

**PERANCANGAN PROSES PEMBUATAN EPOKSI
TRIMETILOLPROPANA ESTER DARI MINYAK
NYAMPLUNG (*Calophyllum inophyllum* L.)**

YETI WIDYAWATI



**SEKOLAH PASCASARJANA
INSTITUT PERTANIAN BOGOR
BOGOR
2015**

**PERNYATAAN MENGENAI DISERTASI DAN
SUMBER INFORMASI SERTA PELIMPAHAN HAK CIPTA***

Dengan ini saya menyatakan bahwa disertasi berjudul Perancangan Proses Pembuatan Epoksi Trimetilolpropana Ester dari Minyak Nyamplung (*Calophyllum inophyllum* L.) adalah benar karya saya dengan arahan dari komisi pembimbing dan belum diajukan dalam bentuk apa pun kepada perguruan tinggi mana pun. Sumber informasi yang berasal atau dikutip dari karya yang diterbitkan maupun tidak diterbitkan dari penulis lain telah disebutkan dalam teks dan dicantumkan dalam Daftar Pustaka di bagian akhir disertasi ini.

Dengan ini saya melimpahkan hak cipta dari karya tulis saya kepada Institut Pertanian Bogor.

Bogor, Agustus 2015

Yeti Widyawati
NIM 361100041

RINGKASAN

YETI WIDYAWATI. Perancangan Proses Pembuatan Epoksi Trimetilolpropana Ester dari Minyak Nyamplung (*Calophyllum inophyllum* L.). Dibimbing oleh ANI SURYANI, MUHAMMAD ROMLI dan SUKARDI.

Nyamplung (*Calophyllum inophyllum* L.) merupakan salah satu jenis tanaman hasil hutan bukan kayu di Indonesia yang memiliki potensi sebagai sumber minyak nabati. Pemanfaatan minyak nyamplung tidak berkompetisi dengan kepentingan pangan. Minyak nyamplung telah berhasil diteliti menjadi metil ester. Dalam rangka meningkatkan nilai tambah dan mengembangkan produk hilir, maka minyak nyamplung dimanfaatkan menjadi pelumas dasar sintetik epoksi trimetilolpropana ester. Selama ini pelumas dasar sintetik diproduksi dari minyak mineral dengan penambahan aditif tertentu. Salah satu persoalan yang dihadapi jika menjadikan minyak nyamplung sebagai pelumas dasar sintetik adalah menaikkan ketahanan oksidasinya. Untuk itu aspek-aspek yang diusulkan pada pembuatan pelumas dasar sintetik epoksi trimetilolpropana ester adalah memodifikasi struktur triasilgliserol minyak nyamplung melalui proses transesterifikasi dan epoksidasi. Tujuan penelitian ini adalah (1) Memperoleh pelumas dasar sintetik epoksi trimetilolpropana ester berbasis minyak nyamplung, (2) Memperoleh kondisi proses yang optimum pada reaksi transesterifikasi dan epoksidasi, (3) Mengkaji kelayakan finansial produksi pelumas dasar sintetik epoksi trimetilolpropana ester berbasis minyak nyamplung

Metoda yang digunakan pada penelitian ini adalah optimasi kondisi proses transesterifikasi-epoksidasi menggunakan metode permukaan respon (RSM) dan pemodelan kinetika reaksi transesterifikasi dan epoksidasi menggunakan metode *Runge Kutta* ODE 4.

Dari studi ini diketahui bahwa, metil ester nyamplung dapat digunakan sebagai bahan baku pembuatan pelumas dasar sintetik epoksi trimetilolpropana ester. Kondisi terbaik pembuatan metil ester diperoleh pada suhu 60°C tekanan satu atmosfer selama 120 menit, dengan rasio molar metanol-minyak nyamplung 12 : 1, dan 2% berat katalis kalsium oksida. Pada kondisi tersebut *yield* yang diperoleh sebesar 82,61%. Pada pembuatan pelumas epoksi trimetilolpropana ester, kondisi optimum proses transesterifikasi metil ester berada pada suhu 130°C, waktu reaksi 300 menit, rasio molar metil ester-trimetilolpropana 3,9 : 1 dan 3% berat katalis, diperoleh *yield* sebesar 79,10%. Kondisi optimum proses epoksidasi trimetilolpropana ester berada pada konsentrasi asam asetat 0,95 mol, konsentrasi hidrogen peroksida 2 mol, suhu 90°C dan waktu reaksi selama 4 jam, pada kondisi ini diperoleh persen oksigen oksiran 3,55% dan relatif konversi oksiran sebesar 97,365%. Pada kondisi optimal ini, epoksi trimetilolpropana ester memiliki stabilitas oksidasi lebih baik dibandingkan trimetilolpropana ester. Meskipun nilai dari *pour point* trimetilolpropana ester lebih tinggi daripada epoksi trimetilolpropana ester.

Untuk menghitung kelayakan finansial produksi pelumas dasar sintetik epoksi trimetilolpropana ester, salah satu parameter yang diperlukan adalah data kinetika kimia. Studi pengembangan model kinetika reaksi transesterifikasi dan epoksidasi dengan metode *Runge Kutta* ODE 4, dimodelkan sebagai mekanisme reaksi elementer seri-paralel. Model reaksi transesterifikasi dan epoksidasi berlangsung pada reaksi reversibel. Parameter kinetika yang diperoleh pada reaksi transesterifikasi metil ester dengan trimetilolpropana adalah : konstanta laju reaksi $k = 2,837 \times 10^{-4} \exp(-13,04/RT)$, $SSE = 3,12 \times 10^{-10}$, $RMSE = 5,31 \times 10^{-4}$, dan $R^2 = 0,9999$. Pada reaksi epoksidasi trimetilolpropana ester dengan asam perasetat diperoleh : konstanta laju reaksi $k = 4,831 \times 10^{-15} \exp(-11,00/RT)$, $SSE = 1,0941 \times 10^{-9}$, $RMSE = 2,8580 \times 10^{-3}$, dan $R^2 = 0,9999$. Sehingga biaya investasi pendirian pabrik pelumas dasar sintetik epoksi trimetilolpropana ester sebesar Rp 15.966.509.617 untuk kapasitas produksi 300 ton/tahun, dengan kriteria penilaian kelayakan : $IRR = 34 \%$, $POT = 2,3$ tahun, $Net\ B/C = 1,4$ dan $ROI = 26,94 \%$.

Untuk penelitian selanjutnya, disarankan agar aspek-aspek berikut dieksplorasi, yaitu : (1) Studi tentang pengaruh gugus hidroksil pada sifat pelumasan dan mengembangkan metode sintesis, dimana perlu dipastikan bahwa produk tersebut mengandung jumlah -OH yang tepat tanpa menurunkan titik tuang dan viskositas. (2) Formulasi dengan aditif, yaitu *blending* antara pelumas dasar sintetik epoksi trimetilolpropana ester dan aditif pada perbandingan rasio tertentu, untuk meningkatkan stabilitas oksidasinya. (4) Disain reaktor diusulkan menggunakan *fixed bed* reaktor, karena ketika reaksi berlangsung bahan baku dan reaktan akan melewati isian katalis heterogen, sehingga produk dapat disirkulasikan kembali ke dalam reaktor guna meningkatkan *yield* produk yang diinginkan.

Kata kunci: nyamplung, transesterifikasi, epoksidasi, optimasi, kinetika, epoksi trimetilolpropana ester.

SUMMARY

YETI WIDYAWATI. Process Design of Epoxi Trimethylolpropane Ester From Calophyllum Oil. Supervised by ANI SURYANI, MUHAMMAD ROMLI and SUKARDI

Nyamplung (*Calophyllum inophyllum* L.) is one of the non-wood products of Indonesian forestry which has potential as raw material for plant based oil. Utilization of nyamplung oil does not compete with food security. To increase the added value of the product, nyamplung oil could be developed into synthetic base oil of epoxi trimethylolpropane ester. Currently, synthetic base oil is manufactured from mineral oil with certain additives. The availability of mineral oil is depleted in near future, therefore it is necessary to develop new technology for producing synthetic base oil from nyamplung oil. Nyamplung oil has relatively similar chemical structure with mineral oil in terms of its carbon content. However, increasing the oxidation resilience of the oil is required. Therefore it is proposed that in developing synthetic base lubricants of epoxi trimethylolpropane ester modification in triacylglycerol structure by transesterification process and in-situ epoxidation is required. In modifying the chemical structure of nyamplung oil, appropriate kinetics data is required. Reaction kinetics data is important for developing chemical reactor design. The aims of this research are (1) To obtain of synthetic base lubricant epoxy trimethylolpropane ester (2) Optimizing process condition of transesterification and epoxydation using Response Surface Method, (3) Evaluating financial feasibility of synthetic base lubricant epoxy trimethylolpropane ester production.

Method used in this research were optimalization of in-situ epoxydation process using Response Surface Method (RSM) and transesterification reaction and in-situ epoxydation using Runge Kutta ODE 4 method.

The results of synthesis of methyl ester with methanol of transesterification process at a temperature of 60 ° C atmospheric pressure for 120 minutes, with a molar ratio of methanol-oil nyamplung 12: 1, and 5% by weight of calcium oxide catalyst loading, so the yield obtained methyl ester 82.61%. Synthesis Trimethylolpropane ester through methyl ester with trimetilopropana at 130°C temperature atmospheric pressure for 300 minutes, with a molar ratio of methyl ester-trimethylolpropane 3.9: 1, and 3% weight of the catalyst loading of calcium oxide, obtained yield of trimethylolpropane ester 79%. Synthesis trimethylolpropane ester with peracetic acid at a temperature of 90°C atmospheric pressure for 300 minutes, with a ratio of reagent acetic acid-hydrogen peroxide 0.95: 2, and 2% weight loading of sulfuric acid catalyst, obtained 3.55% percent oxygen oxirane and iodine value of 19.45. Physico-chemical characteristics of lubricant epoxy trimethylolpropane ester show that product could be developed into synthetic base lubricant. Although the pour point value of epoxy trimethylolpropane ester is higher than trimethylolpropane ester, the lubricating characteristics such as kinematic viscosity, viscosity index, and oxidation stability shows better results compared to trimethylolpropane ester lubricants.

The reaction kinetics follow the series-parallel reactions and both of the reaction occurred in reversible. The transesterification reaction between methyl ester and trimethylolpropane ester, result in constant value $k = 2.837 \times 10^{-4} \exp(-$

13.04/RT), standard square error (SSE) = 3.12×10^{-10} , root mean square error (RMSE) 5.31×10^{-4} , and correlation ratio (R^2) = 0.9999. The in-situ epoxidation between trimethylolpropane ester and peracetic acid, result in constant value $k = 4.831 \times 10^{-15} \exp(-11.00/RT)$, standard square error (SSE) = 1.0941×10^{-9} , root mean square error (RMSE) = 2.8580×10^{-3} , and correlation ratio (R^2) = 0.9999.

Analysis of financial feasibility shows that production of epoxy trimethylolpropane ester lubricant require investment of Rp 84,034,261,140 for production capacity of 300 ton/year. Financial feasibility criteria shows that IRR = 34%, POT = 2.4 year, Net B/C = 1.4 and ROI = 26.94 %.

Therefore, for further study, it is proposed to explore the following: (1) evaluating the effect of alcohol polyhydrate reactant to the synthesis of trimethylpropane ester (2) evaluating various heterogenous catalyst on in-situ epoxidation reaction (3) formulation of base oil with additives to increase the oxidation stability (4) Reactor design, proposed by fixed bed reactor because as the reaction proceed the reactant and raw material will pass through heterogoneous catalyst so product could be recirculated back into the reactor to improve the product yield.

Keywodrs: nyamplung, transesterification, in-situ epoxidation, optimization, kinetics, epoxi trimethylolpropane esters

© Hak Cipta Milik IPB, Tahun 2015

Hak Cipta Dilindungi Undang-Undang

Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan atau menyebutkan sumbernya. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik, atau tinjauan suatu masalah; dan pengutipan tersebut tidak merugikan kepentingan IPB

Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apa pun tanpa izin IPB

**PERANCANGAN PROSES PEMBUATAN EPOKSI
TRIMETIOLPROPANA ESTER DARI MINYAK
NYAMPLUNG (*Calophyllum inophyllum* L.)**

YETI WIDYAWATI

Disertasi
sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar
Doktor
pada
Program Studi Teknologi Industri Pertanian

**SEKOLAH PASCASARJANA
INSTITUT PERTANIAN BOGOR
BOGOR
2015**

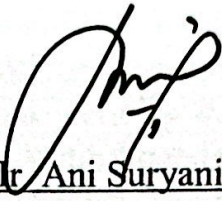
Penguji pada Ujian Tertutup: Dr Ir Sukirno, M.Eng
Dr Ir Ika Amalia Kartika, STP, MT

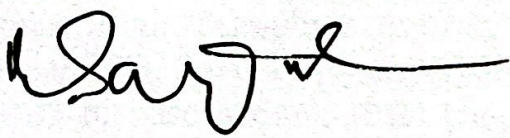
Penguji pada Ujian Terbuka:

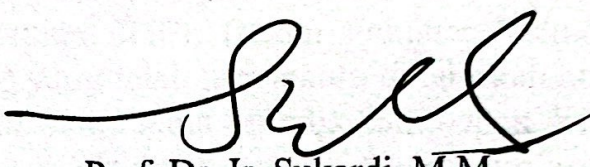
Judul Disertasi : Perancangan Proses Pembuatan Epoksi Trimetilolpropana Ester dari Minyak Nyamplung (*Calophyllum inophyllum* L.)

Nama : Yeti Widyawati
NIM : F361100041

Disetujui oleh
Komisi Pembimbing

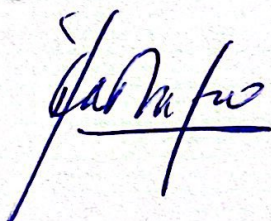

Prof Dr Ir Ani Suryani, DEA
Ketua


Prof Dr Ir Muhammad Romli, M.Sc.St
Anggota



Prof Dr Ir Sukardi, M.M.
Anggota

Diketahui oleh

Ketua Program Studi
Teknologi Industri Pertanian


Prof Dr Ir Machfud, MS.

Dekan Sekolah Pascasarjana


KEMENTERIAN PENDIDIKAN DAN KEBUDAYAAN
INSTITUT PERTANIAN BOGOR
SEKOLAH PASCA SARJANA
Dr. Ir Dahrul Syah, MSc.Agr

Tanggal Ujian Tertutup : 18 Agustus 2015
Tanggal Ujian Terbuka : 26 Agustus 2015

Tanggal Lulus : 31 AUG 2015

PRAKATA

Puji dan syukur penulis panjatkan kepada Allah *subhanahu wa ta'ala* atas segala karunia-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan penyusunan disertasi yang berjudul Perancangan Proses Pembuatan Epoksi Trimetilolpropana Ester dari Minyak Nyamplung (*Calophyllum inophyllum* L.)

Pada kesempatan ini penulis menyampaikan rasa terima kasih kepada yang terhormat Prof Dr Ir Ani Suryani, DEA selaku Ketua Komisi Pembimbing, Prof Dr Ir Muhammad Romli, Msc St, dan Prof Dr Ir Sukardi, MM selaku Anggota Komisi Pembimbing yang senantiasa memberikan bimbingan, arahan dan dorongan kepada penulis, sehingga penulis dapat menyelesaikan penyusunan disertasi ini.

Ucapan terima kasih penulis sampaikan kepada Ketua dan Sekertaris Program Studi Teknologi Industri Pertanian (TIP), Dekan Fakultas Teknologi Pertanian IPB, Sekolah Pascasarjana IPB yang telah membantu dalam kelancaran studi S3 di pascasarjana IPB. Ungkapan yang sama penulis sampaikan kepada DIKTI yang telah memberikan beasiswa kepada penulis untuk menempuh jenjang pendidikan S3 di pascasarjana IPB. Kepada Dekan Fakultas Teknologi Industri dan Ketua Program Studi Teknik Kimia Universitas Jayabaya atas fasilitas yang diberikan. Penulis juga berterima kasih atas semua saran dan masukan dari penguji luar komisi.

Terima kasih juga disampaikan kepada ayah, ibu, suami, anak-anakku, seluruh keluarga, serta teman-teman TIP 2010 atas segala doa dan dukungan yang diberikan kepada penulis selama menempuh program S3.

Semoga karya ilmiah ini bermanfaat.

Bogor, Agustus 2015

Yeti Widyawati

DAFTAR ISI

DAFTAR TABEL	xvi
DAFTAR GAMBAR	xvii
DAFTAR LAMPIRAN	xx
1 PENDAHULUAN	1
Latar Belakang	1
Perumusan Masalah	3
Tujuan Penelitian	4
Manfaat Penelitian	4
Lingkup Penelitian	4
Kebaruan Penelitian	5
2 TINJAUAN PUSTAKA	6
Minyak Nyamplung Sebagai Pelumas	6
Pelumas	10
Minyak Nabati	14
Ester Sintetik	17
Modifikasi Rantai Asam Lemak	19
Optimasi Menggunakan Permukaan Respon (RSM)	24
Kinetika Reaksi	26
Energi Aktivasi	26
Pengembangan Model Kinetika Reaksi	27
Karakteristik Minyak Pelumas Dasar Sintetik	29
Analisis Kelayakan Finansial	31
3 METODE	32
Bahan	32
Alat	32
Prosedur Penelitian	32
Preparasi Katalis Kalsium Karbonat	33
Preparasi Minyak Nyamplung	34
Tahapan Pembuatan Pelumas Epoksi TMP Ester	36
Karakteristik Sifat Fisik Produk	40
Optimasi Proses Menggunakan RSM	41
Model Kinetika Reaksi	43
Analisis Statistik	47
Metode Analisis Kelayakan Finansial	49
5 HASIL DAN PEMBAHASAN	50
Karakteristik Katalis Kalsium Oksida	50
Karakterisasi Minyak Nyamplung	53

Reaksi Transesterifikasi Minyak Nyamplung	54
Karakteristik Metil Ester	60
Reaksi Transesterifikasi Metil Ester	60
Optimasi Proses Transesterifikasi Metil Ester	64
Model Kinetika Reaksi Transesterifikasi Metil Ester	68
Karakteristik Trimetilolpropana Ester	76
Reaksi Epoksidasi Trimetilolpropana Ester	79
Optimasi Proses Epoksidasi Trimetilolpropana Ester	84
Model Kinetika Reaksi Epoksidasi Trimetilolpropana Ester	88
Karakteristik Epoksi Trimetilolpropana Ester	95
Analisis Kelayakan Finansial	100
5 SIMPULAN DAN SARAN	105
Simpulan	105
Saran	106
DAFTAR PUSTAKA	112
LAMPIRAN	119
RIWAYAT HIDUP	179

