease in lubricity of fossil diesel fuel due to the desulfurization process. The hydroxyethyl fatty acid ester (2-HEE) synthesized in this study is highly promising as a natural additive or bio-additive. The synthesis was carried out using waste cooking oil (WCO) through a transesterification process with ethylene glycol via an intermediate compound in the form of fatty acid methyl ester (FAME). 85.39% yield of FAME was obtained through the reaction between used cooking oil and methanol at a molar ratio of methanol:oil (6:1) using 1% KOH catalyst (w/w oil) at 65°C for 165 minutes in a reflux system. The GC-MS analysis of FAME showed that the WCO primarily consists of palmitic acid and oleic acid. The FAME is then reacted with ethylene glycol (EG) at a molar ratio of 2:3, using a 1.2% heterogeneous CaO catalyst (w/w oil) at temperature 130°C for 6 hours in a vacuum distillation system. The synthesized 2-HEE product contains 31.22% hydroxyethyl ester palmitate and 36.26% hydroxyethyl ester oleate, with a total content 78.31% of 2-HEE. The presence of hydroxyl groups and unsaturated fatty acids in the structural formula of 2-HEE is suspected to have potential for use as a bio-additive to improve the lubricity of fossil diesel fuel.

Keyword: Bio-additive, CaO, FAME, 2-Hidroxyethyl Ester (2-HEE), WCO

Abstrak

Pengembangan zat aditif didorong oleh turunnya daya lubrisitas dari bahan bakar diesel fosil akibat dari proses desulfurisasi. Senyawa hidroksietil ester asam lemak (2-HEE) yang disintesis pada penelitian ini berpotensi tinggi sebagai zat aditif alami atau bioaditif.

Sintesis dilakukan dengan memanfaatkan limbah minyak goreng (jelantah) melalui proses transesterifikasi dengan etilen glikol melalui senyawa intermediet berupa metil ester asam lemak (FAME). Yield FAME sebesar 85,39% dihasilkan melalui reaksi antara minyak jelantah dan metanol dengan rasio molar metanol:minyak (6:1), katalis 1% (b/b minyak), selama 165 menit pada suhu 65°C dalam sistem refluks. Analisis KG-SM dari FAME menunjukkan bahwa minyak jelantah sebagian besar terdiri dari asam palmitat dan asam oleat. FAME selanjutnya direaksikan dengan etilen glikol (EG) dengan rasio molar 2:3, menggunakan katalis heterogen CaO 1,2% (b/bminyak) selama 6 jam pada temperatur 130°C dalam sistem distilasi vakum. Produk hasil sintesis 2-HEE mengandung 31,22% hidroksietil ester palmitat dan 36,26% hidroksietil ester oleat, dengan total kelimpahan senyawa 2-HEE sebesar 78,31%. Adanya gugus hidroksi dan asam lemak tak jenuh pada kerangka struktur senyawa 2-HEE berpotensi untuk digunakan sebagai bioaditif untuk meningkatkan lubrisitas bahan bakar diesel fosil.

Kata Kunci: Bioaditif, CaO, FAME, 2-Hidroksietil ester (2-HEE), Minyak jelantah

I. PENDAHULUAN

Sehubungan dengan ketetapan Pemerintah Indonesia melalui keputusan Direktur Jenderal Minyak dan Gas Bumi Nomor 28.K/10/DJM.T/2016, bahan bakar diesel fosil yang dipasarkan di Indonesia harus melalui proses desulfurisasi untuk mengurangi potensi emisi polutan berupa senyawa SO₂ yang dihasilkan dari pembakaran bahan bakar diesel fosil. Akan tetapi, selain penghilangan senyawa sulfur, proses desulfurisasi pada bahan bakar diesel fosil juga akan meminimalisir kadar senyawa lain yang dapat menunjang sifat pelumasan, seperti senyawa poliaromatik, nitrogen, dan oksigen sehingga hal ini berakibat pada menurunnya daya lumas pada bahan bakar tersebut [1]. Ketiadaan senyawa-senyawa

penunjang daya lumas bahan bakar dalam bahan bakar diesel fosil ini dapat menurunkan kinerja mesin diesel. Daya lumas ini berkaitan dengan kemampuan suatu substansi untuk membentuk lapisan pembatas yang stabil antara padatan yang melakukan kontak. Lapisan pembatas ini terbentuk akibat adanya adsorpsi kimia (kemisorpsi) antara substansi tersebut dengan padatan yang melakukan kontak [2].

Oleh karena itu, telah dikembangkan banyak teknologi untuk meningkatkan kualitas bahan bakar diesel fosil, salah satunya melalui penambahan zat aditif sintetis. Penambahan zat aditif berdampak signifikan terhadap kinerja mesin karena mampu mengurangi potensi keausan dan meningkatkan efisiensi sistem pelumasan. Zat

aditif ini membantu mencegah kontak antara logam dengan logam yang dapat meningkatkan panas, oksidasi, dan berkurangnya kekuatan film. Berkurangnya gesekan antar komponen juga dapat menghemat bahan bakar, menyebabkan suhu pengoperasian yang lebih rendah, dan menghasilkan emisi gas buang yang lebih bersih [3]. Zat aditif juga dapat dijadikan sebagai agen perbaikan pada sifat fisik bahan bakar, termasuk stabilitas termal dan fluiditasnya pada suhu rendah [4].

Zat aditif bahan bakar umumnya dibuat dari minyak bumi, namun penggunaan minyak bumi sebagai peningkat lubrisitas dapat melepaskan berbagai macam logam berat pada lingkungan, seperti partikulat kalsium, magnesium, fosfor, besi, dan seng [5]. Sebaliknya, penggunaan zat aditif berbasis bahan alam, atau bioaditif, adalah salah satu alternatif yang lebih ekonomis dan ramah lingkungan untuk mengatasi permasalahan tersebut. Sruthi et al. (2023), melaporkan bahwa zat aditif berbasis ester asam lemak alami atau bioaditif memiliki efektivitas yang baik untuk menurunkan potensi aus pada mesin diesel. Pada penelitian tersebut, penambahan senyawa 2-hidroksietil ester asam oleat sebanyak 200 ppm ke bahan bakar diesel rendah sulfur berhasil meningkatkan ketebalan film yang terbentuk saat terjadinya gesekan antar logam hingga 37% [6]. Zetra et

al. (2023), juga melaporkan bahwa 2-hidroksietil ester dari minyak kedelai yang ditambahkan sebanyak 1% ke bahan bakar solar rendah sulfur, berhasil meningkatkan aktivitas pelumasannya yang ditunjukkan dengan menurunnya diameter luka aus dari 279 μm menjadi 169 μm [7]. Bioaditif 2-hidroksietil ester asam lemak dapat disintesis dari senyawa berbasis asam lemak yang direaksikan dengan etilen glikol [8], [9].