DAFTAR TABEL

1.	Kondisi lingkungan untuk pertumbuhan nyamplung	7
2.	Luas tegakan nyamplung	8
3.	Karakteristik minyak nyamplung	9
4.	Asam lemak dalam beberapa minyak nabati	10
5.	Karakteristik bahan dasar pelumas (HVI)	11
6.	Klasifikasi minyak dasar menurut API	11
7.	Perbandingan karakteristik beberapa minyak mineral	12
8.	Sifat fisik pelumas sintetik	13
9.	Pelumas sintetik berdasarkan unsur penyusunnya	14
10.	Perbandingan biodegradabilitas beberapa jenis pelumas	15
11.	Kemampuan minyak nabati melindungi permukaan	15
12.	Indeks viskositas dan titik nyala minyak nabati	16
13.	Berbagai triester dan titik lelehnya	17
14.	Ringkasan laporan penelitian terdahulu untuk reaksi epoksidasi	23
15.	Klasifikasi viskositas pelumas industri menurut ISO	29
16.	Faktor independen, kode dan taraf kode pada percobaan proses reaksi epoksidasi trimetilolpropana ester	43
17.	Faktor independen, kode dan taraf kode pada percobaan proses reaksi epoksidasi trimetilolpropana ester	44
18.	Beberapa luas permukaan katalis kalsium oksida	53
19.	Sifat fisik minyak nyamplung	54
20.	Komposisi asam lemak minyak nyamplung dibandingkan dengan minyak nabati lain	55
21.	Hasil karakterisasi sifat fisik metil ester nyamplung	60
22.	Nilai konstanta laju reaksi pada berbagai suhu reaksi	74
23.	Parameter kinetika laju reaksi secara <i>overall</i>	74
24.	Energi aktivasi (E_a) TMP ester dari beberapa minyak nabati	75
25.	Analisa statistik model kinetika pada 110°C	75
26.	Analisa statistik model kinetika pada 110-150°C	75
27.	Perbandingan Sifat fisik pelumas trimetilolpropana ester berbasis minyak nyamplung pada berbagai suhu dengan berbasis minyak nabati lainnya	78
28.	Sifat fisik pelumas trimetilolpropana ester berbasis minyak nyamplung suhu 130°C	79
29.	Perbandingan konstanta laju reaksi (k) dan energi aktivasi (E_a) pada berbagai suhu reaksi	92
30.	Analisa statistik model kinetika reaksi epoksidasi pada berbagai suhu reaksi	93
31.	<i>Capital Investment</i>	102
32.	Rincian <i>Total Production Cost</i> (TPC)	103
33.	<i>Minimum acceptable percent return on investment</i>	104
34.	<i>Acceptable payout time</i> untuk tingkat resiko pabrik	104

DAFTAR GAMBAR

1. Rumus bangun trigliserida	15
2. Rumus bangun diester	18
3. Struktur kimia trigliserida dan poliolester	18
4. Reaksi ozonolisis	20
5. Skema reaksi epoksidasi	22
6. Reaksi antara trigliserida dan metanol	27
7. Reaksi antara minyak nyamplung dan trimetilolpropana	28
8. Reaksi epoksidasi	28
9. Diagram alir penelitian	33
10. Preparasi kalsium karbonat	34
11. Reaksi esterifikasi	35
12. Proses preparasi minyak nyamplung	35
13. Reaksi transesterifikasi minyak nyamplung dengan metanol	36
14. Proses transesterifikasi minyak nyamplung hasil esterifikasi dengan metanol	37
15. Reaksi transesterifikasi metil ester dengan trimetilolpropana	37
16. Proses transesterifikasi metil ester	38
17. Reaksi epoksidasi trimetilolpropana ester dengan asam perasetat	39
18. Diagram alir pembuatan epoksi trimetilolpropana ester	39
19. Skema tahapan reaksi transesterifikasi metil ester	44
20. Skema tahapan reaksi <i>in-situ</i> epoksidasi TMP ester	46
21. Algoritma untuk mendapatkan pemodelan penentuan konstanta laju reaksi (k) pada berbagai suhu (T)	48
22. Pola XRD kalsium oksida	50
23. FTIR katalis kalsium oksida	51
24. SEM permukaan katalis kalsium oksida	52
25. Komponen unsur kalsium oksida	52
26. Karakteristik minyak nyamplung sebelum dan sesudah <i>degumming</i>	54
27. Pengaruh rasio molar metanol-minyak terhadap <i>yield</i>	57
28. Pengaruh suhu reaksi terhadap <i>yield</i>	58
29. Pembentukan gugus metoksida	59
30. Pengaruh konsentrasi katalis terhadap <i>yield</i> metil ester	59
31. Pengaruh katalis terhadap jumlah sabun	62
32. Pengaruh suhu terhadap komposisi produk	63
33. Pengaruh rasio molar terhadap komposisi	64
34. Plot kontur (a) dan plot permukaan (b) pengaruh waktu dan suhu terhadap <i>yield</i>	64
35. Plot kontur (a) dan plot permukaan (b) pengaruh waktu reaksi dan rasio molar terhadap <i>yield</i>	65
36. Plot kontur (a) dan plot permukaan (b) pengaruh suhu dan rasio mol terhadap <i>yield</i>	65
37. Plot kontur (a) dan plot permukaan (b) pengaruh suhu dan katalis terhadap <i>yield</i>	66
38. Plot kontur (a) dan plot permukaan (b) pengaruh waktu dan katalis terhadap <i>yield</i>	67

39. Plot kontur (a) dan plot permukaan (b) pengaruh rasio molar dan katalis terhadap <i>yield</i>	67
40. Profil konsentrasi kesetimbangan transesterifikasi metil ester pada suhu 110°C ([A] = FAME, [B] = TMP, [C] = Monoester, [D] = Metanol, [E] = Diester, dan [F] = TMP ester)	69
41. Profil konsentrasi kesetimbangan transesterifikasi metil ester pada suhu 120°C ([A] = FAME, [B] = TMP, [C] = Monoester, [D] = Metanol, [E] = Diester, dan [F] = TMP ester)	70
42. Profil konsentrasi kesetimbangan transesterifikasi metil ester pada suhu pada 130°C ([A] = FAME, [B] = TMP, [C] = Monoester, [D] = Metanol, [E] = Diester, dan [F] = TMP ester)	71
43. Profil konsentrasi kesetimbangan transesterifikasi metil ester pada suhu 140°C ([A] = FAME, [B] = TMP, [C] = Monoester, [D] = Metanol, [E] = Diester, dan [F] = TMP ester)	72
44. Profil konsentrasi kesetimbangan transesterifikasi metil ester pada suhu 150°C ([A] = FAME, [B] = TMP, [C] = Monoester, [D] = Metanol, [E] = Diester, dan [F] = TMP ester)	73
45. Hubungan antara $\ln k$ dan $1/T$ pada berbagai suhu	74
46. Pengaruh suhu dan waktu reaksi terhadap konversi TMP	76
47. Pengaruh asam asetat terhadap nilai iodin dan persen oksigen oksiran	79
48. Pengaruh hidrogen peroksida terhadap nilai iodin dan persen oksigen oksiran	80
49. Pengaruh suhu terhadap nilai iodin dan persen oksigen oksiran	81
50. Pengaruh waktu terhadap nilai iodin dan persen oksigen oksiran	82
51. Pengaruh konsentrasi katalis terhadap nilai iodin dan persen oksigen oksiran	83
52. Plot kontur (a) dan plot permukaan (b) pengaruh rasio molar asam asetat dan hidrogen peroksida terhadap relatif konversi oksiran	84
53. Plot kontur (a) dan plot permukaan (b) pengaruh suhu dan waktu terhadap relatif konversi oksiran	84
54. Plot kontur (a) dan plot permukaan (b) pengaruh rasio molar asam asetat dan suhu terhadap relatif konversi oksiran	85
55. Plot kontur (a) dan plot permukaan (b) pengaruh rasio molar asam asetat dan waktu terhadap relatif konversi oksiran	85
56. Plot kontur (a) dan plot permukaan (b) pengaruh rasio hidrogen peroksida dan suhu terhadap relatif konversi oksiran	86
57. Plot kontur (a) dan plot permukaan (b) pengaruh rasio molar hidrogen peroksida dan waktu terhadap relatif konversi oksiran	86
58. Profil konsentrasi kesetimbangan epoksidasi TMP ester pada suhu 60°C ([A] = asam asetat, [B] = hidrogen peroksida, [C] = asam perasetat, [D] = air, [E] = TMP ester, [F] = epoksi TMP ester, [G],[H], [I],[J], dan [K] = produk samping)	88
59. Profil konsentrasi kesetimbangan epoksidasi TMP ester pada suhu 70°C ([A] = asam asetat, [B] = hidrogen peroksida, [C] = asam perasetat, [D] = air, [E] = TMP ester, [F] = epoksi TMP ester, [G],[H], [I],[J], dan [K] = produk samping)	89

60. Profil konsentrasi kesetimbangan epoksidasi TMP ester pada suhu 80°C ([A] = asam asetat, [B] = hidrogen peroksida, [C] = asam perasetat, [D] = air, [E] = TMP ester, [F] = epoksi TMP ester, [G],[H], [I],[J],dan [K] = produk samping)	90
61. Profil konsentrasi kesetimbangan epoksidasi TMP ester pada suhu 90°C ([A] = asam asetat, [B] = hidrogen peroksida, [C] = asam perasetat, [D] = air, [E] = TMP ester, [F] = epoksi TMP ester, [G],[H], [I],[J],dan [K] = produk samping)	91
62. Hubungan antara $\ln(k)$ dan $1/T$	93
63. Suhu versus waktu terhadap bilangan oksiran epoksi TMP ester	94
64. Suhu versus waktu terhadap persen konversi relatif epoksi TMP ester	95
65. Viskositas kinematik dan viskositas indeks pada epoksi TMP Ester, TMP Ester, Minyak Mineral, dan Berbagai Jenis Minyak Nabati.	96
66. Perbandingan jenis pelumas terhadap nilai RBOT	98
67. Perubahan viskositas kinematik	99
68. Radikal bebas menyerang ester tidak jenuh (Asadauskas <i>et al.</i> 2007).	99
69. FTIR epoksi TMP ester	100
70. Uji kenormalan residual	134
71. Uji kenormalan residual	140
72. Kromatogram ME 50 ppm	141
73. Kromatogram ME 100 ppm	141
74. Kromatogram ME 150 ppm	142
75. Kromatogram ME 200 ppm	142
76. Kromatogram ME 250 ppm	143
77. Kromatogram ME 300 ppm	143
78. Kurva Kalibrasi Metil oleat	144
79. Grafik BEP	171

DAFTAR LAMPIRAN

1. Prosedur analisis katalis kalsium oksida	114
2. Prosedur analisis bahan baku dan produk	117
3. Hasil analisis kalsium oksida	124
4. Hasil GC minyak nyamplung	126
5. Contoh perhitungan	127
6. Rancangan percobaan optimasi proses epoksidasi	128
7. Data ordo satu optimasi proses transesterifikasi metil ester terhadap <i>yield</i>	129
8. Koefisien regresi model ordo satu untuk <i>yield</i>	129
9. Analisis varian model ordo satu untuk <i>yield</i>	130
10. Data ordo dua optimasi proses transesterifikasi terhadap <i>yield</i>	131
11. Koefisien regresi model ordo dua untuk <i>yield</i>	132
12. Analisis varian model ordo dua untuk relatif <i>yield</i>	132
13. Data ordo satu optimasi proses epoksidasi TMP ester terhadap relatif konversi oksiran	135
14. Koefisien regresi model ordo satu untuk relatif konversi oksiran	135
15. Analisis varian model ordo satu untuk relatif konversi oksiran	136
16. Data ordo dua optimasi proses <i>in-situ</i> epoksidasi TMP ester terhadap relatif konversi oksiran	137
17. Koefisien regresi model ordo dua untuk relatif konversi oksiran	138
18. Analisis varian model ordo dua untuk relatif konversi oksiran	138
19. Perhitungan data kinetika TMP ester	140
20. Hasil perhitungan parameter kinetika pada suhu 110°C	148
21. Hasil perhitungan parameter kinetika pada suhu 120°C	149
22. Hasil perhitungan parameter kinetika pada suhu 130°C	150
23. Hasil perhitungan parameter kinetika pada suhu 140°C	151
24. Hasil perhitungan parameter kinetika pada suhu 150°C	152
25. Perhitungan Relatif konversi oksiran	153
26. Contoh perhitungan reaktor dari nilai k	155
27. Flowsheet pembuatan epoksi TMP ester	157
28. Perhitungan analisis finansial produksi epoksi TMP ester	158

1 PENDAHULUAN

Latar Belakang

Minyak pelumas yang dibutuhkan saat ini semakin meningkat seiring dengan kebutuhan minyak pelumas yang digunakan untuk perawatan alat transportasi maupun mesin-mesin industri. Konsumsi pelumas terdiri atas 53% pelumas otomotif, 32% pelumas industri, 5% *marine oil*, dan 10% minyak proses (Nagendramma *et al.* 2012). Pelumas sektor industri terbagi atas 37% oli hidrolik, 7% oli *gear*, 16% cairan logam, dan 9% gemuk (Mang dan Ling 2007). Selama ini bahan baku pembuatan pelumas dasar adalah dari minyak mineral, padahal ketersediaan minyak mineral semakin menipis. Cadangan minyak pada tahun 2010 sebesar 4,23 turun menjadi 4,04 milyar barel pada tahun 2011 (Ditjen Migas 2012). Oleh karena itu, perlu dikembangkan teknologi untuk mencari pengganti berupa sumber daya alam yang dapat diperbarui. Salah satu sumber yang dikembangkan berasal dari tumbuh tumbuhan (minyak nabati). Minyak nabati menjadi alternatif karena sifatnya yang lebih mudah diuraikan oleh alam. Sifat lainnya adalah tidak beracun dan sumbernya yang melimpah karena dapat diperbaharui. Hal ini juga mendukung upaya pelestarian lingkungan, mendorong berkembangnya sektor pertanian, dan mengurangi kerusakan di bumi. Minyak nabati yang telah digunakan untuk membuat minyak pelumas adalah minyak biji bunga matahari, jarak castor, sawit, *rapeseed*, dan kacang kedelai (Lathi dan Mattiason 2007 ; Barriga 2006).

Minyak nabati mempunyai struktur kimia yang hampir sama dengan minyak mineral dalam hal kandungan karbonnya, sehingga dapat dijadikan sebagai minyak pelumas. Minyak nyamplung merupakan salah satu minyak nabati yang saat ini telah berhasil diproduksi menjadi metil ester, namun pengembangan dan pemanfaatan minyak nyamplung sebagai pelumas sampai saat ini belum dieksploitasi. Minyak nyamplung sebagai minyak nabati daerah tropis, memiliki kandungan asam oleat sebesar 40-50% (Debaut *et al.* 2005). Adanya kandungan karbon ikatan rangkap atau *unsaturated* berpengaruh pada titik tuang. Minyak nabati yang mengandung banyak *unsaturated* titik tuangnya makin rendah. Keberadaan *unsaturated* menyebabkan ketidakteraturan struktur kristal. *Unsaturated* mempengaruhi fluiditas dan ketahanan oksidasi secara berlawanan. Dengan demikian minyak nyamplung dianggap tidak memenuhi spesifikasi pelumas, karena memiliki ketahanan oksidasi yang rendah. Disamping kelemahannya tersebut, jika dilihat dari sudut pandang lain, minyak nyamplung dapat dimanfaatkan keunggulannya secara maksimum karena minyak nyamplung (48% asam lemak tidak jenuh) memiliki titik tuang yang rendah. Pemanfaatan minyak nyamplung untuk dijadikan sebagai minyak pelumas dasar sintetik merupakan salah satu alternatif yang perlu dicoba.

Persoalan yang dihadapi jika menjadikan minyak nabati sebagai pelumas adalah menaikkan ketahanan oksidasinya. Minyak nabati yang diperoleh dari berbagai sumber mempunyai sifat fisik dan kimia yang berbeda satu sama lainnya. Hal ini dikarenakan perbedaan jumlah dan jenis ester penyusunnya. Ester alam bersifat *biodegradable* dan memiliki sifat *antiwear* (Bhuyan *et al.* 2006). Minyak nabati pada umumnya memiliki sebagian besar sifat pelumasan seperti kontak

pelumasan yang baik, indeks viskositas tinggi, dan volatilitas rendah (Erhan dan Perez 2002).

Degradasi pelumas melalui mekanisme oksidatif merupakan masalah serius, sebab oksidasi dapat menyebabkan kehilangan kinerja secara signifikan, seperti korosi akibat pembentukan asam organik, pembentukan polimer-polimer yang menghasilkan lumpur (*sludge*), perubahan viskositas, serta kehilangan resistivitas listrik (Mortier dan Orszulik 1997). Pembentukan lumpur merupakan salah satu kelemahan yang perlu dipertimbangkan. Ketika lumpur terbentuk pada sistem pelumas turbin, lumpur akan terdeposit pada permukaan logam putih dari bantalan (*bearing*) turbin, sehingga suhu *bearing* meningkat. Jika lumpur juga terakumulasi pada bagian bawah tangki minyak, hal ini akan menyumbat aliran pelumas di dalam mesin. Dengan demikian, peningkatan stabilitas oksidasi sangat penting dilakukan sebagai syarat pelumas yang baik.

Oksidasi merupakan reaksi tunggal untuk zat minyak yang menyebabkan peningkatan keasaman, korosi, viskositas, dan volatilitas, khususnya ketika digunakan sebagai pelumas. Kemudahan teroksidasi minyak nabati tergantung pada komposisi asam lemak dalam minyak nabati tersebut. Keberadaan ikatan ganda tak jenuh dalam molekul triasilgliserol, yakni C=C dari asam oleat, linoleat, dan linolenat, sebagian berfungsi sebagai sisi aktif untuk berbagai reaksi oksidasi serta berpengaruh terhadap stabilitas oksidasi (Adhavaryu *et al.* 2005). Menurut Machalev (2006), minyak yang mengandung asam lemak jenuh dalam jumlah besar biasanya memiliki stabilitas oksidatif yang lebih baik dibandingkan dengan minyak yang sebagian besar mengandung asam lemak tak jenuh ganda (*polyunsaturated*). Untuk meningkatkan stabilitas oksidasi minyak nabati sebagai bahan baku pelumas, dilakukan berbagai pendekatan modifikasi struktur triasilgliserol. melalui modifikasi kimiawi transesterifikasi dan *in-situ* epoksidasi minyak nyamplung. Minyak nabati yang dimodifikasi secara kimiawi melalui transesterifikasi dapat menghasilkan ester-ester polioliol dengan stabilitas tinggi. Secara khusus, gliserol telah diganti dengan alkohol polihidrat yang memiliki struktur seperti neopentil, trimetilolpropana, dan pentaeritritol tanpa beta karbon. Sementara itu, poliolester dilaporkan memiliki kinerja pelumas dan stabilitas termal yang sangat baik. Poliolester dapat diproduksi melalui transesterifikasi asam lemak maupun ester asam lemak dengan polioliol (Yunus *et al.* 2002).

Pada pengembangan lainnya, Adhavaryu dan Erhan (2002) melakukan kajian untuk mengkonversi rantai C=C pada minyak kedelai menjadi cincin oksiran melalui reaksi epoksidasi. Adhavaryu dan Erhan (2002) melaporkan bahwa minyak kedelai terepoksidasi memiliki potensi sebagai pelumas untuk aplikasi pada suhu tinggi. Epoksidasi merupakan salah satu reaksi yang terjadi pada ikatan ganda dalam senyawa lemak tak jenuh. Proses epoksidasi menggunakan hidrogen peroksida dengan asam asetat atau asam format sebagai karrier peroksigen serta sejumlah katalis. Baumann *et al.* (1988) melaporkan bahwa metode terbaik untuk epoksidasi ester asam lemak tak jenuh adalah menggunakan asam perasetat. Transformasi gugus alkena dalam minyak nabati menjadi gugus fungsional yang stabil dapat meningkatkan stabilitas oksidasi dengan mengurangi uniformitas struktur minyak melalui penempelan pada sisi alkil dari rantai karbon.