Pada proses sintesisnya, peranan katalis pada reaksi sintesis 2-HEE dari poliol dan sumber asam lemak perlu dipertimbangkan [10]. CaO merupakan katalis heterogen yang bersifat basa dan telah digunakan dalam sintesis biodiesel melalui reaksi transesterifikasi oleh Colombo et al. (2017) [11]. Sintesis yang dilakukan melalui optimalisasi parameter reaksi, menghasilkan persentase konversi hingga mencapai 100%. Kesharvani et al. (2024), juga telah melakukan hal yang sama, menghasilkan biodiesel dengan yield mencapai 92,26% [12]. CaO juga telah digunakan sebagai katalis reaksi transesterifikasi antara FAME dengan etilen glikol, menghasilkan yield produk sebanyak 94% [9].

Minyak jelantah merupakan salah satu sumber asam lemak yang umum digunakan sebagai bahan baku dalam produksi biodiesel. Minyak jelantah tersedia secara luas dan dapat diperoleh dari industri, restoran, maupun

rumah tangga [13]. Menurut studi oleh The International Council on Clean Transportation (ICCT) pada tahun 2022, Indonesia berpotensi menghasilkan 715 kiloton minyak jelantah setiap tahunnya dan berpotensi untuk memproduksi 651 kiloton biodiesel dari minyak tersebut. Namun demikian, produksi biodiesel dari minyak jelantah di Indonesia saat ini hanya mencapai sekitar 0,7 kiloton per tahun [14]. Oleh karena itu, penggunaan minyak jelantah sebagai bahan baku untuk meningkatkan kualitas bahan bakar berpotensi memberikan keuntungan ekonomi sekaligus mengurangi dampak pencemaran lingkungan.

Berdasarkan uraian di atas, maka perlu dilakukan sintesis hidroksietil ester asam lemak (2-HEE) dari FAME berbahan dasar minyak jelantah dengan etilen glikol menggunakan katalis CaO. Senyawa 2-HEE yang disintesis ini berpotensi untuk dijadikan sebagai bioaditif peningkat lubrisitas bahan bakar diesel fosil. Senyawa intermediat FAME dan produk akhir 2-HEE masing-masing akan dianalisis komposisi dan struktur kimianya dengan Kromatografi Gas – Spektrometer Massa (KG-SM).

II. METODELOGI

2.1. Bahan

Minyak jelantah (didapatkan dari pengepul lokal), etilen glikol (supelco), kalium hidroksida ($\geq 99.0\%$; Merck), metanol

($\geq 99.0\%$; Merck), kalsium oksida, 2-propanol ($\geq 99,5\%$; Sigma-Aldrich), Na_2SO_4 anhidrat (Merck), n-heksana, dietil eter, indikator fenolftalein (PP), air destilasi, indikator universal, plat KLT silica gel F254, dan kertas saring whatman.

2.2. Instrumentasi

Komposisi produk reaksi sintesis diidentifikasi menggunakan instrumen Kromatografi Gas-Spektrometer Massa (KG-SM) Agilent GCMSD5975C dengan tipe kolom kapiler HP-5MS (5% fenilmetilpolisiloksana), ukuran film 60 m x 250 μm x 0,33 μm , dan menggunakan gas pembawa helium (He).

2.3. Prosedur

2.3.1. Pra-perlakuan

Pra perlakuan dilakukan untuk membersihkan minyak jelantah dari sisa-sisa pengotor yang bercampur dengan minyak pada proses penggorengan. Minyak jelantah disaring menggunakan kertas saring untuk membebaskannya dari pengotor berupa padatan dan endapan lalu dicuci dengan air destilasi dengan rasio 1:1 (250 ml) dan dikocok di dalam corong pisah lalu didiamkan hingga terpisah dengan sempurna. Setelah itu, air dipisahkan dari minyak, ditambahkan natrium sulfat anhidrat (Na_2SO_4) sebanyak 10 g untuk menyerap sisa air dalam minyak dan dilanjutkan dengan penyaringan. Pada tahap ini, metode adsorpsi menggunakan karbon

aktif juga dilakukan untuk memaksimalkan proses ini berdasarkan penelitian oleh Khuzaimah et al. (2020) [15], yaitu dengan menambahkan 10 gram karbon aktif dalam 200 ml minyak jelantah lalu diaduk selama 30 menit pada suhu ruang.

2.3.2. Sintesis Metil Ester Asam Lemak (FAME)

Sintesis metil ester asam lemak (FAME) dilakukan berdasarkan metode Zetra et al. (2021) [16] melalui reaksi transesterifikasi. Sintesis dilakukan dengan memanaskan sebanyak 465,71 g minyak jelantah bersih yang telah melalui pra perlakuan pada suhu 65 °C dalam labu leher tiga. Selanjutnya, campuran metanol dengan rasio molar minyak:metanol (1:6) dan potassium hidroksida (KOH) sebanyak 4,11 g (91% b/b minyak) ditambahkan pada minyak. Reaksi ini dipanaskan dan diaduk dengan magnetic stirer dengan kecepatan 500 rpm dengan rentang waktu selama 60, 120, 150, 165, dan 180 menit.

Sesuai dengan metode pemisahan dan pencucian produk campuran sintesis biodiesel oleh Suzihaque et al. (2022) dengan modifikasi [17], campuran produk reaksi transesterifikasi selanjutnya dipindahkan ke dalam corong pisah dan didiamkan selama 24 jam pada temperatur ruang untuk memisahkan antara gliserol (lapisan bawah) dari FAME (lapisan atas). Setelah FAME dipisahkan dari

gliserol, selanjutnya FAME dicuci dengan air destilasi panas sebanyak 5 x 50 ml hingga air cucian ber-pH netral untuk membebaskan katalis dan jejak sabun. FAME yang telah dicuci, selanjutnya ditambahkan sodium sulfat anhidrat (Na_2SO_4) sebanyak 10 gram untuk menyerap air yang masih tersisa, selanjutnya disaring dengan kertas saring Whatman.

2.3.3. Sintesis Hidroksietil Ester Asam Lemak (2-HEE)

Sintesis 2-hidroksietil ester asam lemak pada penelitian ini dilakukan berdasarkan metode sintesis oleh Hussein et al. (2021) [9] dan Zetra et al. (2021) [16]. Sebanyak 169 ml FAME dipanaskan hingga suhu 130°C di dalam labu leher tiga, lalu dicampurkan dengan 42 ml etilen glikol ($\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$) dengan perbandingan molar 2:3 serta ditambahkan katalis potassium oksida (CaO) sebanyak 1,7 gram (1,2% b/b minyak). Campuran tersebut kemudian diaduk dengan kecepatan 500 rpm dan dipertahankan pada suhu 130°C selama 6,5 jam dalam keadaan destilasi vakum. Setelah itu, campuran produk reaksi disaring menggunakan kertas saring Whatman di dalam oven pada suhu 75°C untuk mempertahankan bentuk cair dari produk agar filtrat produk reaksi dapat terpisah dari residu katalis. Monitoring reaksi dan pembentukan produk dilakukan melalui metode kromatografi lapis tipis (KLT)

menggunakan campuran pelarut n-heksana dan dietil eter (3:2) sebagai eluen.

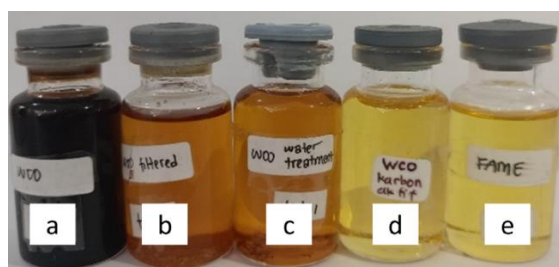
III. HASIL DAN PEMBAHASAN

3.1. Pra-perlakuan

Pada tahap ini dilakukan adalah pencucian minyak jelantah untuk menghilangkan komponen-komponen pengotor yang tidak dibutuhkan dan dapat mengganggu jalannya reaksi. Setelah memisahkan padatan sisa bahan makanan melalui penyaringan, pencucian dengan air dilakukan untuk menghilangkan komponen pengotor lain yang larut dalam air. Selanjutnya digunakan natrium sulfat anhidrat (Na_2SO_4) untuk menyerap air yang masih tersisa pada minyak hasil pencucian. Pada tahap ini, minyak jelantah yang diperoleh dari pengepul, sebagai bahan baku sintesis yang memiliki bilangan asam sebesar 11,8 mgKOH/gram, turun menjadi 3,49 mgKOH/gram. Hal ini menunjukkan bahwa kadar asam dalam minyak jelantah turun dari 5,9% menjadi 1,75%.

Selanjutnya dilakukan adsorpsi terhadap minyak jelantah dari zat pengotor yang masih tersisa menggunakan karbon aktif untuk menurunkan bilangan asamnya. Akan tetapi, pada penelitian ini, bilangan asam tidak turun secara signifikan, hanya turun dari 3,49 mgKOH/gram menjadi 3,28 mgKOH/g. Hal ini menunjukkan bahwa komponen yang

dapat teradsorpsi oleh karbon aktif telah terlarut ke dalam air dari tahap pembersihan sebelumnya sehingga karbon aktif hanya dapat mengadsorpsi sedikit sisa komponen pengotor. Namun, di sisi lain, warna minyak jelantah menjadi lebih jernih setelah perlakuan dengan karbon aktif. Penurunan intensitas warna pada minyak jelantah menandakan bahwa karbon aktif tidak hanya menyerap komponen asam pada minyak, tetapi juga menyerap zat warna pada minyak jelantah seperti dilihat pada Gambar 3.1.



Gambar 3.1. Perubahan warna sampel a.) sebelum perlakuan, b.) setelah disaring, c.) setelah pencucian dengan air, d.) setelah adsorpsi karbon aktif, e.) setelah reaksi transesterifikasi dengan metanol

Konsentrasi asam pada bahan dasar sintesis metil ester asam lemak (FAME) perlu diperhatikan karena hal ini akan menentukan tahap selanjutnya yang akan dilakukan. Komponen asam pada minyak umumnya berasal dari kandungan asam lemak bebas. Konsentrasi asam lemak bebas lebih dari 5% dapat menurunkan persen konversi ester

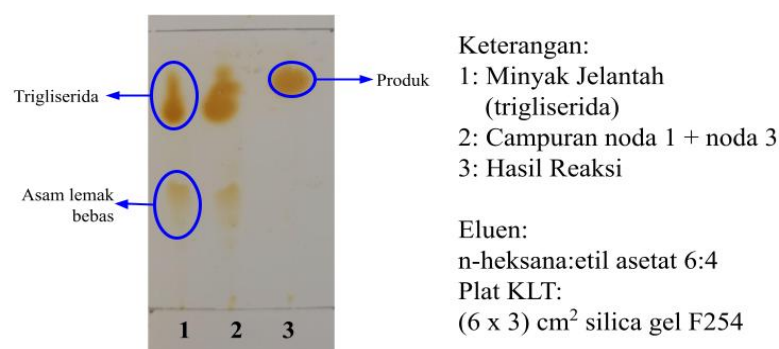
hingga di bawah 90% [17]. Selain itu, menurut Canakci dan Van Gerpen (1999), kadar asam lemak lebih dari 3% dapat menghalangi terjadinya reaksi transesterifikasi terkatalisis basa akibat pembentukan sabun antara asam lemak dan katalis basa [18]. Sehubungan dengan hal tersebut, metode pra-perlakuan minyak jelantah cukup dilakukan hanya dengan pencucian dengan air karena komponen asamnya telah cukup rendah.

3.2. Sintesis Metil Ester Asam Lemak (FAME)

Tahap sintesis yang pertama dilakukan adalah reaksi transesterifikasi minyak jelantah dengan metanol menggunakan katalis KOH. Secara teoritis, untuk memecah satu bagian trigliserida diperlukan tiga bagian metanol untuk menghasilkan tiga bagian FAME. Namun, pada penelitian ini digunakan rasio molar metanol:minyak (6:1) karena rasio molar dari reaktan harus lebih besar daripada rasio teoritis untuk mendorong jalannya reaksi hingga selesai [17]. Di samping itu, katalis juga mempengaruhi pembentukan produk. Katalis basa KOH dipilih dalam penelitian ini karena dapat menurunkan kecenderungan pembentukan sabun. Selain itu, KOH dapat berperan lebih baik dalam menurunkan kelarutan FAME dalam gliserol sehingga dapat meningkatkan yield produk.