Sejauh ini, sebagian besar laporan mengenai epoksidasi, fokus terhadap minyak nabati (Adhavaryu dan Erhan 2002). Namun studi mengenai penggunaan epoksidasi untuk mengeliminasi masalah oksidasi trimetilolpropana ester, belum

banyak dikaji. Mayoritas perusahaan pembuat pelumas menggunakan bahan-bahan aditif untuk meningkatkan stabilitas oksidasi. Dalam studi ini, akan diteliti mengenai epoksidasi untuk meningkatkan stabilitas oksidasi trimetilolpropana ester. Hal ini diperoleh melalui reaksi epoksidasi menggunakan asam perasetat. Asam lemak beserta gugus esternya, yang memiliki ikatan ganda, menunjukkan resistensi yang lebih tinggi terhadap stabilitas oksidasi. Ikatan ganda yang terdapat pada minyak nabati dapat menyebabkan perubahan struktur kimia dalam rangka meningkatkan salah satu karakteristik tersebut. Wan Lee *et al.* (2008) melaporkan bahwa minyak kedelai yang diepoksidasi akan meningkat derajat pelumasannya ketika digunakan sebagai pelumas berbasis fluida. Hal ini disebabkan oleh kemampuan pelumasan yang baik serta stabilitas oksidasi yang tinggi dibandingkan dengan minyak nabati murni. Maka, trimetilolpropana ester yang terepoksidasi diharapkan akan memiliki stabilitas oksidasi yang tinggi dibandingkan dengan trimetilolpropana ester.

Dalam memproduksi pelumas dasar sintetik epoksi trimetilolpropana ester juga dipengaruhi oleh beberapa faktor seperti karakteristik bahan baku dan kondisi proses transesterifikasi - epoksidasi. Oleh karena itu, optimasi terhadap faktor-faktor tersebut perlu dilakukan. Pada penelitian ini digunakan *Response Surface Method* (RSM) untuk optimasi faktor-faktor tersebut. Selain optimasi dengan *Response Surface Method* (RSM) juga dilakukan pengembangan model kinetika reaksi transesterifikasi dan epoksidasi dengan metode *Runge Kutta* ODE 4. Model optimasi dengan metode *Response Surface Method* (RSM) digunakan dalam rangka mendapatkan kondisi optimum proses transesterifikasi-epoksidasi, sedangkan model kinetika reaksi transesterifikasi-epoksidasi digunakan untuk mendapatkan parameter kinetika, untuk disain reaktor

Perumusan Masalah

Kualitas dari produk pelumas dasar sintetik dapat ditentukan dari sifat fisiknya. Sifat fisik pelumas dasar sintetik dipengaruhi oleh beberapa faktor seperti karakteristik, struktur bahan baku dan kondisi prosesnya. Karakteristik minyak nyamplung sebagai salah satu bahan baku pelumas dasar sintetik memiliki kandungan asam lemak tidak jenuh (ikatan rangkap karbon-karbon pada rantai asam lemaknya), bilangan asam yang tinggi dan mudah teroksidasi. Sifat-sifat tersebut menjadi kelemahan bagi minyak nyamplung apabila dijadikan sebagai bahan baku pelumas dasar sintetik yang dihasilkan. Modifikasi terhadap minyak nyamplung agar dapat dijadikan pelumas dasar sintetik dilakukan melalui jalur proses transesterifikasi dan epoksidasi untuk mengurangi jumlah ikatan rangkap sekaligus mendapatkan gugus polar yang berguna dalam pelumasan. Proses transesterifikasi antara minyak nyamplung dan metanol dilakukan dalam rangka menghasilkan metil ester. Metil ester direaksikan dengan trimetilolpropana, dimana melibatkan pembelahan gugus ester, RCOO-metil ester oleh gugus OH dari trimetilolpropana menghasilkan trimetilolpropana ester. Oleh karena trimetilolpropana merupakan reaktan, maka rasio molar dapat berkontribusi untuk mengetahui *yield* trimetilolpropana ester yang terbentuk. Untuk mengurangi ikatan ganda yang masih terdapat pada trimetilolpropana ester, maka struktur asam lemak tak jenuh dari trimetilolpropana ester diubah melalui reaksi

epoksidasi. Hasil reaksi epoksidasi dinilai berdasarkan adanya ikatan rangkap dengan mengukur nilai bilangan iod sampel dan relatif konversi oksiran yang dipengaruhi oleh rasio molar molar asam asetat dan hidrogen peroksida, suhu dan waktu reaksi, sehingga optimasi kondisi proses perlu dilakukan. Untuk mengkaji kelayakan finansial produksi epoksi trimetilolpropana ester, maka dilakukan disain parameter kinetika reaksi transesterifikasi-epoksidasi untuk menghitung rancangan reaktor. Penelitian ini memanfaatkan program matematika dan statistika untuk memprediksi respon dan parameter kinetika reaksi.

Tujuan Penelitian

Berdasarkan latar belakang di atas maka tujuan penelitian ini adalah :

1. Memperoleh pelumas dasar sintetik epoksi trimetilolpropana ester berbasis minyak nyamplung.
2. Memperoleh kondisi optimum proses transesterifikasi dan epoksidasi.
3. Mengkaji kelayakan finansial produksi pelumas dasar sintetik epoksi trimetilolpropana ester berbasis minyak nyamplung.

Manfaat Penelitian

Hasil penelitian ini diharapkan dapat memberikan manfaat sebagai bahan informasi bagi peneliti yang ingin mengembangkan produk hilir dari minyak nyamplung dan bahan literatur atau referensi bagi mahasiswa jurusan Teknologi Industri Pertanian dan bagi pihak-pihak yang membutuhkan, yang ingin membahas mengenai proses pembuatan epoksi trimetilolpropana ester dari minyak nyamplung.

Lingkup Penelitian

Lingkup penelitian yang dilakukan pada pembuatan pelumas dasar sintetik epoksi trimetilolpropana ester adalah sebagai berikut :

1. Preparasi katalis melalui proses kalsinasi kalsium karbonat dan karakterisasi katalis yang meliputi uji XRD, FTIR, SEM-EDS dan BET.
2. Preparasi minyak nyamplung melalui proses *degumming* dan esterifikasi, serta menganalisis sifat fisiko kimia minyak nyamplung kasar, minyak nyamplung setelah *degumming* dan esterifikasi.
3. Sintesis metil ester dari minyak nyamplung dengan metanol menggunakan katalis kalsium oksida dan karakterisasi metil ester yang dihasilkan.
4. Optimasi kondisi proses transesterifikasi untuk mendapatkan *yield* dan karakterisasi sifat fisik trimetilolpropana ester yang dihasilkan.
5. Optimasi kondisi proses epoksidasi untuk mendapatkan relatif konversi oksiran dan karakterisasi sifat fisik epoksi trimetilolpropana ester yang dihasilkan.
6. Mengkaji kelayakan finansial produksi pelumas dasar sintetik epoksi trimetilolpropana ester dan mendisain parameter kinetika reaksi

transesterifikasi dan epoksidasi untuk mendapatkan nilai konstanta laju reaksi yang digunakan untuk mendisain reaktor.

Kebaruan Penelitian

Minyak nyamplung telah banyak dikembangkan sebagai metil ester, karena memiliki peran penting dalam menggantikan bahan bakar solar. Untuk meningkatkan nilai tambah dan turunan produk hilirnya, maka metil ester berbasis minyak nyamplung digunakan sebagai bahan baku pembuatan pelumas dasar sintetik epoksi trimetilolpropana ester yang selama ini belum dikembangkan, sehingga menjadi kebaruan dalam penelitian ini.

2 TINJAUAN PUSTAKA

Minyak Nyamplung sebagai Bahan Baku Pelumas Dasar Sintetik

Minyak nabati kembali dilihat oleh industri pelumas karena memiliki potensi sebagai bahan pelumas ramah lingkungan. Di antara minyak nabati, yang jumlah produksinya paling besar adalah minyak kedelai, dan sawit. Namun pengembangan minyak nabati sebagai pelumas masih terbatas dan kurang mendapatkan perhatian, jika dibandingkan dengan minyak nabati yang jumlah produksinya lebih kecil, misalnya minyak bunga matahari dan minyak canola. Hal ini disebabkan sebagian besar penelitian pelumas nabati diperuntukkan dalam rangka memenuhi kebutuhan pelumas daerah subtropis. Untuk aplikasi daerah subtropis, minyak nabati yang dapat digunakan sebagai pelumas adalah minyak senyawa tak-jenuh tunggal sebesar 90% agar fluiditasnya bagus, dan minyak senyawa tak-jenuh jamak agar memiliki sifat tahan oksidasi (Atanu 2004).

Nyamplung (*Calophyllum inophyllum* Linn) merupakan salah satu tanaman hutan yang memiliki prospek dan potensi untuk dikembangkan sebagai bahan baku terbarukan. Tumbuhan nyamplung memiliki nama yang berbeda di setiap daerah, seperti 'bintangor' di Malaysia, 'hitaulo' di Maluku, 'nyamplung' di Jawa, 'bintangur' di Sumatera, 'poon' di India, dan di Inggris dikenal dengan nama 'Alexandrian Izaurel', 'tamanu', 'pannay tree', serta 'sweet scented calophyllum' (Dweek dan Meadows 2002). Taksonomi tanaman nyamplung menurut Heyne (1987) adalah sebagai berikut :

Divisi	:	Spermatophyta
Sub divisi	:	Angiospermae
Kelas	:	Dicotyledone
Bangsa	:	Guttiferales
Suku	:	<i>Guttiferae</i>
Marga	:	<i>Calophyllum</i>
Jenis	:	<i>Calophyllum inophyllum</i> L
Nama umum	:	Nyamplung

Tanaman nyamplung berbuah sepanjang tahun, mulai berbuah pada umur 7 tahun, dengan musim buah raya umumnya terjadi pada bulan Agustus-September. Dari tanaman tertua di Jawa, pohon nyamplung masih memproduksi sampai umur 58 tahun. Produktivitas biji nyamplung berkisar 40-150 kg/pohon/tahun atau sekitar 20 ton/ha/tahun, lebih tinggi dibandingkan jarak pagar 5 ton/ha/tahun. (Friday dan Okano 2006). Tanaman nyamplung memiliki berbagai macam manfaat baik berupa kayu maupun non kayu. Manfaat nyamplung menurut Bustomi *et al.* (2008) adalah : (1) Kayu termasuk kayu komersial, dapat digunakan untuk bahan pembuatan perahu, balok, tiang, papan lantai dan papan pada bangunan perumahan dan bahan konstruksi ringan; (2) Getah dapat disadap untuk mendapatkan minyak yang dikenal dengan nama minyak tamanu (Tahiti), minyak undi (India), minyak domba (Afrika). Bahan aktif dari getah ini diindikasikan berkhasiat untuk menekan pertumbuhan virus HIV; (3) Daun, mengandung senyawa *costatolide-A*, saponin dan acid hidrocyanic yang berkhasiat sebagai obat oles untuk sakit encok, bahan kosmetik untuk perawatan

kulit, menyembuhkan luka seperti luka bakar dan luka potong; (4) Bunga, dapat digunakan sebagai campuran untuk mengharumkan minyak rambut; (5) Biji, setelah diolah menjadi minyak, bermanfaat untuk pelitur, minyak rambut dan minyak urut, berkhasiat juga untuk obat rematik.

Nyamplung mempunyai beberapa keunggulan untuk dikembangkan, seperti: (1) Tumbuh dan tersebar merata secara alami di Indonesia; (2) Relatif mudah dibudidayakan dan cocok di daerah iklim kering; (3) Permudaan alami banyak dan berbuah sepanjang tahun; (4) Hampir seluruh bagian tanaman nyamplung berdayaguna dan menghasilkan produk yang memiliki nilai ekonomi. Tabel 1 memperlihatkan kondisi lingkungan untuk pertumbuhan nyamplung.

Tabel 1 Kondisi lingkungan untuk pertumbuhan nyamplung

Parameter	Kondisi
Iklim	Suhu sedang sampai basah dan tidak cocok pada kondisi sangat dingin
Ketinggian	0-800 m dpl
Curah hujan	1000-5000 mm
Lama musim kering	5 bulan
Suhu maksimum	37°C
Suhu minimum	12°C
Suhu rata-rata	33°C
Tanah	Tumbuh baik pada tanah berpasir dengan hujan yang cukup tetapi toleran terhadap tanah lempung (<i>clay</i>), tanah berbatu (<i>rocky soil</i>), tanah yang dangkal (<i>shallow</i>) dan tanah asin (<i>saline soil</i>)
Tekstur tanah	Toleran pada tanah berpasir, <i>sandy loams</i> dan <i>sandy clay loams</i>
Drainase tanah	Toleran pada <i>drainase</i> buruk
Keasaman	pH 4,0 - 7,4
Toleransi kondisi ekstrim	Merupakan pohon keras yang tumbuh di daerah pantai, toleran terhadap air garam, angin dan kekeringan
Kekeringan	Toleran terhadap kemarau selama 5 bulan
Sinar matahari	Lebih cocok pada daerah dengan sinar matahari penuh dan dapat tumbuh baik pada daerah teduh
Pembekuan	Tidak toleran terhadap kondisi beku
Water logging	Toleran terhadap kondisi dikelilingi air

Sumber : Friday dan Okano (2006)

Di Indonesia, promosi penanaman nyamplung dimulai pada tahun 2005 dipicu oleh kenaikan harga bahan bakar minyak dunia yang sangat tinggi dan dikurangnya subsidi bahan bakar minyak (BBM) oleh pemerintah. Minyak nyamplung saat ini telah berhasil dikembangkan menjadi metil ester, namun sebagai pelumas dasar belum pernah dilakukan pengembangannya. Minyak nyamplung merupakan tanaman hasil hutan yang banyak tumbuh di daerah pesisir pantai. Tanaman nyamplung atau nama latinnya *Calophyllum inophyllum* Linn merupakan tanaman yang berasal dari Afrika Timur dan Pantai India tetapi

banyak tumbuh di daerah tropis khususnya di negara kepulauan sekitar Samudra Hindia dan Samudra Pasifik.

Minyak nyamplung sebagai sumber minyak nabati terbarukan dapat dikembangkan menjadi produk pelumas dasar, meskipun pengembangan lahannya masih terbatas. Di Indonesia, sekitar 20-30 juta hektar lahan sudah ditanami tanaman nyamplung (Makkar dan Becker 2009). Keunggulan nyamplung sebagai bahan baku adalah daya survival tanaman sangat tinggi terbukti dengan penyebarannya yang merata hampir di seluruh daerah terutama pada daerah pesisir pantai di Indonesia antara lain: Taman Nasional (TN) Alas Purwo, TN Kepulauan Seribu, TN Baluran, TN Ujung Kulon, Cagar Alam (CA) Pananjung Pangandaran, Kawasan Wisata (KW) Batu Karas, Pantai Carita Banten, P. Yapen, Jayapura, Biak, Nabire, Manokwari, Sorong, Fakfak (wilayah Papua), Halmahera dan Ternate (Maluku Utara), TN Berbak (Pantai Barat Sumatera). Tanaman nyamplung yang berada di Purworejo dan Banyuwangi Selatan memiliki luas lahan 137 dan 63 hektar, dengan produksi biji pertahun sebesar 1.235.520 dan 254.216 kg per tahun (Bustomi *et al.* 2008). Luasan tegakan nyamplung di masing-masing wilayah di Indonesia dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2 Luas tegakan nyamplung

No	Wilayah	Fungsi/Letak	Luas Lahan (Ha)
1	Sumatra	Luar kawasan	31.400
		Dalam kawasan	24.200
2	Jawa	Luar kawasan	55.600
		Dalam kawasan	5.600
3	Bali dan Nusa Tenggara	Luar kawasan	14.800
		Dalam kawasan	20.400
4	Kalimantan	Luar kawasan	61.100
		Dalam kawasan	29.300
5	Sulawesi	Luar kawasan	11.700
		Dalam kawasan	9.000
6	Maluku	Luar kawasan	51.900
		Dalam kawasan	18.100
7	Irian Jaya Barat	Luar kawasan	13.400
		Dalam kawasan	62.900
8	Papua	Luar kawasan	14.400
		Dalam kawasan	96.200
Total			480.700

Sumber : Balitbang Kehutanan 2008

Minyak nyamplung dapat diperoleh dengan cara ekstraksi biji nyamplung. Biji nyamplung terlebih dahulu dihilangkan tempurungnya, kemudian biji tanpa tempurung tersebut dikukus dengan air panas selama dua jam untuk menghilangkan getahnya, kemudian dikeringkan. Pengeringan dilakukan sampai biji nyamplung berwarna coklat kemerahan. Tahapan pengeringan ini sangat penting, karena menentukan besarnya rendemen minyak yang dihasilkan. Minyak yang keluar dari mesin pengempa umumnya berwarna hitam gelap, karena banyak mengandung kotoran yang berasal dari kulit dan senyawa kimia seperti alkaloid, fosfatida, karotenoid, klorofil dan lain-lain yang berwarna gelap. Untuk itu perlu

dilakukan proses *degumming* agar kotoran dari minyak dapat terpisah. Proses *degumming* minyak nyamplung dilakukan pada suhu 80°C selama 15 menit, sehingga endapan yang terjadi mudah dipisahkan, kemudian dicuci dengan air hangat suhu 60°C sampai jernih. Proses *degumming* minyak nyamplung dilakukan dengan menambahkan asam fosfat teknis sebanyak 0,3-0,5 % (b/b) minyak. Karakterisasi minyak nyamplung dapat dilihat pada Tabel 3.

Tabel 3 Karakteristik minyak nyamplung

Parameter	Nilai
Warna	Hijau
Kondisi cairan	Kental
Bilangan iod (mg Iod/g minyak)	100-115
Berat jenis pada suhu 20°C (g/cm ³)	0,920-0,940
Indeks Refraksi	1,4750 - 1,4820
Bilangan Peroksida	(meg/kg) < 20,0
Fraksi lipid	98-99,5%
Komposisi asam lemak (%) :	
- Asam Palmitat (C16 : 0)	15 – 17
- Asam Palmitoleat (C16 : 1)	0,5 – 1
- Asam Stearat (C18 : 0)	8-16
- Asam Oleat (C18 : 1)	30-50
- Asam Linoleat (C18 : 2)	25-40
- Asam Arakhidat (C20 : 0)	0,5-1
- Asam Gadoleat (C20 : 1)	0,5-1
Komponen tidak tersabunkan : <i>fatty alcohol, sterol, xanton, turunan koumarin, kalofilat, isokalofilat, isoptalat, dan kapelierat</i> 0,5 - 2%	

Sumber : Debaut *et al.* (2005)

Komposisi senyawa tak-jenuh dalam minyak nabati tropis lebih kecil dibandingkan dengan minyak nabati subtropis. Minyak nyamplung memiliki kandungan asam oleat (tak-jenuh tunggal) kurang dari 60%, dan kandungan asam lemak jenuhnya tidak terlalu besar, sehingga kestabilan oksidasinya rendah. Proses oksidasi dapat belangsung bila terjadi kontak antara sejumlah oksigen dengan minyak. Terjadinya reaksi oksidasi ini akan mengakibatkan bau tengik pada minyak. Oksidasi biasanya dimulai dengan pembentukan peroksida dan hidroperoksida. Tingkat selanjutnya ialah terurainya asam-asam lemak disertai dengan konversi hidroperoksida menjadi aldehida dan keton serta asam-asam lemak bebas. Untuk memenuhi pelumas pada kondisi subtropis beberapa cara yang dapat dilakukan antara lain : fraksionasi minyak nabati untuk mendapatkan olein super, yang memiliki fraksi tidak jenuh tunggal dengan komposisi besar dan Melakukan modifikasi proses secara kimia (Wilson 1998). Dengan melihat karakterisasi minyak nyamplung, maka memodifikasi minyak nyamplung agar dapat memenuhi kualifikasi pelumas merupakan salah satu pilihan yang dilakukan. Namun yang perlu diperhatikan adalah ketahanan oksidasi, karena kelemahan ini merupakan ciri khas semua minyak nabati. Asam lemak dalam beberapa minyak nabati dapat dilihat pada Tabel 4.

Tabel 4 Asam lemak dalam beberapa minyak nabati

Fatty Acid	Palm Oil	Soybean Oil	Rapeseed Oil	Sunflower Oil	Curcas Oil	Nyamplung Oil
C12:0	0,3	-	-	0,5	-	-
C14:0	1,1	0,1	0,1	0,2	11,9	0,09
C16:0	45,1	11,0	2,8	6,8	5,2	15,89
C16:1	0,1	0,1	0,2	0,1	-	-
C18:0	4,7	4,0	1,3	4,7	29,9	12,30
C18:1	38,8	23,4	23,8	18,6	46,1	48,49
C18:2	9,4	53,2	14,6	68,2	4,7	20,70
C18:3	0,3	7,8	7,3	0,5	-	0,27
C20:0	0,2	0,3	0,7	0,4	-	0,94
C20:1	-	-	12,1	-	-	0,72
C22:1	-	-	34,8	-	-	0,72
other	-	0,1	2,3	-	-	-

Sumber : Wilson (1998); Dharma (2002); Sudrajat (2007)

Pelumas

Fungsi utama pelumas adalah meminimalkan efek gesekan, keausan, dan panas yang timbul di antara dua bidang yang bergerak dengan cara melapisi kedua permukaannya. Selain itu, pelumas harus dapat menghilangkan panas yang timbul akibat gesekan dan partikel keausan dari zona pembawa muatan serta menghindari kotoran pada jarak antara dua bidang (Sharma 2008). Pelumas merupakan cairan fungsional yang dibuat dari fluida dasar bahan mineral ataupun sintetik. Pelumas sintetik dapat dibuat dari *petroleum* atau minyak nabati. Minyak nabati biasanya digunakan secara khusus dalam bentuk dasarnya (tanpa modifikasi). Namun dalam rangka meningkatkan sifat-sifatnya, maka perlu ditambahkan berbagai jenis bahan aditif yang sesuai. Penggunaan bahan aditif ini dimaksudkan untuk memodifikasi dan memperbaiki sifat-sifat alamiahnya yaitu stabilitas terhadap oksidasi, fluiditas, viskositas, indeks viskositas, dan korosi (Adhvaryu dan Erhan 2002). Pelumas dapat dikelompokkan menjadi pelumas dasar minyak mineral, pelumas dasar minyak nabati, dan pelumas dasar sintetik (Askew 2004).

Pelumas Dasar Minyak Mineral

Pelumas berbasis minyak mineral mendominasi pasar dunia dengan menyediakan 95% dari total pelumas yang dikonsumsi. Pelumas mineral diperoleh dari fraksionasi minyak bumi, yang memiliki titik didih 300°C keatas, dan mengalami beberapa tahap proses purifikasi (ekstraksi, deaspalisasi, hidrogenasi), sebelum menjadi minyak dasar (Mang dan Ling 2007). Minyak mentah yang digunakan dapat diperoleh dari berbagai belahan dunia, sehingga ada kemungkinan kandungannya berbeda. Senyawa hidrokarbon ini memiliki panjang rantai karbon C25 - C40 dan merupakan campuran dari senyawa parafinik, naftenik, dan aromatik. Parafin merupakan bahan dasar yang paling penting dalam industri pelumas dan menghasilkan produk akhir dengan indeks viskositas (VI) yang tinggi namun mengandung lilin yang tinggi. Sebaliknya naftenik menghasilkan produk akhir dengan kualitas tinggi, indeks viskositas yang rendah

hingga medium, lilin yang rendah, dan titik tuang yang rendah (Prince 1997). Ketiga senyawa tersebut memiliki sifat fisika/kimia pelumasan yang berbeda, seperti diperlihatkan Tabel 5.

Tabel 5 Karakteristik bahan dasar pelumas (HVI)

Fluida	Gravitasi spesifik (60°C)	Viskositas kinematik (cSt)		Sulfur (% wt)	VI	Titik tuang (°C)	Titik nyala (°C)
		(40°C)	(100°C)				
90 Neutral	0,860	17,40	3,68	0,005	92	-15	190
100 Neutral	0,860	20,39	4,11	0,065	101	-13	192
200 Neutral	0,872	40,74	6,23	0,096	99	-20	226
350 Neutral	0,877	65,59	8,39	0,126	97	-18	252
650 Neutral	0,882	117,90	12,43	0,155	96	-18	272
150 Bright stock	0,895	438,00	29,46	0,263	95	-18	302

Sumber : Pirro (2001)

Berdasarkan kualitasnya, minyak mineral diklasifikasikan oleh API (*American Petroleum Institute*) menjadi pelumas produk Pertamina, misalnya HVI-160S, adalah jenis pelumas yang mengandung banyak komponen parafinik, dengan indeks viskositas tinggi, tahan oksidasi, dan memiliki titik tuang tinggi. Grup I, II, dan III berdasarkan tiga parameter yaitu kandungan hidrokarbon jenuh (*saturated*), belerang, dan indeks viskositas seperti diperlihatkan pada Tabel 6.

Tabel 6 Klasifikasi minyak dasar menurut API

Grup	Belerang (% b/b)	Hidrokarbon jenuh (% b/b)	Indeks viskositas
I	> 0,03	< 90	80–120
II	0,03	90	80–120
III	0,03	90	> 120
IV	Semua polialfaolefin (PAO)		
V	Semua minyak-dasar yang tidak termasuk Grup I–IV atau VI		
VI	Semua poli-interval-olefin (PiO)		

Sumber : Mang dan Ling (2007)

Grup I adalah minyak mineral berkualitas paling rendah yang dihasilkan oleh proses konvensional dengan metode ekstraksi pelarut. Grup II adalah minyak mineral kualitas medium yang dihasilkan dari proses *hydrocracking* menengah, sehingga kandungan belerang sudah berkurang <300 ppm. Grup III adalah minyak mineral kualitas tinggi yang dihasilkan dari proses *hydrocracking* berat atau juga proses *wax isomerization*. Minyak mineral ini memiliki indeks viskositas sangat tinggi >120 dan kandungan belerang rendah (<300 ppm). Grup IV khusus ditempati oleh pelumas sintetik polialfaolefin (PAO). Grup V adalah pelumas sintetik, selain polialfaolefin (PAO). Tabel 7 memperlihatkan perbandingan sifat pelumasan beberapa jenis minyak mineral.

Tabel 7 Perbandingan karakteristik beberapa minyak mineral

Parameter	<i>Solvent refined</i>	<i>Hydro-cracked-1</i>	<i>Hydro-cracked-2</i>	<i>Hydro-cracked-3</i>	PAO
Viskositas pada 100 °C (cSt)	4	4	4	4	4
Indeks viskositas	100	105	125	130	125
Volatilitas, Noack Evaporasi (% b/b).	23	18	14	13	12
Titik tuang (°C)	-15	-15	-18	-20	-65
Grup API	I	II	III	III	IV

Sumber : Mang dan Ling (2007)

Pelumas Dasar Minyak Nabati

Minyak nabati diperoleh dari biji atau buah dari berbagai jenis tanaman. Sebagian besar minyak nabati merupakan trigliserida dimana terdapat tiga golongan asam lemak yang terikat pada rantai gliserol. Minyak nabati biasanya mengandung kombinasi asam lemak jenuh dan tidak jenuh (ikatan ganda) serta gugus fungsional tambahan lainnya seperti hidroksil, epoksi, dan ikatan ganda. Minyak nabati biasanya digunakan pada industri pangan, khususnya untuk minyak yang dapat dikonsumsi. Selain itu, minyak nabati juga digunakan sebagai bahan mentah dalam industri oleokimia untuk menghasilkan berbagai produk termasuk bahan aditif serta pelumas. Keuntungan produk berbasis minyak nabati adalah biodegradabilitasnya yang tinggi, tidak toksik, tidak karsinogenik, serta dapat diperbarui. Hal ini penting karena pada penggunaannya, produk-produk tersebut akan terbawa ke lingkungan, seperti pada penggunaan pelumas rantai dan pelumas hidrolik untuk mesin pertanian (Lawate *et al.* 1999). Namun demikian, kelemahan dari minyak nabati adalah struktur molekulnya yang menghasilkan titik tuang serta tingkat oksidasi yang tinggi.

Beberapa laporan terkait penggunaan minyak nabati dalam formulasi pelumas adalah minyak *crambe* (55,9 % C22) dianalisa dengan uji tribologi, diperoleh karakteristik fisik dan kimia minyak *crambe* yang menunjukkan kemampuan dalam menghilangkan panas pada suhu 108°C/s pada 672°C, dan viskositas kinematik pada 40°C adalah 49 mm²/s (Lazzeri 1997). Modifikasi minyak bunga matahari secara genetik dengan membandingkannya terhadap minyak mineral 10W-30, diperoleh hasil bahwa mesin yang dioperasikan dengan pelumas berbasis minyak nabati menghasilkan lebih sedikit emisi, dan dengan penambahan antioksidan diperoleh kecenderungan yang lebih rendah terhadap autooksidasi (Boehman 1998 ; Weller 1999). Potensi minyak kedelai untuk fluida hidrolik telah diteliti di *University of Iowa* di Amerika Serikat, namun diketahui bahwa stabilitas oksidasi merupakan kendala utama dalam penggunaan minyak kedelai sebagai pelumas. Honory (1995) mengusulkan cara untuk mengatasi kendala tersebut, yaitu menggunakan bahan aditif, memodifikasi biji kedelai secara genetika, dan modifikasi kimia terhadap minyak kedelai.

Terlepas dari beberapa kesuksesan pelumas berbasis minyak nabati di pasaran, biaya yang tinggi serta kekurangan dalam unjuk kerja masih menghambat penerimaan konsumen terhadap pelumas berbasis minyak nabati ini. Untuk meningkatkan daya saing pelumas berbasis minyak nabati terhadap pelumas berbasis minyak mineral, perlu dilakukan pendekatan baik dengan teknologi

penambahan bahan aditif maupun perubahan dasar dari susunan asam lemaknya (Glancey *et al.* 1998). Minyak *polyunsaturated* tinggi memiliki sifat stabilitas oksidasi yang rendah. Penurunan kadar asam lemak *polyunsaturated* dalam pelumas melalui modifikasi genetika atau kimiawi (hidrogenisasi dan transesterifikasi), sehingga dapat membuat pelumas menjadi stabil dalam hal oksidasi. Pada proses hidrogenisasi, ikatan ganda dipecah untuk mengurangi tingkat poliunsaturasi, sementara pada proses transesterifikasi, minyak pelumas dirubah menjadi ester yang berbeda. Metode ini telah terbukti dapat meningkatkan unjuk kerja pelumas berbasis minyak nabati secara signifikan (Yunus 2003).

Pelumas Dasar Sintetik

Pelumas sintetik merupakan suatu produk yang dibuat melalui reaksi kimia dari senyawa berbobot molekul rendah menjadi senyawa berbobot molekul tinggi, yang dirancang untuk memenuhi sifat pelumasan. Bahan dasar pelumas sintetik antara lain adalah *Olefin oligomers* (PAO), *Esters of dibasic acid*, *Polyolesters*, *alkylated aromatics*, dan *Polyalkylene glycols* (Brown *et al.* 1997). Pada aplikasi tertentu seperti industri militer dan *aero-engine*, pelumas diharapkan dapat bekerja dibawah kisaran suhu yang tinggi. Ketidakmampuan pelumas mineral dalam memenuhi kebutuhan tersebut mendorong dikembangkannya teknologi pelumas sintetik. Sifat fisik pelumas sintetik disajikan pada Tabel 8.

Tabel 8 Sifat fisik pelumas sintetik

Fluida	Viskositas dinamik (cP) -40 °F	Viskositas kinematik (cSt)		VI	Titik tuang (°C)	Titik nyala (°C)
		40 °C	100 °C			
Olefin Oligomer (PAO)	2371	18,12	3,96	126	-79	221
Olefin Oligomer	8176	34,07	6,00	134	-68	243
Ester of dibasic Acid-Dioctyl sebacate	3450	119,58	-	76	-51	232
Ester of trimethylol-propane	2360	15,00	3,50	-	<-51	232
Akylated aromatics	9047	29,37	5,10	119	-54	224

Sumber : Lubrizol Corp (1999)

Beberapa pelumas untuk kebutuhan khusus, seperti pelumas ester fosfat sebagai pelumas tahan api. Pelumas perfloropolieter memiliki tekanan uap sangat rendah. Pelumas poliolester memiliki indek viskositas tinggi. Pelumas alkil aromatik untuk operasi suhu kutub. Pelumas silikon bersifat inert. Klasifikasi pelumas sintetik berdasarkan unsur penyusunnya diperlihatkan pada Tabel 9.

Perkembangan baru dalam industri pelumas pada tiga dekade terakhir ini adalah munculnya tuntutan masyarakat peduli lingkungan untuk membatasi penggunaan pelumas mineral yang tidak ramah lingkungan, karena berdasarkan fakta 30% dari produksi pelumas dunia pasti akan terbuang ke lingkungan sebagai limbah. Tuntutan ini mendorong lahirnya pelumas ramah lingkungan berbasis minyak nabati, yang disebut pelumas bio (Marth 2007).

Ester sintetik dari minyak nabati merupakan suatu produk yang dihasilkan dari reaksi antara minyak nabati dengan substansi lain. Ester minyak nabati atau

ester oleokimia telah direkomendasikan sebagai minyak dasar untuk dikembangkan menjadi produk pelumas (Wilson 1998; Uosukainen *et al.* 1998; Omeis *et al.* 1998; Willing 1999). Dengan mengkombinasikan asam-asam lemak tertentu (atau ester lainnya) dan alkohol, maka dapat dibuat suatu fluida berbasis ester dengan sifat-sifat yang diperlukan untuk berbagai aplikasi yang diinginkan. Sifat-sifat penting pelumas antara lain viskositas, indeks viskositas, titik tuang, dan titik nyala yang dapat dipengaruhi oleh struktur molekul ester tersebut. Beberapa kategori ester sintetik adalah *monoester*, *diester*, *phtalate-ester*, dan *polyolester* (POE). Ester merupakan salah satu jenis minyak sintetik yang sangat luas pemakaiannya, misalnya untuk minyak *gear*, minyak kompresor, gemuk, dan cairan hidrolis. Ester yang saat ini banyak digunakan sebagai pelumas dapat digolongkan menjadi tiga kategori yaitu: (1) Minyak atau lemak alami, (2) Ester dari oleokimia, dan (3) Ester dari petrokimia (Eastwood 2005). Tipe ester terpenting adalah *ester polyol* bercabang yang diturunkan dari alkohol *neopentyl*, *trimethylolpropane*, dan *pentaerythritol*. Tanpa adanya atom hidrogen pada struktur beta karbonnya menyebabkan ester ini memiliki kestabilan oksidasi dan tahan suhu tinggi (Wilson 1998). Klasifikasi pelumas sintetik berdasarkan unsur penyusunnya diperlihatkan pada Tabel 9.

Tabel 9 Pelumas sintetik berdasarkan unsur penyusunnya

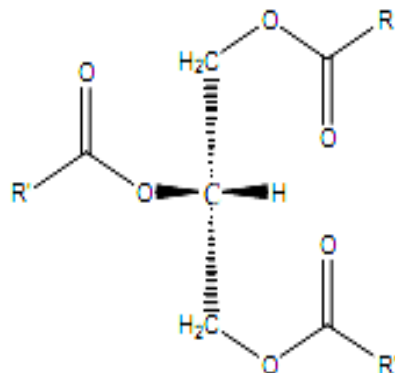
Nama golongan	Minyak dasar sintetik	Unsur penyusun
Sintetik Hidrokarbon	Polialfaolefin, Alkil aromatik Monoalkilbenzene, Dialkilbenzena	C, H
Polieter	Polialkilene glikol Polifenileter	C, H, O
Ester	Poliol ester, Diester Neopentil polyester	C, H, O
Silikon	Fosfat ester	C, H, O, P
	Silikon Polisilikon (siloksan)	C, H, O, Si
Polifloroalkileter	alkoksifloro	C, F, O
	Kloroflorokarbon	

Sumber : Booser (1992)

Minyak Nabati

Minyak nabati telah dimanfaatkan sebagai pelumas bahkan sebelum peradaban roda, misalnya pada kereta luncur, namun segera tersingkir setelah ditemukannya pelumas mineral dari fraksionasi minyak bumi. Minyak nabati telah kalah oleh pelumas mineral yang lebih mampu memenuhi tuntutan revolusi industri di awal abad 19, karena lebih tahan panas dan lebih tahan oksidasi dan bahkan kemudian semakin tergeser oleh ketersediaan pelumas mineral yang berlimpah dan harganya lebih murah (Wilson 1998). Pemanfaatan minyak nabati untuk pelumas diperhatikan kembali sekitar tahun 1980-an setelah semakin tingginya tuntutan pelumas ramah lingkungan (Dwivedi 2002). Berbeda dengan minyak mineral hidrokarbon, minyak nabati adalah senyawa trigliserida yaitu

suatu ester asam lemak dengan gliserol yang tersusun oleh elemen hidrogen, karbon dan oksigen. Struktur kimia trigliserida diperlihatkan pada Gambar 1. R_1 , R_2 , dan R_3 merupakan rantai hidrokarbon yang berupa asam lemak dengan jumlah atom C lebih besar dari sepuluh. Senyawa inilah yang akan dikonversi menjadi ester melalui reaksi transesterifikasi.



Gambar 1 Rumus bangun trigliserida

Gugus ester yang dimiliki minyak nabati menjadikannya bersifat ramah lingkungan dan sifat pelumasan yang menguntungkan (Bhuyan *et al.* 2006). Minyak nabati memiliki tingkat biodegradabilitas paling tinggi di antara semua pelumas, seperti yang diperlihatkan pada Tabel 10. Di samping itu, minyak nabati memiliki beberapa keunggulan sifat pelumasan. Pertama, pada kondisi pelumasan batas minyak nabati dapat membentuk lapisan tipis di permukaan gesek yang dapat berfungsi mencegah keausan dan mengurangi koefisien friksi, seperti yang diperlihatkan pada Tabel 11.