Konsentrasi katalis yang digunakan dapat ditentukan dengan mempertimbangkan jumlah minyak sebagai reaktan, serta perbandingan minyak dan metanol, dan juga kebutuhan netralisasi asam lemak berdasarkan bilangan asam [18]. Untuk itu, konsentrasi katalis yang digunakan dalam sintesis FAME adalah sebesar 1% (b/b minyak) karena penggunaan katalis dalam jumlah besar dapat menyebabkan pembentukan sabun sehingga yield FAME yang dihasilkan menurun [19].

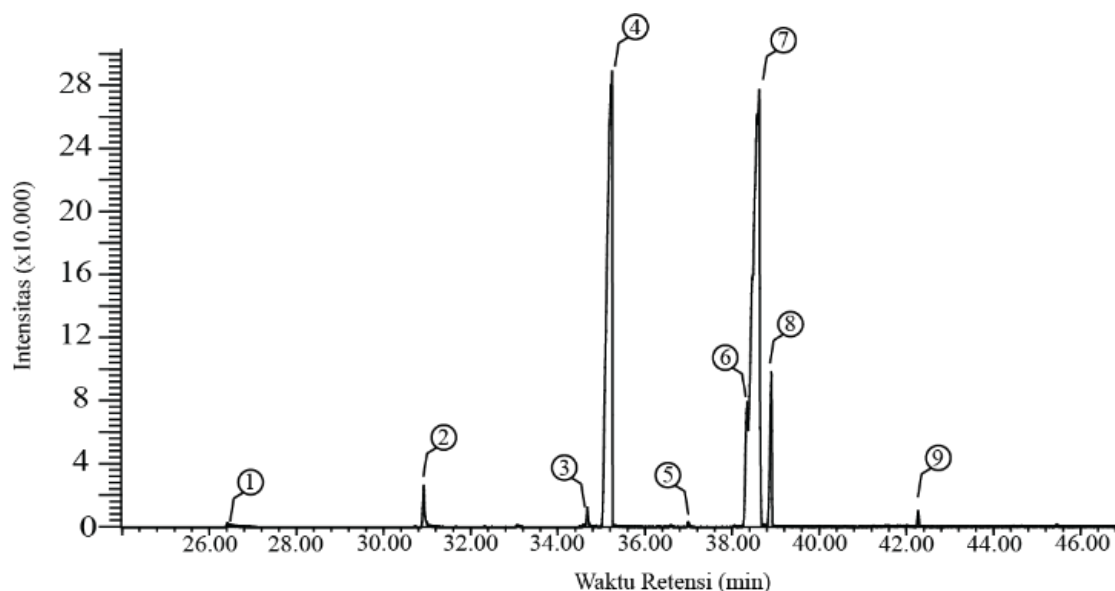
Reaksi transesterifikasi dilakukan pada suhu 65°C untuk mempercepat reaksi sekaligus mencegah penguapan metanol yang dapat menyebabkan turunnya yield FAME [20]. Mulai berjalannya reaksi pada 60 menit hingga 165 menit, bilangan asam pada sampel terus turun dari 1,57 mgKOH/g hingga 0,43 mgKOH/g. Namun saat reaksi dilanjutkan hingga 180 menit, bilangan asam kembali naik menjadi 1,17. Hal ini disebabkan karena reaksi transesterifikasi merupakan reaksi reversibel [21]. Oleh karena itu, reaksi dihentikan setelah 165 menit sehingga didapatkan produk FAME dengan persen yield sebesar 85,39%. Analisa KLT untuk monitoring jalannya reaksi dilihat pada Gambar 3.2.



Gambar 3.2. Analisis KLT pada Sintesis FAME

Selanjutnya dilakukan analisis komposisi produk yang telah terbentuk menggunakan instrumen KG-SM. Hasil analisis menunjukkan kromatogram dengan sembilan puncak seperti dilihat pada Gambar 3.3 Identifikasi senyawa pada setiap puncak kromatogram dilakukan melalui spektroskopi

massa berdasarkan analisis pola fragmentasi pada spektrum massa. Di antara kesembilan puncak tersebut, puncak nomor 7 menunjukkan kelimpahan tertinggi, mencapai 51,359% dari total komposisi FAME. Hasil analisis selengkapnya ditampilkan pada Tabel 3.1.



Gambar 3.3. Kromatogram Metil Ester Asam Lemak (FAME)

Tabel 3.1 Komposisi Metil Ester Asam Lemak (FAME)

No.	Waktu Retensi	Puncak Dasar	Nama Senyawa	Lambang	Mr	Kelimpahan (%)
1	26,421	74	Metil Ester Laurat	C12:0	214	0,093%
2	30,919	74	Metil Ester Miristat	C14:0	242	1,191%
3	34,680	55	Metil Ester Palmitoleat	C16:1	268	0,529%
4	35,243	74	Metil Ester Palmitat	C16:0	270	34,686%
5	36,998	74	Metil Ester Margarat	C17:0	284	0,130%
6	38,340	67	Metil Ester Linoleat	C18:2	294	5,789%
7	38,625	55	Metil Ester Oleat	C18:1	296	51,359%
8	38,904	74	Metil Ester Stearat	C18:0	298	5,431%
9	42,275	74	Metil Ester Arakidat	C20:0	326	0,502%
Metil Ester Asam Lemak (FAME) Total						99,71%