Tabel 10 Perbandingan biodegradabilitas beberapa jenis pelumas

Jenis pelumas	CEC L-33-A-93 (21hari)	<i>Modified Sturm</i> (28 hari)
Minyak mineral	15% - 75%	5- 50%
Ester sintetik	> 55%	> 40%
Minyak nabati	> 90%	> 70%
<i>Readily biodegradable</i>	67% - 80%	"> 60%"

Sumber : Wilson (1998)

Tabel 11 Kemampuan minyak nabati melindungi permukaan

Jenis Pelumas	Koefisien friksi	<i>Wear scar</i> (mm)
Sintetik (5w30)	0,097	0,64
Konvensional (5w30)	0,119	0,71
Pelumas bio	0,053	0,61

Sumber : Wilson (1998)

Kedua, minyak nabati memiliki indeks viskositas tinggi, yang artinya viskositasnya tidak banyak berubah dengan perubahan suhu. Seperti diperlihatkan pada Tabel 12. Jadi tebalnya lapisan pelumasan tidak banyak berubah pada suhu awal bekerja dan suhu operasi normal. Ketiga, minyak nabati memiliki titik nyala tinggi, yang berarti tidak mudah menguap dan tidak mudah menyala.

Tabel 12 Indeks viskositas dan titik nyala minyak nabati

Pelumas	Vis. 40°C (cSt)	Vis. 100°C (cSt)	Indeks vis.	Titik tuang (°C)	Titik nyala (°C)
Mineral 350	65,6	8,4	97	-18	252
Minyak canola	36,2	8,2	211	-18	346
Minyak bunga matahari	39,9	8,6	206	-12	252
Minyak kedelai	28,9	7,6	246	-9	325
Minyak sawit	39,0	8,2	188	8-15	290-300
Minyak kelapa		27,7	6,1	175	

Sumber : Wilson (1998)

Dua sifat yang menjadi kekurangan dari minyak nabati adalah fluiditas dan ketahanan oksidasi. Kecepatan oksidasi bergantung pada suhu, katalis, oksigen, dan kontaminan. Suhu merupakan faktor utama dari terjadinya oksidasi. Bila minyak nabati teroksidasi, akan dihasilkan produk yang tidak diinginkan yaitu asam organik, lumpur polimerik dan deposit. Asam yang terjadi dapat menimbulkan korosi dan pengkaratan. Sedangkan lumpur polimerik tidak dapat larut dalam minyak, berpengaruh meningkatkan kekentalan dan menurunnya viskositas indeks. Apabila lumpur polimerik terdispersi dengan baik, maka viskositas minyak akan meningkat secara berkesinambungan, dan kemudian membentuk gel yang mengurangi fungsi pelumas. Bila lumpur polimerik tidak terdispersi dengan baik, maka akan mengakibatkan penyumbatan. Lapisan tipis lumpur polimerik yang menempel pada permukaan logam berwarna coklat kehitaman, dapat menghalangi pendinginan mesin, dan menyebabkan kinerja minyak nabati tersebut menurun (Wilson 1998).

Proses oksidasi minyak nabati berlangsung melalui mekanisme radikal bebas. Bagian yang mudah diserang oksigen adalah pada karbon ikatan rangkap pada rantai asam lemak. Reaksi tersebut diawali dengan pembentukan radikal. Kemudian radikal tersebut mengabsorb hidrogen membentuk hidroperoksida. Hidrogen yang diabsorb berasal dari ikatan yang paling lemah, yaitu pada karbon metilena alilik, berdekatan dengan karbon ikatan rangkap. Hidroperoksida yang terbentuk dapat mengalami pemutusan dan selanjutnya mengalami reaksi polimerisasi. Serangan oksidasi makin mudah dari alilik tunggal ke alilik ganda. Laju oksidasi asam oleat sepuluh kali lebih cepat dari asam stearat (18:0), asam linoleat (18:2) sepuluh kali lebih cepat dari asam oleat (18:1), dan asam linolenat (18:3) dua puluh kali lebih cepat dari asam oleat (18:1), ini disebabkan adanya hidrogen yang berada di antara dua metilena alilik ganda (Dharma 2002). Di sisi lain kandungan karbon ikatan rangkap atau *unsaturated* berpengaruh pada titik tuang. Minyak nabati yang mengandung banyak *unsaturated* titik tuangnya makin rendah, seperti diperlihatkan pada Tabel 13.

Keberadaan *unsaturated* menyebabkan ketidakaturan struktur kristal. *Unsaturated* mempengaruhi fluiditas dan ketahanan oksidasi secara berlawanan. Oleh karena itu minyak nabati yang mengandung asam lemak *monounsaturated* memiliki ketahanan oksidasi dan fluiditas yang optimal, dan dianggap paling cocok sebagai pelumas. Namun sebagian besar minyak nabati memiliki komposisi asam lemak *saturated* dan asam lemak *polyunsaturated* terlalu tinggi. Industri

pelumas bekerja sama dengan petani minyak nabati, melalui rekayasa genetik tanaman berusaha memproduksi minyak nabati kandungan oleat tinggi. Minyak canola dengan kandungan asam oleat 60-70% ingin dinaikkan menjadi 90%. Petani di Jerman, berhasil merekayasa minyak bunga matahari yang memiliki kandungan oleat tinggi >90% dan asam stearat 0 - 1,5%, dan melaporkan minyak tersebut lebih tahan oksidasi dibandingkan minyak canola, sehingga memberikan kemungkinan untuk digunakan oleh industri pelumas (Barriga dan Aranzabe 2006). Akan tetapi bagaimanapun suksesnya rekayasa genetika tanaman, namun faktor penting yang harus dipertimbangkan juga adalah keekonomisannya.

Tabel 13 Berbagai triester dan titik lelehnya

Sifat fisika-kimia	Tristearat (C18:0)	Trioleat (C18:1)	Trilinoleat (C18:2)	Trilinolenat (C18:3)
Bil.iodin (g/g sampel)	0	86	173	261
Berat mol (gr/mol)	892	886	880	874
Titik tuang (°C)	74	5	-11	-24
Oksidasi	rendah	sedang	tinggi	amat tinggi
Laju relatif oksidasi	1	10	100	200

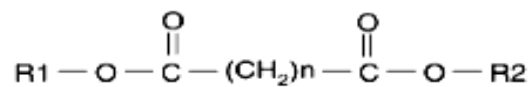
Sumber : Wilson (1998)

Keberadaan *unsaturated* menyebabkan ketidakteraturan struktur kristal. *Unsaturated* mempengaruhi fluiditas dan ketahanan oksidasi secara berlawanan. Oleh karena itu minyak nabati yang mengandung asam lemak *monounsaturated* memiliki ketahanan oksidasi dan fluiditas yang optimal, dan dianggap paling cocok sebagai pelumas. Namun sebagian besar minyak nabati memiliki komposisi asam lemak *saturated* dan asam lemak *polyunsaturated* terlalu tinggi. Industri pelumas bekerja sama dengan petani minyak nabati, melalui rekayasa genetik tanaman berusaha memproduksi minyak nabati kandungan oleat tinggi. Minyak canola dengan kandungan asam oleat 60-70% ingin dinaikkan menjadi 90%. Petani di Jerman, berhasil merekayasa minyak bunga matahari yang memiliki kandungan oleat tinggi >90% dan asam stearat 0 - 1,5%, dan melaporkan minyak tersebut lebih tahan oksidasi dibandingkan minyak canola, sehingga memberikan kemungkinan untuk digunakan oleh industri pelumas (Barriga dan Aranzabe 2006). Akan tetapi bagaimanapun suksesnya rekayasa genetika tanaman, namun faktor penting yang harus dipertimbangkan juga adalah keekonomisannya

Ester Sintetik

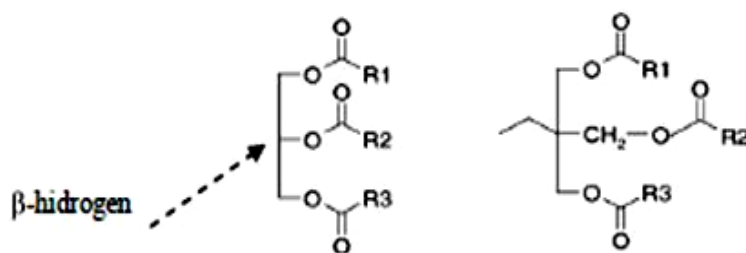
Senyawa ester telah digunakan sebagai pelumas selama lebih dari 50 tahun dan merupakan bahan baku pilihan pada beberapa aplikasi. Contohnya, senyawa ester yang digunakan secara eksklusif sebagai pelumas mesin jet di seluruh dunia selama lebih dari 40 tahun. Penggunaan senyawa ester ini dilatarbelakangi oleh sifatnya yang mampu bekerja pada kombinasi aliran suhu rendah dengan sistem operasi bersuhu tinggi. Senyawa ester pada umumnya kompetitif dengan minyak mineral. Hal ini memberikan keuntungan bagi senyawa ester yang mampu dicampurkan dengan minyak mineral untuk meningkatkan kinerjanya.

Ester telah dipilih sebagai pelumas ramah lingkungan karena disamping memenuhi persyaratan ekologi juga memiliki sifat yang unggul dalam ketahanan oksidasi dan fluiditas. Ester dibuat dari alkohol, dari industri petrokimia ataupun oleokimia, dan asam lemak dari minyak nabati, dimana pembuatannya melibatkan reaksi esterifikasi menggunakan katalis asam maupun basa. Katalis tersebut bisa berbentuk katalis homogen seperti asam p-toluen sulfonat, asam fosfat, asam sulfat, sodium hidroksida, sodium etoksida, sodium metoksida maupun katalis heterogen seperti stannum(Sn)-oksalat, dan resin penukar kation (Wagner *et al.* 2001). Monoester adalah hasil esterifikasi asam monokarboksilat, biasanya merupakan turunan asam lemak rantai lurus dengan panjang rantai karbon C8-C22, dengan monoalkohol rantai lurus maupun bercabang. Diester, yang memiliki struktur seperti terlihat pada Gambar 2 dapat disintesis dari asam dikarboksilat (sebakat, azelat, atau adipat) dan alkohol (2-etilheksanol dan isodekanol).



Gambar 2 Rumus bangun diester (Wagner *et al.* 2001)

Ester yang dihasilkan disebut ester oleokimia, jika komponen asamnya berasal dari minyak nabati, misalnya asam sebakat yang dapat diperoleh dari oksidasi minyak jarak kastor, ataupun asam azelat yang dapat dibuat dari asam oleat. Namun asam adipat dapat dibuat dengan cara oksidasi sikloheksana melalui jalur proses petrokimia konvensional. Oleh karena itu produk diester yang menggunakan asam adipat ini disebut ester petrokimia. Diester dapat digunakan sebagai bahan pelumas yang tahan terhadap suhu tinggi maupun rendah. Poliolester merupakan hasil esterifikasi polialkohol, misalnya trimetilolpropana dengan asam karboksilat. Poliolester termasuk ester oleokimia karena asam karboksilatnya berasal dari minyak nabati. Poliolester dapat juga dibuat melalui reaksi transesterifikasi, misalnya dari metil ester dengan trimetilolpropana menjadi ester trimetilolpropana. Berbeda dengan trigliserida, seperti Gambar 3 poliolester tidak memiliki hidrogen beta pada posisi atom karbon kuarterner. Hal ini menjadikannya memiliki ketahanan oksidasi lebih baik (Wagner *et al.* 2001).



Gambar 3 Struktur kimia trigliserida dan poliolester (Wagner *et al.* 2001)

Pelumas poliolester sudah diakui memiliki kinerja yang baik pada aplikasi pelumas gergaji mesin, roda gigi, fluida hidrolis serta bersifat ramah lingkungan. Oleh karena itu pelumas poliolester ini direkomendasikan untuk formulasi pelumas ramah lingkungan dan bahkan untuk pelumas *foodgrade*

(Mang dan Ling 2007). Namun harga pelumas ester sintetik masih relatif mahal. Dengan mengambil harga pelumas mineral sebagai pembanding, maka harga relatif pelumas dasar adalah minyak nabati sekitar 1,5 kali sampai 2 kali, sedangkan harga pelumas ester sintetik adalah 4 sampai 12 kali. Kemudian adanya isu kualitas, isu harga, maupun isu pelestarian lingkungan, maka penelitian tentang pelumas selalu terdorong untuk mengembangkan pelumas ramah lingkungan yang handal dan tidak mahal melalui berbagai upaya modifikasi struktur kimia minyak nabati (Dharma 2002).

Modifikasi Rantai Asam Lemak dari Minyak Nabati

Ikatan rangkap karbon-karbon pada asam lemak merupakan salah satu titik lemah pada serangan oksidasi, namun juga merupakan titik yang baik untuk melakukan modifikasi struktur kimia trigliserida minyak nabati, dalam rangka mendapatkan perubahan sifat fisika/kimia yang menguntungkan. Secara umum struktur kimia berpengaruh terhadap sifat fisika/kimia pelumas. Senyawa bercabang memiliki keunggulan fluiditas suhu rendah, stabilitas hidrolitik, namun viskositas indeks-nya rendah. Senyawa rantai lurus memiliki keunggulan viskositas indeks tinggi, namun fluiditas tidak bagus pada suhu rendah. Senyawa tak jenuh memiliki keunggulan fluiditas suhu rendah namun ketahanan oksidasi rendah. Sedangkan senyawa jenuh memiliki keunggulan ketahanan oksidasi, namun fluiditas tidak bagus. Polaritas dapat dipengaruhi oleh keberadaan atom oksigen atau nitrogen. Proses modifikasi trigliserida minyak nabati yang melibatkan reaksi pada asam lemak masih relatif sedikit yang dapat diaplikasikan oleh industri. Beberapa proses yang sudah populer dan sudah komersial misalnya, hidrogenasi pada proses pembuatan margarin, epoksidasi pada pembuatan *plasticizer*, dan dimerisasi pada pembuatan *hardener*. Beberapa proses modifikasi rantai asam lemak yang berhubungan dengan pengembangan pelumas (Wagner *et al.* 2001) adalah hidrogenasi, dimerisasi/oligomerisasi, pembentukan cabang C-C dan C-O, ozonolisis dan epoksidasi.

Hidrogenasi

Hidrogenasi adalah suatu proses penambahan hidrogen dengan menggunakan katalis pada ikatan rangkap. Proses hidrogenasi sebagai suatu proses untuk menjenuhkan ikatan rangkap dari rantai karbon asam lemak tidak jenuh pada minyak atau lemak. Reaksi hidrogenasi ini dilakukan dengan menggunakan hidrogen murni dan ditambahkan katalisator. Setelah proses hidrogenasi selesai minyak didinginkan dan katalisator dipisahkan dengan cara penyaringan. Hasil yang terjadi adalah minyak yang bersifat plastis atau keras yang tergantung kepada derajat kejenuhannya. Teknologi hidrogenasi bertujuan untuk memperbaiki stabilitas dan menaikkan titik leleh asam lemak tidak jenuh, yang saat ini telah diaplikasikan dalam skala industri. Katalisator yang digunakan antara lain adalah oksida tembaga-krom dan palladium pada karbon aktif. Minyak nabati memiliki kandungan berbagai ketidakjenuhan seperti asam linoleat dan linolenat yang sangat berpengaruh pada ketahanan oksidasi, meskipun jumlahnya sedikit. Hidrogenasi bertujuan untuk mengubah senyawa tidak jenuh jamak menjadi senyawa tidak jenuh tunggal, tanpa menaikkan senyawa jenuh agar tidak memperburuk fluiditas. Dengan hidrogenasi senyawa yang sangat mudah

teroksidasi ditransformasikan menjadi senyawa yang lebih tahan oksidasi. Sampai saat ini proses hidrogenasi masih menjadi topik riset yang menarik dan menantang karena persoalan yang terselesaikan baru sebagian. Sebagai contoh, penggunaan katalis *palladium-bis-(acetylacetonate)* dan *triethyl aluminium* untuk merubah asam linoleat metil ester (C18:2) menjadi asam oleat metil ester (C18:1), dimana telah mampu memberikan selektifitas 92% dan konversi 100%, namun memiliki persoalan belum dapat di daur ulang (Wagner *et al.* 2001).

Dimerisasi/Oligomerisasi

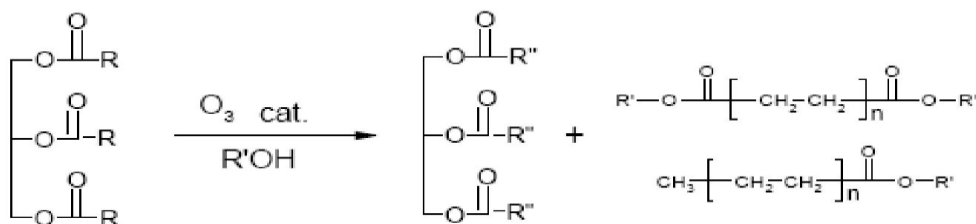
Proses modifikasi ikatan rangkap asam lemak lainnya adalah dimerisasi atau oligomerisasi. Pada kondisi suhu 210-250°C dan katalis alumino silikat, dua atau lebih molekul asam lemak yang memiliki ikatan rangkap (C18) dapat bereaksi satu dengan lainnya membentuk campuran monomer asam lemak (C18), dimer asam lemak (C36), dan trimer asam lemak (C54). Dimer dan trimer asam lemak terutama digunakan sebagai lem, tinta pewarna dan *hardener* dan juga untuk pelumas. Reaksi dimerisasi asam lemak berlangsung melalui reaksi addisi *Diels-Alder*, dimana satu asam lemak mengalami pergeseran ikatan rangkap dan berfungsi sebagai diena, sedangkan asam lemak lainnya berfungsi sebagai dienofil. (Wagner *et al.* 2001).

Pembentukan cabang C-C dan C-O

Asam lemak rantai bercabang C-C dan C-O merupakan bahan yang menarik untuk dijadikan pelumas dasar karena memiliki sifat pelumasan yang baik, karena pencabangan dapat menurunkan titik tuang. Stabilitas hidrolitik dapat dinaikkan dengan menambah cabang, karena cabang berfungsi memberikan halangan ruang. Asam lemak jenuh bercabang juga memiliki titik nyala yang meningkat. Beberapa reaksi menuju pencabangan asam lemak telah banyak dilakukan dengan berbagai metode (Wagner *et al.* 2001). Oligomerisasi, hidroformilasi, *friedel-craft* alkilasi, *ene-reaction* dan *acylaxylation reaction* adalah tipe-tipe reaksi yang dapat dilakukan untuk memicu terjadinya pencabangan dari rantai asam lemak.

Ozonolisis (Pemotongan Oksidatif)

Ozon dapat memutuskan ikatan rangkap C=C. Ozonolisis asam lemak tak jenuh berlangsung melalui pembentukan ozonida dan kemudian ditransformasikan ke asam monokarboksilat dan dikarboksilat. Misalnya, asam oleat melalui ozonolisis menggunakan katalis kompleks ruthenium atau rhenium, ditransformasikan menjadi asam azelat, yang merupakan bahan baku diester (Wagner *et al.* 2001). Proses ozonolisis memiliki kelemahan yaitu produk yang dihasilkan akan menjadi cukup reaktif sehingga dapat membentuk keton ataupun aldehid (Vicray *et al.* 2004). Reaksi ozonolisis dapat dilihat pada Gambar 4.