3.3. Sintesis Hidroksietil Ester Asam Lemak (2-HEE)

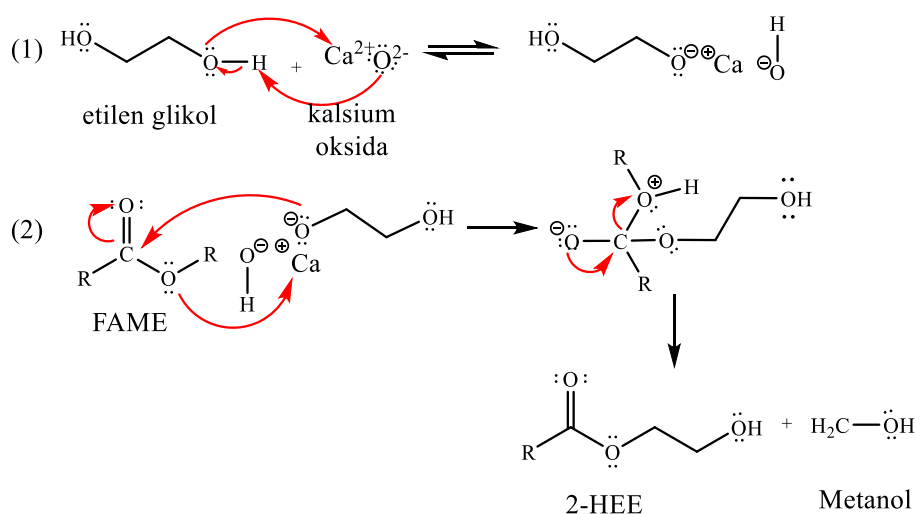
Sintesis 2-HEE dilakukan melalui reaksi transesterifikasi antara metil ester asam lemak dengan etilen glikol menggunakan katalis CaO. Secara teoritis, 2-hidroksietil ester asam lemak terbentuk atas satu bagian metil ester asam lemak (FAME) dan satu bagian etilen glikol (EG). Untuk mengarahkan reaksi menuju pembentukan produk, digunakan rasio molar reaktan FAME:EG sebesar 2:3. Penelitian ini diadopsi dari parameter reaksi optimal Hussein et al. (2021) [9]. Waktu reaksi disesuaikan dengan pembentukan metanol selama reaksi yang ditunjukkan oleh tetesan destilat metanol pada labu penampung. Berdasarkan pengamatan yang dilakukan, tetesan destilat tidak lagi terbentuk setelah enam jam reaksi sehingga reaksi dapat dihentikan.

Pada reaksi ini, dipilih katalis basa heterogen, yaitu CaO. Efek katalitik dari CaO dalam reaksi transesterifikasi berkaitan dengan adanya anion O^{2-} yang ada pada permukaan CaO menginisiasi reaksi terkatalisis basa dengan mengambil proton dari materi organik. Senyawa intermediet akan dibentuk oleh interaksi antara situs basa (anion oksigen) dengan reaktan [22]. Mekanisme reaksi pembentukan 2-HEE dapat dilihat pada Gambar 3.4 yang diadopsi dari Basumatary et al. (2023) [23].

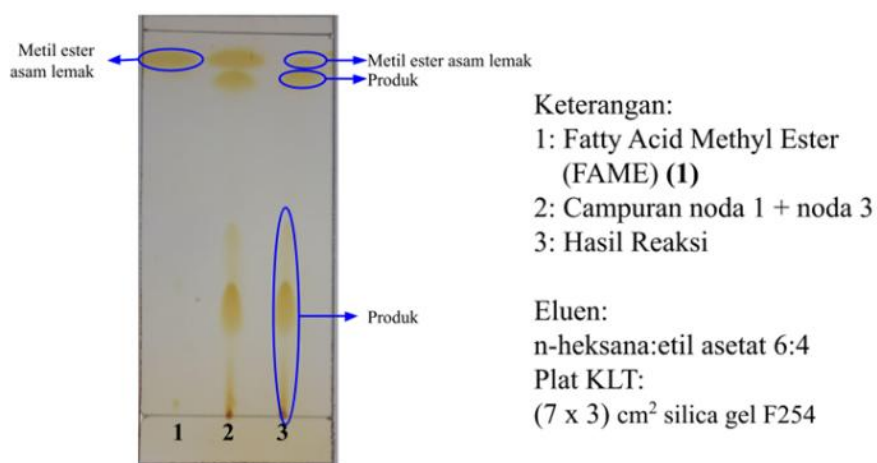
Pendekatan analisis komposisi hasil sintesis 2-hidroksietil ester dapat dilakukan dengan dua metode, yaitu secara kualitatif dengan kromatografi lapis tipis (KLT) dan secara kuantitatif menggunakan instrumen kromatografi gas-spektroskopi massa (KG-SM). Hasil kromatografi lapis tipis (KLT) pada **Error! Reference source not found.** 3.5 m enunjukkan adanya dua noda yang memiliki

nilai R_f (Retention Factor) yang berbeda. Munculnya noda dengan nilai R_f yang berbeda dengan noda starting material ini menunjukkan bahwa reaksi telah menghasilkan produk. Di samping itu, ada satu noda yang memiliki nilai R_f yang sama dengan reaktan. Hal ini menunjukkan bahwa reaktan belum habis ketika reaksi dihentikan.

Menurunnya intensitas noda starting material, dalam hal ini adalah FAME, dan munculnya noda baru pada produk dalam campuran reaksi secara jelas mengindikasikan terjadinya “konsumsi” dari *starting material* yang terjadi selama reaksi diikuti dengan pembentukan produk reaksi [24].



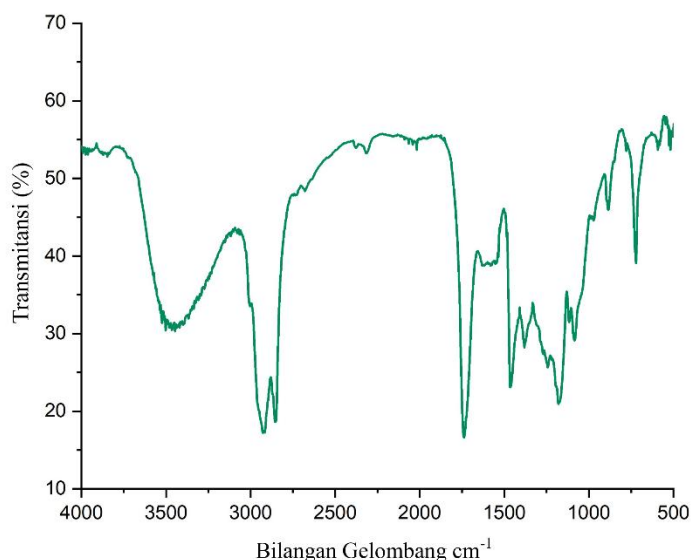
Gambar 3.4. Mekanisme Reaksi Sintesis 2-HEE