Gambar 4 Reaksi ozonolisis

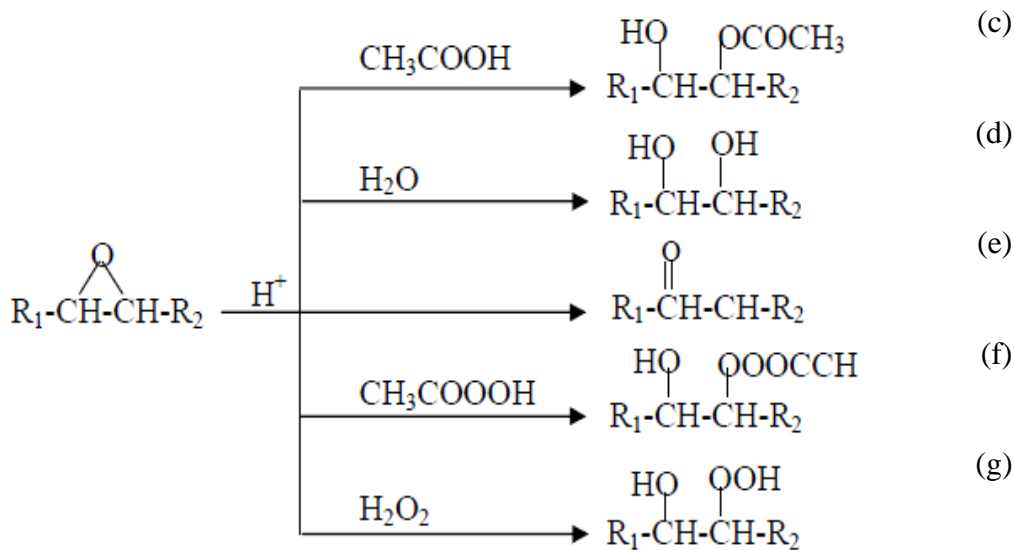
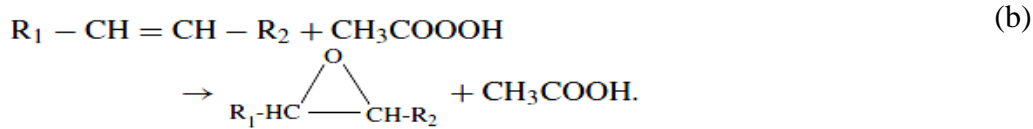
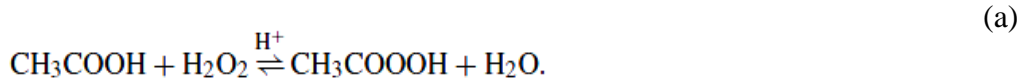
Epoksidasi

Epoksida merupakan eter siklik dengan cincin tiga anggota. Dalam tatanama IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), epoksida disebut oksirana. Epoksidasi adalah reaksi antara ikatan rangkap karbon-karbon yang terdapat didalam asam lemak tidak jenuh dengan oksigen aktif. Proses epoksidasi menghasilkan penambahan atom oksigen sehingga merubah ikatan rangkap tersebut menjadi cincin epoksi (oksiran). Metoda epoksidasi bervariasi tergantung pada keadaan reaktan dan katalis yang digunakan. Untuk memproduksi epoksida dari tipe molekul yang memiliki ikatan rangkap, metoda yang dapat digunakan diantaranya: (a) Epoksidasi dengan asam perkarboksilat (Guenther *et al.* 2003) yang dapat memakai katalis asam atau enzim (Rios *et al.* 2005); (b) Epoksidasi dengan peroksi organik dan anorganik menggunakan katalis logam transisi, katalis yang sering digunakan adalah nitril hidrogen peroksida (Sharpless *et al.* 1983); (c) Epoksidasi dengan halohidrin oleh asam hipohalous (HOX) dan garamnya (Guenther *et al.* 2003); (d) Epoksidasi dengan oksigen molekuler (Guenther *et al.* 2003). Epoksidasi dengan molekul oksigen menggunakan perak sebagai katalis. Proses epoksidasi ini mempunyai kekurangan yaitu prosesnya sangat lambat pada konversi ikatan ganda. Epoksidasi ini jika digunakan pada epoksidasi minyak nabati tidak efektif karena akan mengarah pada degradasi minyak untuk senyawa volatil seperti keton dan aldehida yang mempunyai rantai pendek asam dikarboksilat. Meskipun demikian epoksidasi dengan molekul oksigen ini efektif digunakan pada substansi etilen yang sederhana dan juga epoksidasi ini menggunakan oksigen sebagai pengoksidasi yang ramah lingkungan dan murah (Goud *et al.* 2006). Dari empat metoda diatas, epoksidasi dengan asam perkarboksilat banyak dikembangkan (Dinda *et al.* 2007). Penggunaan katalis asam sulfat pada reaksi epoksidasi telah dikaji oleh beberapa peneliti karena biayanya yang murah dan cukup efektif sebagai katalis (Goud *et al.* 2006; Dinda *et al.* 2008).

Minyak nabati yang telah diepoksidasi dimanfaatkan oleh industri PVC (poli vinil klorida) sebagai *stabilizer*, atau dapat juga digunakan untuk memperbaiki lubrisitas pelumas. Asam lemak yang sudah terepoksidasi merupakan komponen reaktif yang dapat ditransformasikan lebih lanjut menjadi produk lain melalui reaksi pembukaan cincin epoksida, baik menggunakan asam organik maupun alkohol menghasilkan epoksi polioliol maupun epoksi polieter. Pemotongan cincin epoksida diikuti dengan pemasukan gugus fungsi lainnya yang dapat menghasilkan bermacam produk oleokimia. Reaksi ini banyak dipakai pada industri cat dan pewarna (Wagner *et al.* 2001).

Proses epoksidasi dipengaruhi oleh beberapa hal yaitu: (1) Katalis, pengaruh katalis pada proses epoksidasi metil oleat berbanding lurus dengan luas permukaan katalis. Semakin besar konsentrasi katalis maka semakin banyak ikatan ganda yang akan diubah menjadi epoksi (Cooney 2009); (2) Suhu, pengaruh suhu sangat penting dalam proses epoksidasi karena suhu juga menentukan besar tidaknya jumlah oksiran. Jika semakin tinggi suhu pada waktu proses epoksidasi maka kecepatan reaksi konversi oksiran akan meningkat (Goud *et al.* 2006); (3) Kecepatan pengadukan, pengaruh kecepatan pengadukan menentukan persentase bilangan oksiran hasil epoksidasi metil oleat (Goud *et al.* 2006). Semakin cepat proses pengadukan maka semakin besar pula persentase bilangan oksirannya; (4) Konsentrasi reaktan, semakin besar konsentrasi reaktan

maka semakin besar pula bilangan oksiran yang dihasilkan. Besarnya konsentrasi reaktan juga dapat membantu mempercepat terjadinya tumbukan antar molekul-molekul. Proses epoksidasi etilen *unsaturated* dan asam perasetat, terdiri dari beberapa tahapan reaksi kimia, yang didalamnya terdapat pembentukan produk-produk *intermediate*. Mekanisme reaksi *in-situ* epoksidasi dapat dilihat seperti pada Gambar 5.



Gambar 5 Skema reaksi *in-situ* epoksidasi(Goud *et al.* 2007)

Beberapa hasil penelitian epoksidasi yang telah dilakukan oleh peneliti lain dapat dilihat pada Tabel 14.

Tabel 14 Ringkasan laporan penelitian terdahulu untuk reaksi epoksidasi

Parameter	Goud <i>et al.</i> 2006	Goud <i>et al.</i> 2006
Bahan baku	Minyak karanja	Minyak mahua
Jumlah bahan baku	1 mol etilen tidak jenuh	1 mol etilen tidak jenuh
CH ₃ COOH atau HCOOH	CH ₃ COOH	CH ₃ COOH
Jumlah asam	0,3-0,8 mol	0,25-0,8 mol
Jumlah H ₂ O ₂	1,1-2,5 mol	0,8-2,0 mol
Katalis	Asam sulfat	Asam sulfat
Jumlah katalis	% Total dari berat H ₂ O ₂ dan CH ₃ COOH	% Total dari berat H ₂ O ₂ dan CH ₃ COOH
Pelarut	Tidak aplikasikan	Tidak aplikasikan
Jumlah pelarut	Tidak aplikasikan	Tidak aplikasikan
Suhu reaksi	30-85°C	30-85°C
Waktu reaksi	Tidak aplikasikan	Tidak aplikasikan

Tabel 14 Lanjutan

Parameter	Cai <i>et al.</i> 2008	Campanella <i>et al.</i> 2008
Bahan baku	Minyak kedelai olahan	Minyak kedelai olahan
Jumlah bahan baku	150 gr minyak	1 mol etilen tidak jenuh
CH ₃ COOH atau HCOOH	CH ₃ COOH	HCOOH
Jumlah asam	35 gram	0,3-0,5 mol
Jumlah H ₂ O ₂	165 gr	1,1, 2 atau 5 mol
Katalis	Asam sulfat	Tidak dibutuhkan
Jumlah katalis	Tidak aplikasikan	Tidak dibutuhkan
Pelarut	Tidak aplikasikan	Benzena
Jumlah pelarut	Tidak aplikasikan	Tidak aplikasikan
Suhu reaksi	45, 65, dan 75°C	20-40°C
Waktu reaksi	12 jam	> 20 jam

Tabel 14 Lanjutan

Parameter	Lee <i>et al.</i> 2009	Milchert <i>et al.</i> 2010
Bahan baku	Metil ester dari distilasi asam lemak sawit	Rapeseed oil
Jumlah bahan baku	1 mol etilen tidak jenuh	140 gr Rapeseed oil
CH ₃ COOH atau HCOOH	HCOOH	CH ₃ COOH
Jumlah asam	0,5-1,5 mol	10,5 gr
Jumlah H ₂ O ₂	2,0-6,0 mol	30% berat
Katalis	Tidak aplikasikan	Asam sulfat
Jumlah katalis	Tidak aplikasikan	4,1 gr
Pelarut	Tidak aplikasikan	Tidak aplikasikan
Jumlah pelarut	Tidak aplikasikan	Tidak aplikasikan
Suhu reaksi	50, 60, dan 70°C	Tidak dilaporkan
Waktu reaksi	Tidak dilaporkan	Tidak dilaporkan

Optimasi Proses Menggunakan *Response Surface Method (RSM)*

Optimasi adalah penggunaan suatu metoda untuk mendapatkan penyelesaian dengan biaya yang efektif dan efisien pada suatu permasalahan atau perancangan proses. Teknik optimasi ini merupakan suatu alat kuantitatif dalam pembuatan keputusan industri. Berbagai permasalahan dalam disain, konstruksi, operasi dan analisa pabrik dapat diselesaikan dengan optimasi. Optimasi meliputi optimasi teknik, sains, dan bisnis. Suatu permasalahan teknik ditunjukkan sebagai suatu proses yang direpresentasikan dengan menggunakan beberapa persamaan atau dengan data eksperimen. Tujuan dari optimasi adalah untuk mendapatkan nilai variabel proses yang menghasilkan nilai terbaik dari kriteria kinerja yang ada. Optimasi dapat diterapkan pada berbagai proses dan pabrik kimia, misalnya : penentuan lahan terbaik untuk lokasi pabrik, jalur tangker untuk distribusi produk *crude* dan *refined*, ukuran dan *lay out* pipa, perancangan alat, penjadwalan, pemeliharaan dan penggantian alat, pengoperasian alat-alat seperti reaktor, pipa, kolom, dan absorber. Tujuan melakukan optimasi adalah jumlah produksi meningkat, operasional rendah, biaya dan energi minimal. Tahapan untuk menyelesaikan permasalahan optimasi adalah (1) Analisis proses dengan variabel proses dan karakteristik spesifik; (2) Menentukan kriteria optimasi dan menentukan tujuan menggunakan variabel di atas sehingga menghasilkan model kinerja (model ekonomis); (3) Menggunakan persamaan matematis, mengembangkan model proses atau alat yang tepat (*valid*) berhubungan dengan variabel *input-output* proses dan koefisien terkait. Menggunakan batasan kesamaan dan ketidaksamaan dengan prinsip-prinsip neraca massa dan neraca panas, hubungan empiris, konsep implisit dan batasan luar. Melakukan identifikasi variabel bebas dan tak bebas; (4) Jika formulasi masalah terlalu besar, pecahkan menjadi beberapa bagian dan sederhanakan tujuan dan model; (5) Menggunakan teknik optimasi yang tepat untuk menyelesaikan model matematis masalah tersebut. (6) Cek jawaban dan tentukan sensitivitas hasil terhadap perubahan koefisien dan asumsi yang digunakan (Edgar dan Himmelblau 2001).

Beberapa metoda optimasi dapat dilakukan dengan cara *Linier least square*, *Non linier least square* dengan penyelesaian numeris menggunakan metode *Quasi Newton*, *Newton*, *Secant*, *Hooke-Jeeves* atau *Simplex*. Teknik matematis yang lain adalah dengan cara *Lagrange*, *Steepest Ascent* atau *Descent*, dan *Response Surface* (Peters dan Timmerhaus 1981; Edgar dan Himmelblau 2001). Penyelesaian optimasi dapat dilakukan baik dengan program yang dibuat sendiri dengan menggunakan berbagai bahasa program misalnya *Visual Basic*, *Delphi*, *Matlab* dan sebagainya. Masalah optimasi dalam proses kimia dapat diselesaikan dengan menggunakan metode permukaan respon (Wu *et al.* 1999).

Untuk memahami seberapa jauh suatu proses yang optimum dipengaruhi oleh sejumlah variabel, sering diperlukan data-data percobaan dalam jumlah besar dan membutuhkan waktu lama, yang secara otomatis juga akan memerlukan biaya dalam jumlah yang besar. Beberapa teknik statistika dan matematika sering dipakai untuk melakukan pendekatan guna memperoleh pemahaman terhadap kondisi optimum dari suatu proses, tanpa memerlukan data yang terlampau banyak, salah satunya adalah metode permukaan respon (RSM).

Metode permukaan respon (*response surface method*) merupakan sekumpulan teknik matematika dan statistika yang berguna untuk menganalisis

permasalahan dimana beberapa variabel independen mempengaruhi variabel respon dan tujuan akhirnya adalah untuk mengoptimalkan respon. Ide dasar metode ini adalah memanfaatkan desain eksperimen berbantuan statistika untuk mencari nilai optimal dari suatu respon. Metode ini pertama kali diajukan sejak tahun 1951 dan sampai saat ini telah banyak dimanfaatkan baik dalam dunia penelitian maupun aplikasi industri. Misalnya, dengan menyusun suatu model matematika, peneliti dapat mengetahui nilai variabel-variabel independen yang menyebabkan nilai variabel respon menjadi optimal.

Metode perancangan eksperimen RSM menggabungkan teknik matematika dengan statistika yang digunakan untuk membuat dan menganalisa suatu respon Y yang dipengaruhi oleh beberapa variabel bebas atau faktor X guna mengoptimalkan respon tersebut. Menurut Sudjana (1994), semua variabel ini dapat diukur dan diketahui bahwa Y merupakan fungsi dari faktor-faktor x , hubungan antara keduanya secara umum dapat ditulis dalam bentuk $Y = f(x_1, x_2, \dots, x_k)$. Proses optimasi menggunakan RSM melalui 2 tahap, yaitu ordo pertama yang digunakan untuk mencari daerah optimal, kemudian dilanjutkan ke ordo kedua guna mencari titik optimal. Hubungan antara respon Y dan faktor-faktor X untuk model ordo pertama dapat ditulis sebagai berikut:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \varepsilon \quad (1)$$

Sementara, model ordo kedua dirumuskan sebagai berikut:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=i+1}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (2)$$

Dimana β_0 melambangkan koefisien regresi, sedangkan ε menunjukkan *error*. Pelaksanaan RSM dalam suatu proses perlu melalui beberapa tahap perencanaan seperti yang diuraikan oleh Cochran dan Cox (1962), yaitu: (1) Menentukan model persamaan ordo pertama, dimana suatu desain eksperimen dilakukan untuk mengumpulkan data dan arah penelitian selanjutnya; (2) Menentukan level faktor untuk pengumpulan data selanjutnya; (3) Menentukan model persamaan ordo kedua, dimana penentuan model ini dilakukan dengan melakukan desain eksperimen dengan level yang telah ditetapkan pada ordo pertama; (4) Menentukan titik optimum dari faktor-faktor yang diteliti. Berdasarkan tahapan tersebut, perlu adanya pertimbangan dalam pelaksanaan RSM, yaitu bagaimana menentukan faktor dan level yang sesuai dengan model yang akan dikembangkan. Jika faktor atau level yang dipilih dalam suatu eksperimen tidak tepat, akan besar kemungkinan terjadi ketidakcocokan model, hal ini akan membuat penelitian yang dilakukan bersifat bias. Penggunaan metode permukaan respon (RSM) dalam kegiatan optimasi memiliki beberapa manfaat pada penerapannya, antara lain: (1) Menunjukkan bagaimana variabel respon Y dipengaruhi oleh variabel bebas x di wilayah yang diperhatikan secara tertentu; (2) Menentukan pengaturan variabel bebas yang paling tepat dimana akan memberikan hasil yang memenuhi spesifikasi dari respon yang diharapkan; (3) Mengeksplorasi ruang dari variabel bebas x untuk mendapatkan hasil maksimum dan menentukan sifat dasar dari nilai maksimum.

Kinetika Reaksi

Kinetika reaksi adalah ilmu yang mempelajari laju reaksi kimia, faktor-faktor yang mempengaruhinya serta penjelasan hubungannya terhadap mekanisme reaksi. Mekanisme reaksi dapat diramalkan dengan bantuan pengamatan dan pengukuran besaran termodinamika suatu reaksi, dengan mengamati arah jalannya reaktan maupun produk suatu sistem. Syarat untuk terjadinya suatu reaksi kimia bila terjadi penurunan energi bebas Gibbs ($\Delta G < 0$). Kesetimbangan termodinamika dicapai pada saat energi Gibbs minimal, dan kesetimbangan kinetika reaksi dicapai pada laju reaksi tertentu. Pada titik kesetimbangan, laju keberadaan produk harus sama dengan laju hilangnya reaktan. Secara ideal saat reaktan A dan B bereaksi untuk membentuk produk C dan D, reaksi dapat ditunjukkan sebagai berikut :



Laju reaksi (a) dapat ditulis melalui persamaan (3) dan (4).

$$r_r = -dC_A/dt = k_1 C_A^\alpha C_B^\beta \quad (3)$$

$$r_p = dC_C/dt = k_2 C_C^\gamma C_D^\delta \quad (4)$$

Dimana α , β , γ , dan δ adalah urutan reaksi A, B, C, dan D. Pada kesetimbangan, laju reaksi persamaan (1) sama dengan laju reaksi persamaan (2), atau $r_r = r_p$. Kedua reaksi tersebut dapat digabungkan menjadi bentuk persamaan (5).

$$r = k_2 C_C^\gamma C_D^\delta = k_1 C_A^\alpha C_B^\beta \quad (5)$$

Sehingga menghasilkan konstanta kesetimbangan (persamaan 6).

$$K = k_1/k_2 = C_C^\gamma C_D^\delta / C_A^\alpha C_B^\beta \quad (6)$$

K merupakan konstanta kesetimbangan, k_1 dan k_2 adalah konstanta laju reaksi serta C_A , C_B , C_C , dan C_D menggambarkan konsentrasi komponen A, B, C, dan D. Laju reaksi didefinisikan sebagai perubahan pereaksi ataupun produk dalam satu satuan reaksi. Data yang diperlukan pada perhitungan desain reaktor adalah kecepatan berlangsungnya reaksi (r) tersebut.