Gambar 3.5. Analisis KLT Sintesis 2-HEE

Berdasarkan analisis spektrometer FT-IR yang ditunjukkan pada Gambar 3.6, puncak lebar yang muncul di sekitar 3400 cm^{-1} berkaitan dengan vibrasi regangan O-H [25] dari ujung etilen glikol yang tidak bereaksi dengan FAME. Puncak kecil pada 3003 cm^{-1} mengindikasikan keberadaan vibrasi regangan $=\text{CH sp}^2$, didukung dengan munculnya puncak kecil pada sekitar 1600 cm^{-1} yang berasal dari ikatan rangkap pada asam lemak tak jenuh yang sebagian besar berasal dari komponen asam oleat. Dua puncak tajam pada 2928 dan 2852 cm^{-1}

menunjukkan vibrasi regangan simetris dan asimetris dari ikatan C-H sp^3 , yang didukung oleh adanya vibrasi bengkok C-H pada 1462 cm^{-1} . Keberadaan ikatan C=O (vibrasi regangan) dari gugus ester muncul dengan puncak tajam pada 1737 cm^{-1} . Sisa FAME yang tidak bereaksi, yang ditunjukkan oleh hasil KLT, juga memiliki karakteristik khas yang muncul pada spektrum FT-IR di rentang $1300\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$. Karakteristik senyawa ester juga dapat diobservasi pada puncak-puncak vibrasi -C-O-C- di rentang $1300\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ [26].



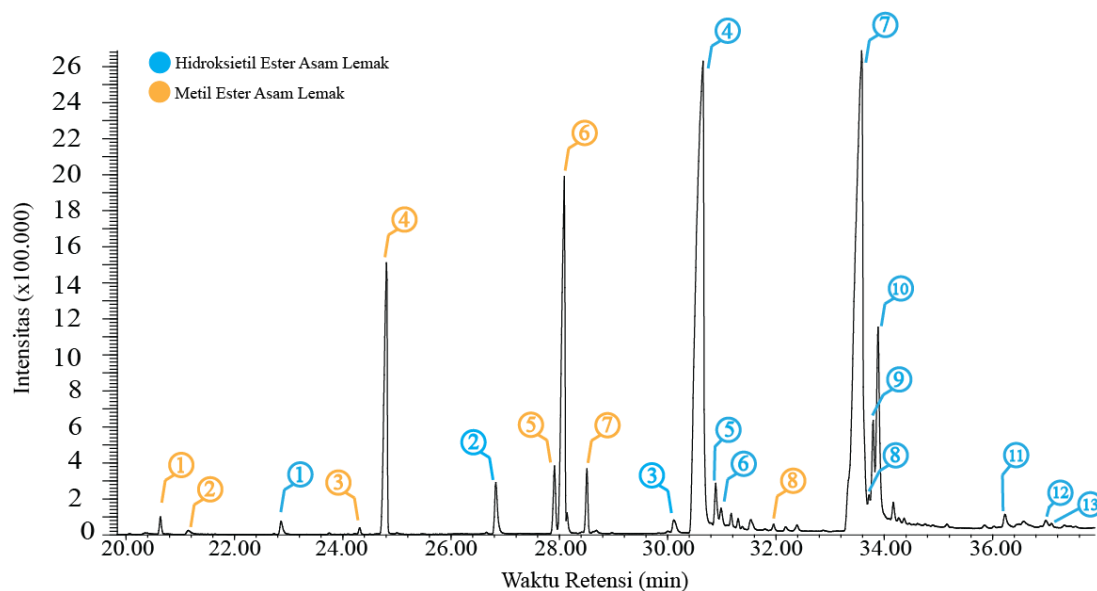
Gambar 3.6. Spektrum FT-IR 2-hidroksietil ester asam lemak

Analisis KG-SM terhadap produk 2-hidroksi etil ester asam lemak (2-HEE) menunjukkan kromatogram dengan 21 puncak senyawa. Sebanyak delapan puncak diantaranya teridentifikasi sebagai metil ester asam lemak (FAME), dan 13 puncak lainnya

teridentifikasi sebagai 2-HEE seperti dilihat pada **Error! Reference source not found.** 3.7. Analisis komposisi selengkapnya ditampilkan pada Tabel 2 yang menunjukkan bahwa terbentuk produk 2-hidroksietil ester asam lemak sebesar 78,31%, sementara sisanya

berupa FAME yang belum bereaksi. Sebagian besar komponen penyusun 2-HEE merupakan

rantai asam lemak tak jenuh dari asam oleat sebesar 36,258%.



Gambar 3.7. Kromatogram Hidroksietil Ester Asam lemak (2-HEE)

Tabel 3.2 Komposisi Hidroksietil Ester Asam Lemak (2-HEE)

No.	Waktu Retensi	Puncak Dasar	Nama	Lambang	Mr	% Ke-limpahan
Metil Ester Asam Lemak (FAME)						
1	20,64	87	Metil Ester Miristat	C14:0 ME	242	0,319%
2	21,15	155	Metil Ester Pentadesiklat	C15:0 ME	256	0,149%
3	24,32	97	Metil Ester Palmitoleat	C16:1 ME	268	0,125%
4	24,81	87	Metil Ester Palmitat	C16:0 ME	270	7,513%
5	27,91	81	Metil Ester Linoleat	C18:2 ME	294	1,392%
6	28,09	83	Metil Ester Oleat	C18:1 ME	296	10,633%
7	28,51	87	Metil Ester Stearat	C18:0 ME	298	1,195%
8	31,96	87	Metil Ester Arahidat	C20:0 ME	326	0,222%
Hidroksietil Monoster Asam Lemak (2-HEE)						
1	22,87	104	Hidroksietil Ester Laurat	C12:0 HEE	244	0,358%
2	26,83	104	Hidroksietil Ester Miristat	C14:0 HEE	272	1,336%
3	30,12	98	Hidroksietil Ester Palmitoleat	C16:1 HEE	298	0,457%
4	30,65	104	Hidroksietil Ester Palmitat	C16:0 HEE	300	31,221%
5	30,89	98	Hidroksietil Ester Palmitat	C16:0 HEE	300	1,224%
6	30,99	239	Hidroksietil Ester Palmitat	C16:0 HEE	300	0,767%
7	33,58	264	Hidroksietil Ester Oleat	C18:1 HEE	326	33,167%
8	33,72	98	Hidroksietil Ester Oleat	C18:1 HEE	326	0,581%
9	33,80	104	Hidroksietil Ester Oleat	C18:1 HEE	326	2,510%
10	33,89	104	Hidroksietil Ester Stearat	C18:0 HEE	328	6,287%

11	36,23	155	Hidroksietil Ester Arakidat	C20:0 HEE	356	0,487%
12	36,49	98	Hidroksietil Ester Arakidat	C20:0 HEE	356	0,348%
13	36,58	98	Hidroksietil Ester Arakidat	C20:0 HEE	356	0,151%
Metil Ester Asam Lemak Total						21,547%
Hidroksietil Ester Asam Lemak Total						78,31%

3.4. Tinjauan Potensi 2-HEE sebagai Bioaditif Peningkat Lubrisitas Diesel Fosil Rendah Sulfur

Sebagian besar komponen penyusun 2-HEE merupakan rantai asam lemak tak jenuh yakni asam oleat sebesar 36,258%. Senyawa ester alami dengan proporsi asam oleat yang tinggi lebih disukai karena memiliki derajat ketidakjenuhan yang memiliki keseimbangan yang baik antara stabilitas oksidasi dan sifat fluiditas pada suhu rendah yang lebih baik [27]. Geller dan Goodrum (2004), telah mengevaluasi peningkatan daya lumas bahan bakar dengan penambahan komponen individual FAME sebanyak 0-1%. Hasilnya menunjukkan adanya korelasi antara ketidakjenuhan senyawa dengan peningkatan daya lumas. Seiring dengan peningkatan kelimpahan asam lemak tak jenuh, maka daya lumas juga meningkat [28]. Hal serupa juga dipaparkan oleh Li et al. (2019) bahwa ikatan rangkap antar karbon memudahkan ester asam lemak untuk membentuk lapisan adsorpsi yang kuat pada permukaan logam sehingga daya lumasnya semakin baik [30]. Di samping itu, Zetra et al. (2023) juga melaporkan bahwa keberadaan gugus hidroksi pada hidroksietil

ester dapat meningkatkan polaritas dan daya kemisorpsi dengan permukaan logam [7].

IV. KESIMPULAN

Senyawa hidroksietil ester asam lemak (2-HEE) dari minyak jelantah dapat disintesis melalui dua tahap reaksi transesterifikasi. Reaksi diawali dengan tahap pra perlakuan minyak jelantah dengan pencucian air yang mampu menurunkan bilangan asam hingga 70,4%. Pada reaksi sintesis tahap pertama, yaitu sintesis FAME, digunakan parameter reaksi rasio molar minyak:metanol 1:6, katalis KOH 1% (b/b minyak), reaksi selama 165 menit dalam sistem refluks pada suhu 65°C menghasilkan persen yield sebesar 82,49%. Pada tahap kedua, yaitu reaksi transesterifikasi antara FAME dengan etilen glikol (EG) membentuk 2-HEE. Parameter reaksinya menggunakan rasio molar FAME:EG (2:3), katalis CaO 1,2% (b/b FAME), reaksi selama 6 jam dalam sistem destilasi vakum pada suhu 130°C. Hasil analisis KG-SM FAME menunjukkan bahwa minyak jelantah sebagian besar terdiri atas asam palmitat dan asam oleat. Hal tersebut

selaras dengan hasil analisis komposisi 2-HEE yang dihasilkan pada reaksi tahap kedua, yang menunjukkan kelimpahan hidroksietil ester palmitat sebesar 33.212% dan hidroksietil ester oleat sebesar 36,258% serta total senyawa 2-HEE dihasilkan sebesar 78,31%. Komposisi utama dari 2-HEE berupa gugus hidroksi dan asam lemak tak jenuh yang berasal dari kontribusi asam oleat. Keberadaan gugus hidroksi dan asam lemak tak jenuh ini berpotensi sebagai bioaditif peningkat lubrisitas dan perbaikan sifat fluiditas pada suhu rendah untuk bahan bakar diesel fosil.

V. UCAPAN TERIMA KASIH

Apresiasi yang tulus dihaturkan kepada rekan-rekan tim penelitian atas kerja sama dan dedikasi yang telah dicurahkan. Penulis juga mengucapkan terima kasih kepada Laboratorium Kimia Bahan Bakar dan Departemen Kimia Fakultas Sains dan Analitika Data (FSAD), Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya atas bantuan sarana dan prasarana yang diberikan selama pelaksanaan penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] V. Silva e Mello, E. R. Do Vale Souza, M. V. De Araújo Oliveira, and S. M. Alves, "Effect of desulfurization of diesel and its blends with biodiesel on
- metallic contact," *Mater. Res.*, vol. 17, pp. 82–88, 2014, doi: 10.1590/1516-1439.222313.
- [2] B. Gawron and W. Dzięgielewski, "Initial Research of the Effect of Fame Containing Petroleum Fuel Blends Storage on Lubricity," *J. Polish CIMAC*, vol. 9, no. 2, pp. 35–43, 2014.
- [3] Z. Liu, J. Li, G. Knothe, B. K. Sharma, and J. Jiang, "Improvement of Diesel Lubricity by Chemically Modified Tung-Oil-Based Fatty Acid Esters as Additives," *Energy & Fuels*, vol. 33, no. 6, pp. 5110–5115, Jun. 2019, doi: 10.1021/acs.energyfuels.9b00854.
- [4] M. I. Sarker, K. Mainali, B. K. Sharma, M. P. Yadav, H. Ngo, and R. D. Ashby, "Synthesized biolubricants from naturally derived oleic acid: Oxidative stability and cold flow performance," *Ind. Crops Prod.*, vol. 204, no. PB, p. 117315, 2023, doi: 10.1016/j.indcrop.2023.117315.
- [5] A. C. Opia, M. F. Bin Abdollah, M. K. A. Hamid, and I. Veza, "A Review on bio-lubricants as an alternative green product: Tribological performance, mechanism, challenges and future opportunities," *Tribol. Online*, vol. 18, no. 2, pp. 18–33, 2023, doi: 10.2474/trol.18.18.
- [6] H. Sruthi, D. Udaya Kumar, P. Hegde,