Energi Aktifasi

Energi aktivasi (E_a) adalah energi minimum yang diperlukan oleh suatu reaksi kimia agar dapat berlangsung. Pada reaksi *endoterm*, energi yang diperlukan untuk memutuskan ikatan dan sebagainya disuplai dari luar sistem. Pada reaksi *eksoterm*, yang membebaskan energi, ternyata juga membutuhkan suplai energi dari luar untuk mengaktifkan reaksi tersebut. Dalam kinetika, suatu reaksi berlangsung melalui beberapa tahap. Diawali dengan tumbukan antar partikel reaktan. Setelah reaktan bertumbukan, maka akan terjadi penyusunan ulang ikatan dalam senyawa reaktan menjadi susunan ikatan yang berbeda (membentuk senyawa produk). Dalam penyusunan ini, akan ada pemutusan ikatan dan pembentukan ikatan yang baru, yang membutuhkan sejumlah energi. Ketika beberapa ikatan reaktan putus dan beberapa ikatan baru terbentuk, tercapailah suatu keadaan dimana dalam sistem terdapat sejumlah reaktan dan produk. Keadaan ini disebut sebagai transisi kompleks. Dalam keadaan transisi kompleks, memiliki campuran antara produk dan reaktan yang cenderung kurang stabil, karena produk yang terbentuk dapat membentuk reaktan kembali. Keadaan ini memiliki energi yang cukup tinggi, karena sistem tidak stabil. Proses untuk

mencapai keadaan transisi kompleks membutuhkan energi yang disuplai dari luar sistem. Energi inilah yang disebut dengan energi aktivasi. Pada reaksi *endoterm* ataupun *eksoterm*, keduanya memiliki energi aktivasi yang positif, karena keadaan transisi kompleks memiliki tingkat energi yang lebih tinggi dari reaktan (Vogel 1994). Semakin besar konstanta laju reaksi maka semakin besar laju reaksinya. Konstanta laju reaksi dipengaruhi oleh beberapa faktor antara lain suhu, frekuensi tumbukan dan energi aktivasi. Persamaan hubungan konstanta laju reaksi dengan faktor yang berpengaruh dapat dinyatakan dengan persamaan *Arrhenius* (persamaan 7).

$$k = A e^{E_a/RT} \quad (7)$$

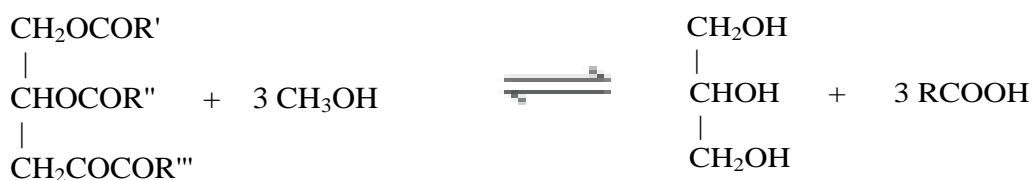
Dimana k adalah konstanta laju reaksi, A adalah faktor frekuensi tumbukan, E_a adalah energi aktivasi, T adalah suhu mutlak dan R tetapan gas. Semakin besar konsentrasi reaktan maka semakin besar kecepatan reaksinya. Biasanya pada awal reaksi kecepatan reaksi paling besar, kemudian semakin lama konsentrasi reaktan semakin kecil sehingga kecepatan reaksi semakin kecil.

Pengembangan Model Kinetika Reaksi

Data kinetika sangat penting untuk proses pengembangan desain reaktor kimia. Meskipun banyak informasi tentang kinetika transesterifikasi minyak nabati menjadi metil ester, termasuk dari minyak kedelai, *rapeseed*, *canola* dan minyak sawit (Darnoko dan Cheryan 2000; Wenzel *et al.* 2006; Singh dan Fernando 2007; Stamenkovic *et al.* 2008; Cao *et al.* 2009; Klofutar *et al.* 2010). Namun laporan tentang studi kinetika transesterifikasi metil ester berbasis minyak nyamplung dengan alkohol polihidrat menjadi trimetilolpropana ester dan kinetika *in-situ* epoksidasi trimetilolpropana ester dengan asam perasetat belum banyak dikaji. Untuk itu perlu dikaji pengembangan model kinetika reaksi transesterifikasi dan *in-situ* epoksidasi.

Transesterifikasi

Transesterifikasi (juga disebut alkoholisis) adalah reaksi antara minyak dengan alkohol untuk membentuk atau menghasilkan ester dan gliserol. Ester ini disebut FAME (*Fatty Acid Methyl Ester*). Katalis yang biasanya digunakan untuk meningkatkan laju reaksi adalah katalis basa, asam atau enzim. Transesterifikasi menggunakan katalis basa jauh lebih cepat dibandingkan dengan katalis asam. Reaksi transesterifikasi ini menggunakan reaktan metanol. Gambar 6 memperlihatkan reaksi trigliserida dan metanol menjadi metil ester.



Gambar 6 Reaksi antara trigliserida dan metanol

Metode reaksi untuk alkoholisis minyak nyamplung menjadi metil ester telah ditetapkan, dan merupakan reaksi *reversible* dan dapat dikatalisasi dengan

asam (HCl, H₂SO₄, BF₃) atau basa (NaOCH₃, KOH, dan NaOH). Agar reaksi dapat diselesaikan maka kesetimbangan harus berpindah ke arah kanan. Ini bisa dicapai dengan mengeliminasi salah satu produk dari reaksi atau menggunakan alkohol berlebih. Reaksi selanjutnya yaitu transesterifikasi antara trimetilolpropana (TMP) dengan metil ester nyamplung menghasilkan trimetilolpropana ester (TMP ester), yang dapat dilihat pada Gambar 7.

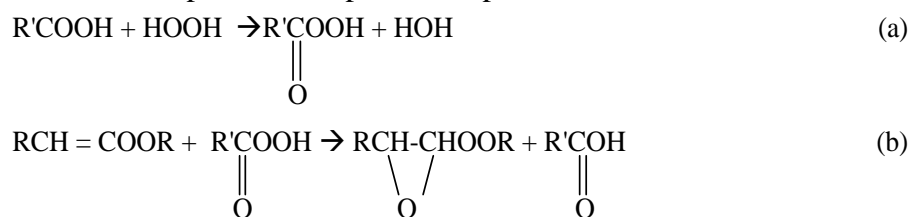


Gambar 7 Reaksi antara minyak nyamplung dan trimetilolpropana

Studi kinetika transesterifikasi metil ester berbasis minyak sawit dan jarak pagar telah dikaji (Kamil dan Yusuf 2010 ; Hamid dan Yunus 2012 ; Gunam *et al.* 2012), namun studi kinetika metil ester berbasis minyak nyamplung dengan alkohol polihidrat belum dikaji. Kajian kinetika yang dilakukan oleh Kamil dan Yusuf (2010) maupun Hamid dan Yunus (2012), dalam menentukan nilai konstanta laju reaksi menggunakan metode diferensial. Penelitian tersebut memerlukan berbagai asumsi untuk menyederhanakan reaksi kompleks dan hanya mempertimbangkan efek dari reaksi maju dalam memprediksi nilai konstanta laju reaksi. Selain itu, model kinetika tersebut hanya berlaku pada awal reaksi. Di luar batas ini, asumsi reaksi *ireversibel* yang diterapkan dalam model tersebut tidak berlaku lagi. Gunam *et al.* 2012 mengkaji kinetika reaksi transesterifikasi metil ester *jatropha curcas* untuk menentukan nilai konstanta laju reaksi menggunakan metode integral, reaksi secara *overall*, dan tidak memperhitungkan konstanta laju reaksi reversibel. Pada penelitian ini, reaksi transesterifikasi metil ester dan alkohol polihidrat memperhitungkan nilai konstanta laju reaksi secara reversibel.

Epoksidasi TMP Ester

Epoksidasi merupakan salah satu jenis reaksi oksidasi yang terjadi pada alkena. Reaksi tersebut menyerang ikatan ganda karbon pada alkena dan mengubahnya menjadi oksirana atau epoksida, yaitu cincin eter beranggota tiga. Epoksida lebih reaktif daripada eter lain karena ukuran cincinnya lebih kecil. Katalis yang biasanya digunakan adalah katalis asam yaitu asam formiat atau asam sulfat dan oksidator yang dipakai adalah hidrogen peroksida (H₂O₂). Hidrogen peroksida (H₂O₂) merupakan oksidator yang kuat. ini mengakibatkan reaktivitas epoksida tinggi, dibandingkan reaktifitas eter biasa. Reaksi yang terjadi melalui dua tahap, yaitu reaksi oksidasi asam menjadi asam peroksida oleh hidrogen peroksida dan kemudian reaksi epoksidasi alkena oleh asam peroksida. Mekanisme reaksi epoksidasi dapat dilihat pada Gambar 8.



Gambar 8 Reaksi epoksidasi

Data kinetika reaksi epoksidasi trimetilolpropana ester dengan asam perasetat berbasis minyak sawit telah dikaji oleh Naidir *et al.* (2011). Namun pada perhitungan tersebut tidak memperhitungkan konstanta laju reaksi produk samping yang terbentuk. Pada penelitian ini, produk samping yang terbentuk pada reaksi epoksidasi trimetilolpropana ester dan asam perasetat diperhitungkan nilai konstanta laju reaksinya.

Karakteristik Minyak Pelumas

Kualitas dari sebuah pelumas ditentukan berdasarkan pada sifat fisik dan kimianya berupa viskositas, suhu rendahnya, serta kestabilan oksidasi. Minyak dasar pembentuk pelumas komposisinya didalam pelumas sekitar 80%, oleh karena itulah dikontrol melalui sifat fisik yang dimilikinya (Rudnick 2006). Beberapa sifat penting yang dibutuhkan agar minyak pelumas dapat berfungsi dengan baik adalah sebagai berikut :

Viskositas

Viskositas merupakan suatu ukuran sifat alir fluida dibawah keadaan gravitasi, atau ukuran tahanan yang diberikan oleh pelumas untuk mengalir. Terjadinya perubahan suhu atau tekanan akan berpengaruh terhadap ikatan molekul fluida sehingga akan merubah daya alirnya. Untuk pelumasan diperlukan karakteristik viskositas yang sesuai supaya dapat membentuk lapisan film pada bagian yang dilumasi, terutama pada kondisi operasi berat. Viskositas minyak pelumas dihitung tiap 100°C dan 40°C. Klasifikasi viskositas pelumas industri menurut ISO dapat dilihat pada Tabel 15.

Tabel 15 Klasifikasi viskositas pelumas industri menurut ISO

Klasifikasi viskositas ISO	Viskositas kinematik 40°C (cSt) ASTM D445	
	Minimum	Maksimum
2	1,98	2,42
3	2,88	3,52
5	4,14	5,06
7	6,12	7,47
10	9,00	11,0
15	13,5	16,5
22	19,8	24,2
32	28,8	35,2
46	41,4	50,6
68	61,2	74,8
100	90,0	110
150	135	165
220	198	242
320	288	352
460	414	506
680	612	748
1000	900	1100

Sumber : Lubrizol Corp 1999

Indeks Viskositas

Tinggi rendahnya indeks viskositas menunjukkan ketahanan kekentalan minyak pelumas terhadap perubahan suhu. Semakin tinggi angka indeks viskositas minyak pelumas, maka semakin kecil perubahan viskositasnya pada penurunan atau kenaikan suhu. Nilai indeks viskositas dibagi menjadi tiga golongan, yaitu: (1) HVI (*High Viscosity Index*) di atas 80, (2) MVI (*Medium Viscosity Index*) 40 – 80, dan (3) LVI (*Low Viscosity Index*) di bawah 40.

Sifat Suhu Rendah

Penggunaan pelumas dengan bahan dasar dari minyak nabati adalah sifat suhu rendahnya (*pour point*). Sifat alami yang dibawa oleh minyak nabati ini dapat dihubungkan dengan komposisi asam lemak jenuh yang ditemukan pada minyak yang memiliki titik lebur lebih tinggi jika dibandingkan dengan komponen asam lemak tidak jenuh. Minyak pelumas, terutama yang mempunyai viskositas tinggi dan mengandung lilin parafin akan mulai mengkristal pada suhu rendah. Proses ini cepat meningkatkan viskositas pelumas dan menyebabkan kristalisasi lebih cepat karena suhu terus menurun. Titik tuang dan titik beku dari pelumas diukur untuk menunjukkan fluiditas pada suhu rendah terutama pada suhu awal dan untuk digunakan pada daerah dingin. *Pour point* merupakan suhu terendah dimana suatu cairan mulai tidak bisa mengalir dan kemudian menjadi beku. *Pour point* perlu diketahui untuk minyak pelumas yang dalam pemakaiannya mencapai suhu yang dingin atau bekerja pada lingkungan udara yang dingin.

Titik Nyala (*Flash point*)

Titik nyala (*Flash point*) merupakan suhu terendah pada waktu minyak pelumas menyala seketika. Pengukuran titik nyala ini menggunakan alat-alat yang standar, tetapi metodenya berlainan tergantung dari produk yang diukur titik nyalanya.

Volatilitas

Volatilitas adalah sifat kemudahan menguap. Minyak pelumas harus memiliki sifat volatilitas rendah agar suhu penguapan pelumas dapat dihindari. Bila terjadi penguapan maka fungsi pelumas menjadi tidak optimal karena jumlahnya akan berkurang sehingga tidak sesuai dengan kebutuhan pelumas yang diperlukan oleh mesin, selain itu uap yang terbentuk mengganggu kinerja mesin. Volatilitas penting dalam hal pemilihan jenis pelumas sesuai dengan pemakaian. Sifat ini tidak dapat diperbaiki dengan penambahan aditif.

Stabilitas Oksidasi

Minyak pelumas digunakan pada suhu tinggi dalam waktu yang lama, maka pelumas tersebut akan mengabsorb/menyerap oksigen dari udara dan menyebabkan oksidasi, yang menghasilkan detorasi. Uji stabilitas mengukur tingkat deteriorasi tersebut. Uji ini mengevaluasi stabilitas pelumas dengan mengecek perubahan sifatnya setelah oksidasi dimana pelumas dipanaskan pada suhu khusus untuk waktu yang tertentu pula dan masukan oksigen atau udara untuk mempercepat oksidasi.

Analisis Kelayakan Finansial

Evaluasi ekonomi dilakukan untuk menentukan kelayakan didirikannya suatu industri kimia. Industri kimia yang layak didirikan adalah industri kimia yang apabila beroperasi akan mendapatkan keuntungan secara finansial. Dengan mengetahui besarnya modal, baik modal tetpa maupun modal kerja, besarnya biaya produksi, pendapatan dari penjualan produk, memperhitungkan besarnya pengeluaran tak terhingga seta besarnya pajak yang harus dibayarkan, menurut Aries dan Newton (1988), dengan alur perhitungan tertentu akan diperoleh beberapa kriteria yang digunakan sebagai tolok ukur penentuan kelayakan didirikannya suatu industri. Tolok ukur tersebut meliputi *Break event Point (BEP)*; *Pay Out Time Period (POT)*, *Discounted Cash Flow (DCF)*, *Shut Down Point (SDP)* dan *Return On Investment (ROI)*.

Break Event Poin (BEP)

Break Event Poin (BEP) adalah kapasitas produksi (dinyatakan dengan k% kapasitas penuh) dimana dengan produksi sebesar ini, maka industri tidak mengalami rugi maupun laba. Misalnya suatu industri mempunyai kapasitas produksi 100 000 ton tiap tahun. Jika dari perhitungan diperoleh harga *BEP* sebesar 40%, ini bertarti bahwa jika industri sudah beroperasi sebanyak 40.000 ton per tahun , maka industri tidak rugi dan tidak laba. Namun jika berproduksi lebih kecil dari 40.000 ton per tahun industri akan mengalami kerugian. Demikian pula sebaliknya.

Pay Out Time Period (POT)

Pay Out Time Period (POT) adalah kurun waktu dimana modal tetap yang dikeluarkan oleh industri akan kembali.

Discounted Cash Flow (DCF)

Discounted Cash Flow (DCF) adalah besarnya bunga per tahun yang biasa diperoleh pihak penanam modal. Misalnya seseorang menanam modal sebesar Rp. 100.000.000. Jika harga *DCF* sebesar 20% berarti tiap tahun akan menerima keuntungan sebesar $20\% \times \text{Rp. } 100.000.000 = \text{Rp. } 20.000.000$. Ini berarti bahwa ditinjau dari *DCF*, industri ini menarik untuk didirikan. (karena bunga Bank sebesar 12% per tahun).

Shut Down Point (SDP)

Shut Down Point (SDP) adalah besarnya kapasitas produksi yang mengakibatkan industri tutup. Semakin kecil harga *Shut Down Point (SDP)* industri semakin layak atau menarik untuk dibangun.

Return On Investment (ROI)

Return On Investment (ROI) adalah besarnya keuntungan (dinyatakan dalam %) yang diperoleh setiap tahun. *Return On Investment (ROI)* dihitung berdasarkan besarnya modal tetap.