- and M. G. Manjunatha, "Fatty acid, fatty alcohol and acrylate derivatives as friction depressive additives for ultra-low sulphur diesel," *Mater. Today Proc.*, Mar. 2023, doi: 10.1016/J.MATPR.2023.03.412.
- [7] Y. Zetra, R. A. Basit Hariyanto, R. A. Firmansyah, R. Y. P. Burhan, and Pusparatu, "Lubricity Performance of Ethylene Glycol Ester from Soybean Oil as a Lubricity Enhancer Bio-Additive for Low-Sulfur Diesel Fuel," *Malaysian J. Fundam. Appl. Sci.*, vol. 19, no. 4, pp. 481–493, 2023, doi: 10.11113/mjfas.v19n4.2843.
- [8] N. K. Attia, S. A. El-Mekkawi, O. A. Elardy, and E. A. Abdelkader, "Chemical and rheological assessment of produced biolubricants from different vegetable oils," *Fuel*, vol. 271, p. 117578, Jul. 2020, doi: 10.1016/J.FUEL.2020.117578.
- [9] R. Z. K. Hussein, N. K. Attia, M. K. Fouad, and S. T. ElSheltawy, "Experimental investigation and process simulation of biolubricant production from waste cooking oil," *Biomass and Bioenergy*, vol. 144, p. 105850, Jan. 2021, doi: 10.1016/J.BIOMBIOE.2020.105850.
- [10] N. Şen and Y. Kar, "Pyrolysis of black cumin seed cake in a fixed-bed reactor," *Biomass and Bioenergy*, vol. 35, no. 10, pp. 4297–4304, Oct. 2011, doi: 10.1016/J.BIOMBIOE.2011.07.019.
- [11] K. Colombo, L. Ender, and A. A. C. Barros, "The study of biodiesel production using CaO as a heterogeneous catalytic reaction," *Egypt. J. Pet.*, vol. 26, no. 2, pp. 341–349, 2017, doi: 10.1016/j.ejpe.2016.05.006.
- [12] S. Kesharvani, G. Dwivedi, T. N. Verma, and M. Chhabra, "Optimization, production, and environmental sustainability of clean energy fuel utilizing reused cooking oil employing CaO catalysts," *Sustain. Energy Technol. Assessments*, vol. 63, no. May 2023, p. 103655, 2024, doi: 10.1016/j.seta.2024.103655.
- [13] K. Chalapandian, B. Gurunathan, and N. Rajendran, "Investigation of CaO nanocatalyst synthesized from *Acalypha indica* leaves and its application in biodiesel production using waste cooking oil," *Fuel*, vol. 312, no. December 2021, p. 122958, 2022, doi: 10.1016/j.fuel.2021.122958.
- [14] T. Kristiana, C. Baldino, and S. Searle, "An estimate of current collection and potential collection of used cooking oil from major Asian exporting countries,"

- 2022.
- [15] S. Khuzaimah and N. Eralita, "Utilization of Adsorbent Carbon Coconut Shell for Purification of Used Cooking Oil," *IJCA (Indonesian J. Chem. Anal.*, vol. 3, no. 2, pp. 88–95, 2020, doi: 10.20885/ijca.vol3.iss2.art7.
- [16] Y. Zetra, W. S. Sovia Masfuri, R. Y. Perry Burhan, and R. Arizal Firmansyah, "Synthesis and characterization of diesel lubricity enhancer through transesterification reaction of palm oil with 1,2-ethanediol," *Automot. Exp.*, vol. 4, no. 2, pp. 104–111, 2021, doi: 10.31603/ae.4664.
- [17] M. Canakci and J. Van Gerpen, "Biodiesel production via acid catalysis," *Trans. Am. Soc. Agric. Eng.*, vol. 42, no. 5, pp. 1203–1210, 1999, doi: 10.13031/2013.13285.
- [18] P. Thaiyasuit, K. Pianthong, and I. Worapun, "Acid Esterification-Alkaline transesterification process for methyl ester production from crude rubber Seed Oil," *J. Oleo Sci.*, vol. 61, no. 2, pp. 81–88, 2012, doi: 10.5650/jos.61.81.
- [19] V. Mandari and S. K. Devarai, "Biodiesel Production Using Homogeneous, Heterogeneous, and Enzyme Catalysts via Transesterification and Esterification Reactions: a Critical Review," *Bioenergy Res.*, vol. 15, no. 2, pp. 935–961, 2022, doi: 10.1007/s12155-021-10333-w.
- [20] M. Saad, B. Siyo, and H. Alrakkad, "Preparation and characterization of biodiesel from waste cooking oils using heterogeneous Catalyst(Cat.TS-7) based on natural zeolite," *Heliyon*, vol. 9, no. 6, p. e15836, 2023, doi: 10.1016/j.heliyon.2023.e15836.
- [21] I. Lukić, Ž. Kesić, and D. Skala, "Kinetics of Heterogeneous Biodiesel Synthesis Using Supported ZnO as Catalyst," *Chem. Eng. Technol.*, vol. 37, no. 11, pp. 1879–1884, Nov. 2014, doi: 10.1002/CEAT.201300714.
- [22] D. M. Marinković *et al.*, "Calcium oxide as a promising heterogeneous catalyst for biodiesel production: Current state and perspectives," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 56, pp. 1387–1408, 2016, doi: 10.1016/j.rser.2015.12.007.
- [23] S. F. Basumatary *et al.*, "Advances in CaO-based catalysts for sustainable biodiesel synthesis," *Green Energy Resour.*, vol. 1, no. 3, p. 100032, 2023, doi: 10.1016/j.gerr.2023.100032.
- [24] L. Cai, "Thin layer chromatography," *Curr. Protoc. Essent. Lab. Tech.*, vol.

- 2014, no. February 2014, pp. 6.3.1-6.3.18, 2014, doi: 10.1002/9780470089941.et0603s08.
- [25] W. Zhang *et al.*, “Dynamic borate ester bond reinforced hydroxyethyl cellulose/corn starch crosslinked film for simple recycling and regeneration,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 279, no. P2, p. 135231, 2024, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2024.135231.
- [26] S. Peranginangin, H. B. Sembiring, Y. V. M. Nainggolan, N. S. Sihotang, and H. Wijoyo, “Fatty acid methyl ester (FAME) production from sludge solid waste as K₂O/SiO₂ catalyst,” *Case Stud. Chem. Environ. Eng.*, vol. 10, no. August, p. 100933, 2024, doi: 10.1016/j.cscee.2024.100933.
- [27] C. K. Ho, K. B. McAuley, and B. A. Peppley, “Biolubricants through renewable hydrocarbons: A perspective for new opportunities,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 113, no. June, p. 109261, 2019, doi: 10.1016/j.rser.2019.109261.
- [28] D. P. Geller and J. W. Goodrum, “Effects of specific fatty acid methyl esters on diesel fuel lubricity,” vol. 83, pp. 2351–2356, 2004, doi: 10.1016/j.fuel.2004.06.004.
- [29] F. Li, Z. Liu, Z. Ni, and H. Wang, “Effect of biodiesel components on its lubrication performance,” *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 8, no. 5, pp. 3681–3687, 2019, doi: 10.1016/j.jmrt.2019.06.011.