3 METODE

Bahan

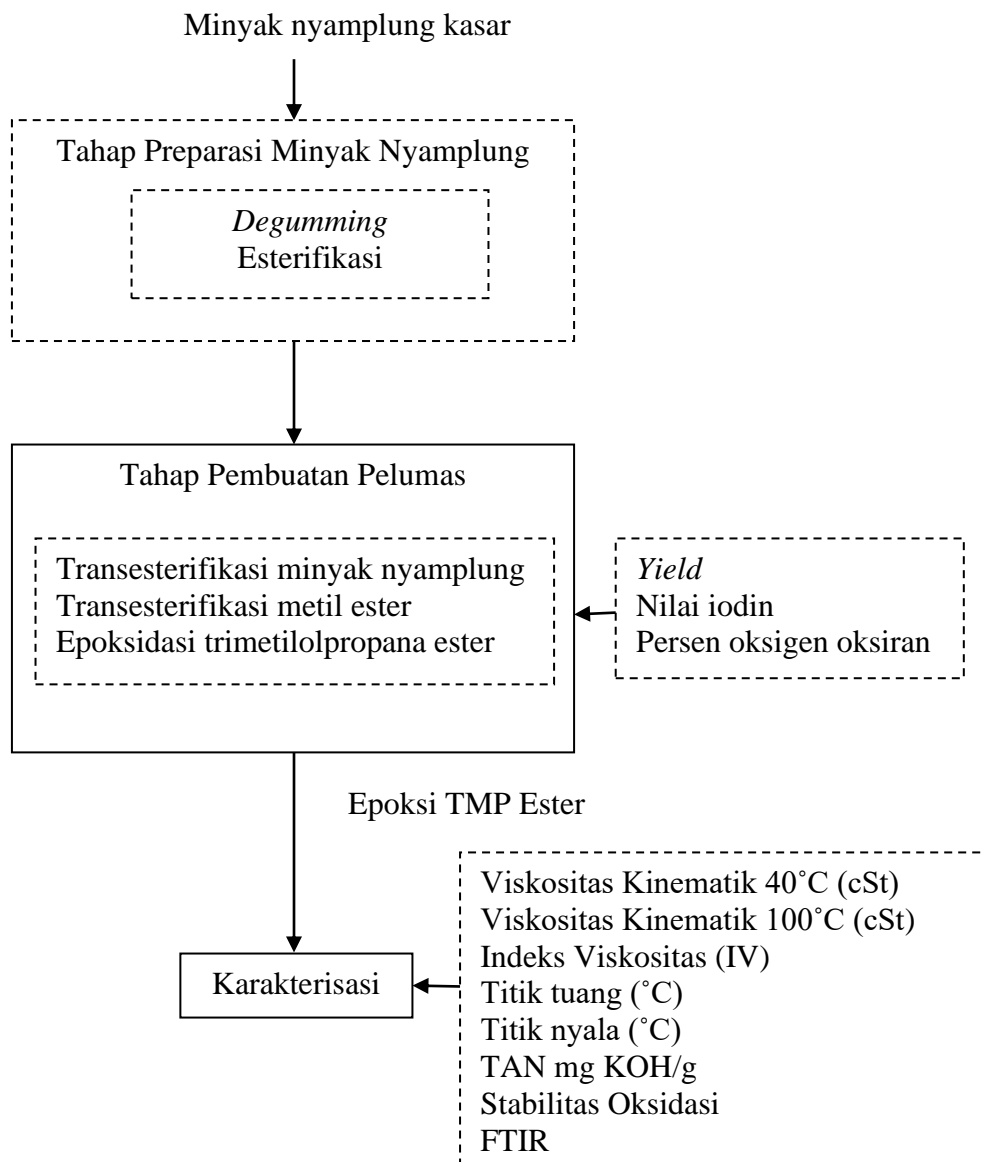
Bahan baku yang digunakan untuk pembuatan epoksi trimetilolpropana ester adalah minyak nyamplung yang diperoleh dari Pusat Penelitian Hasil Hutan Balai Kehutanan Bogor. Asam fosfat, kalsium karbonat, metanol, *2-ethyl-2-(hydroxymethyl)-1,3-propanediol*, hidrogen peroksida 50%, asam asetat glasial (>99,5%), dan asam sulfat (98%) diperoleh dari PT *Merck-Schuchardt* Jakarta. Untuk preparasi sampel, bahan yang digunakan adalah BSTFA (*N,O-Bis(trimethylsilyl) trifluoroacetamide*) dan etil asetat.

Alat

Peralatan yang digunakan untuk melaksanakan proses transesterifikasi-epoksidasi adalah seperangkat reaktor yang dilengkapi dengan termometer, dan refluks kondenser. Seperangkat distilator untuk proses pemisahan produk, penyaring, pompa vakum, dan alat-alat gelas.

Prosedur Penelitian

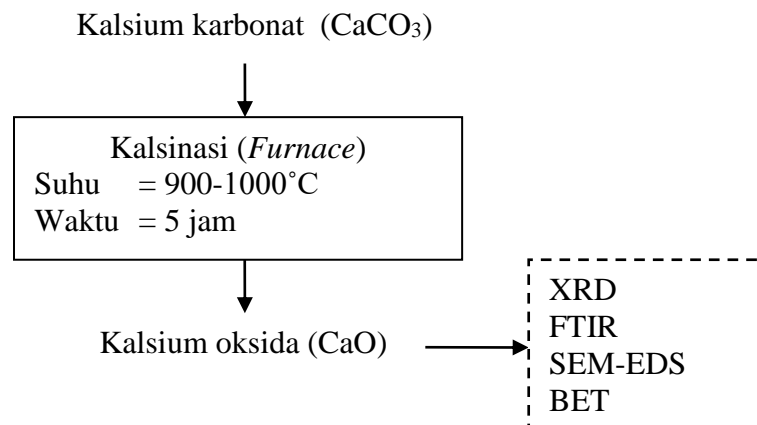
Penelitian ini dilaksanakan dalam beberapa tahap penelitian, yaitu : (1) Preparasi katalis kalsium karbonat; (2) Preparasi minyak nyamplung; (3) Pembuatan pelumas epoksi trimetilolpropana ester. Penelitian tahap pertama adalah preparasi katalis kalsium karbonat, tahap ini bertujuan untuk mendapatkan senyawa kalsium oksida. Proses kalsinasi kalsium karbonat dilakukan pada suhu 900 dan 1000 °C selama lima jam dengan kenaikan suhu 5°C per menit. Penelitian tahap kedua adalah preparasi minyak nyamplung, bertujuan untuk memurnikan minyak nyamplung agar getah atau gum pada minyak nyamplung hilang, dilakukan dengan cara *degumming* menggunakan asam fosfat 0,2-0,3% v/w. Selanjutnya minyak hasil *degumming* diesterifikasi menggunakan metanol dan katalis asam sulfat, tujuan proses ini, untuk menurunkan kadar asam lemak bebas minyak nyamplung. Pada proses ini ditetapkan rasio minyak-metanol 1:20, katalis HCl 37% sebesar 1 %b/b, suhu 60°C, waktu reaksi 60 menit dan tekanan satu atmosfer (Sahirman *et al.* 2008). Diagram alir preparasi minyak nyamplung dapat dilihat pada Gambar 10. Penelitian tahap ketiga adalah pembuatan pelumas epoksi trimetilolpropana ester, bertujuan untuk memperoleh minyak pelumas dasar sintetik yang memiliki ketahanan oksidasi sedikit lebih baik dibandingkan trimetilolpropana ester. Trimetilolpropana ester teroksidasi diharapkan telah berkurang jumlah ikatan rangkapnya. Gambar 9 memperlihatkan diagram alir penelitian studi pembuatan pelumas epoksi trimetilolpropana ester menggunakan metil ester yang berasal dari minyak nyamplung. Mula-mula minyak nyamplung dikonversikan menjadi metil ester (FAME), kemudian baru dilakukan pembuatan pelumas dasar sintetik menggunakan proses transesterifikasi dan epoksidasi. Pelumas yang diperoleh dikarakterisasi dengan beberapa pengujian.



Gambar 9 Diagram alir penelitian

Preparasi Katalis Kalsium Karbonat

Kalsium karbonat dipreparasi melalui proses kalsinasi didalam sebuah *furnace*. Kalsium karbonat ditempatkan pada *crucible* lalu dimasukkan ke dalam *furnace* pada kondisi operasi suhu 900-1000°C dengan kenaikan suhu 5°C per menit selama 5 jam. Diagram alir proses preparasi katalis kalsium karbonat menjadi kalsium oksida dapat dilihat pada Gambar 10.



Gambar 10 Preparasi kalsium karbonat

Preparasi Minyak Nyamplung

Pada tahap ini, minyak nyamplung dimurnikan dan diturunkan kadar asam lemak bebasnya menjadi minyak nyamplung hasil esterifikasi yang memiliki kadar asam lemak bebas rendah, yang akan digunakan sebagai bahan baku untuk pelumas epoksi trimetilolpropana ester.

Pemurnian Minyak Nyamplung

Minyak nyamplung kasar dimurnikan melalui proses *degumming* menggunakan asam fosfat (H₃PO₄) 20%. Minyak nyamplung disaring dengan penyaring vakum. Proses pemisahan gum (*degumming*) dilakukan dengan cara menimbang 500 gram minyak kemudian dipanaskan di atas *hotplate* hingga mencapai suhu 80°C sambil diaduk, kemudian menambahkan larutan asam fosfat konsentrasi 20% sebanyak 0,2-0,3% (v/w) dan diaduk selama 15 menit. Minyak nyamplung dimasukkan kedalam corong pemisah 500 ml dan ditambahkan air hangat (50-60°C) dengan cara penyemprotan. Corong pemisah digoyang sebentar agar air menyebar mengikat *gum* dalam minyak berupa getah atau lendir yang terdiri dari fosfatida, protein, residu, dan karbohidrat, kemudian didiamkan agar air dengan gum yang terikat turun dan terpisah dari minyak. Penyemprotan air dilakukan sampai air buangan netral (diukur dengan kertas pH pada kisaran pH 6,5-7). Air yang tersisa didalam minyak dihilangkan dengan cara memanaskan dengan *hot plate* pada suhu 105°C selama 60 menit kemudian dilanjutkan dengan pengeringan pada suhu 80°C selama 10 menit sampai tidak terdapat gelembung uap air.

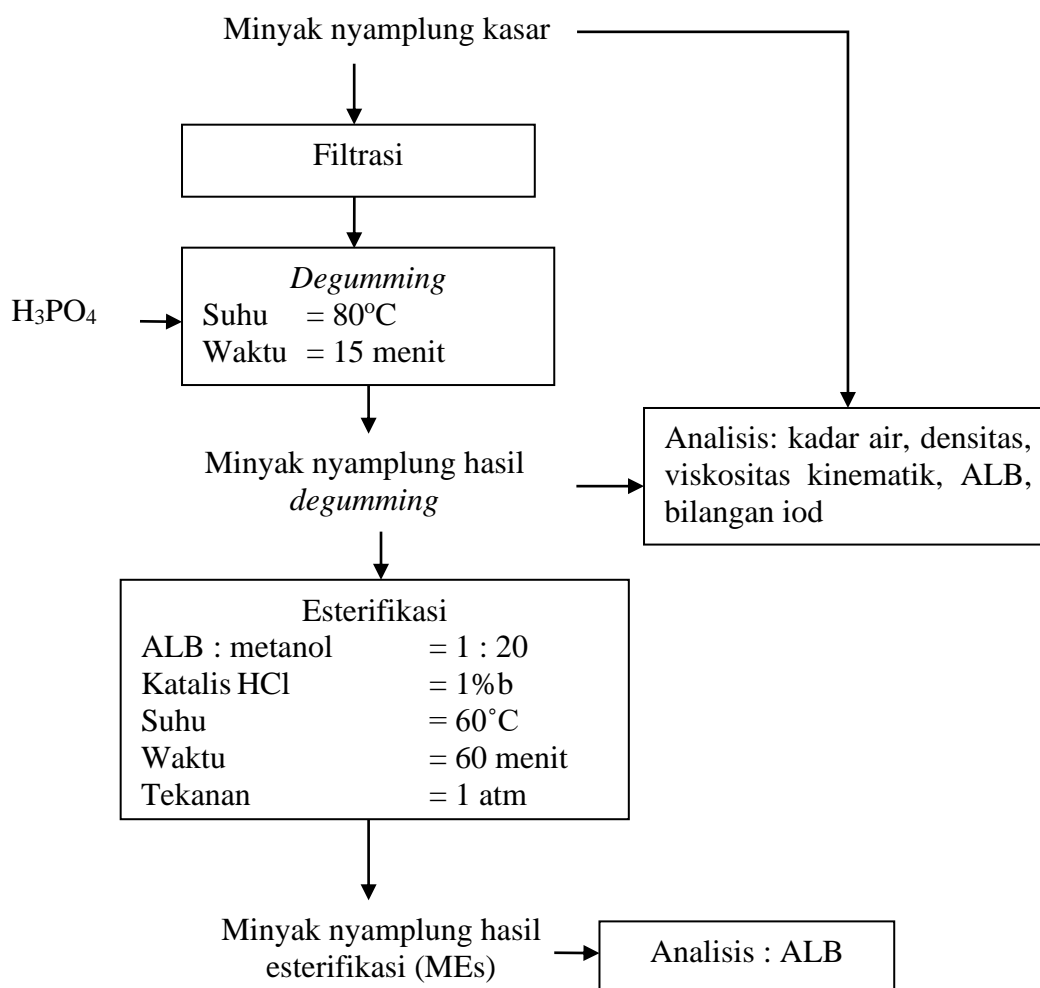
Esterifikasi Minyak Nyamplung

Esterifikasi adalah reaksi antara metanol dengan asam lemak bebas membentuk metil ester dan air menggunakan katalis asam. Reaksi esterifikasi dapat dilihat pada Gambar 11.



Gambar 11 Reaksi esterifikasi

Proses esterifikasi dilakukan dengan cara sebagai berikut : menyiapkan sebanyak 500 gram minyak nyamplung hasil *degumming*, kemudian dimasukkan dalam erlenmeyer labu bermulut ganda 1000 ml, ditambahkan metanol dengan rasio mol tertentu dan HCl teknis dengan konsentrasi tertentu. Labu mulut ganda dipasang pada kondensor untuk mengkondensasi uap metanol agar masuk kembali kedalam erlenmeyer. Reaksi dilakukan pada kondisi operasi suhu 60°C tekanan 1 atmosfer, rasio molar metanol terhadap asam lemak bebas 20 : 1, katalis HCl 1% berat dari kadar asam lemak bebas, waktu reaksi selama 60 menit, dan kecepatan pengadukan 300 rpm. Campuran reaktan dimasukkan kedalam tabung reaksi, diendapkan selama 8 jam dan kemudian diukur kadar asam lemak bebasnya pada lapisan bawah. Pengukuran kadar asam lemak bebas yang diperoleh pada proses esterifikasi sebesar 2,56%. Diagram alir proses preparasi minyak nyamplung dapat dilihat pada Gambar 12.

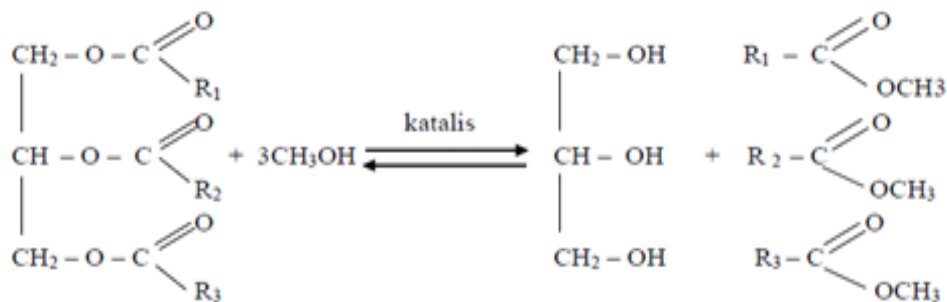


Gambar 12 Proses preparasi minyak nyamplung

Tahap Pembuatan Pelumas Epoksi TMP Ester

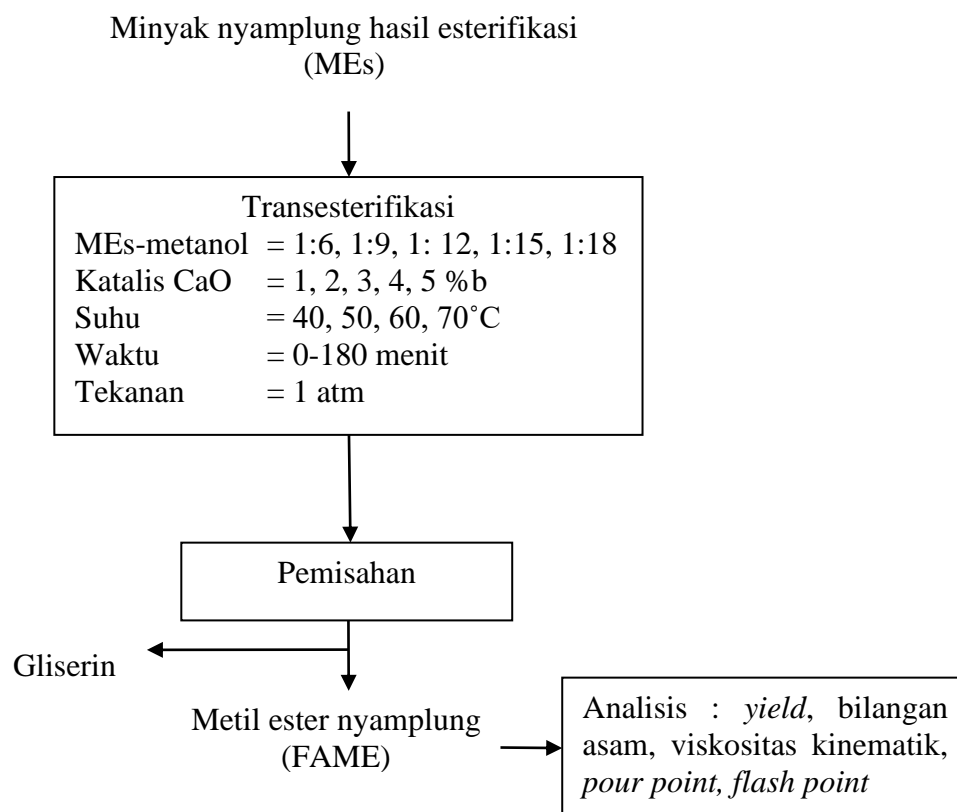
Transesterifikasi Minyak Nyamplung Hasil Esterifikasi

Transesterifikasi adalah reaksi antara minyak dengan alkohol untuk membentuk atau menghasilkan ester dan gliserol. Ester ini disebut FAME (*Fatty Acid Methyl Ester*). Katalis yang biasanya digunakan untuk meningkatkan laju reaksi adalah katalis basa, asam atau enzim. Transesterifikasi menggunakan katalis basa jauh lebih cepat dibandingkan dengan katalis asam. Reaksi transesterifikasi bersifat *reversible*, sehingga diperlukan metanol berlebih untuk menggeser kesetimbangan ke arah kanan (produk). Gambar 13 memperlihatkan reaksi transesterifikasi minyak dengan metanol.



Gambar 13 Reaksi transesterifikasi minyak nyamplung dengan metanol

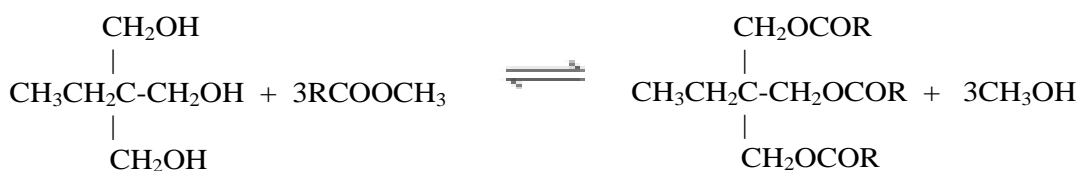
Proses transesterifikasi dilakukan dengan cara sebagai berikut : menyiapkan 500 gram minyak nyamplung hasil esterifikasi untuk dimasukkan kedalam reaktor transesterifikasi yang dilengkapi dengan kondensor untuk mengkondensasi uap metanol agar masuk kembali ke dalam erlenmeyer. Minyak nyamplung dipanaskan hingga mencapai suhu tertentu, kemudian ditambahkan larutan metanol yang telah dilarutkan kalsium oksida terlebih dahulu. Rasio molar metanol terhadap minyak 12 : 1, katalis kalsium oksida 5% dari berat minyak, kecepatan pengadukan 400 rpm dan waktu reaksi selama 120 menit. Campuran ester yang dihasilkan dikeluarkan ke bejana lain, kemudian didiamkan selama satu hari agar terpisah menjadi dua fasa yaitu metil ester dan gliserin. Pisahkan metil ester (bagian atas) dari gliserin (bagian bawah). Metil ester yang terbentuk dicuci dengan air yang mengandung asam asetat (CH_3COOH) 0,01%. Setelah itu untuk mengurangi kandungan air dalam metil ester dilakukan pemanasan pada suhu 105°C selama 60 menit. Proses dihentikan setelah warna *crude* metil ester terlihat lebih jernih dan sudah tidak terlihat lagi kandungan air didalam metil ester. Metil ester yang terbentuk dihitung bobotnya dan dianalisa *yield*, ibilangan asam, viskositas kinematik, titik tuang dan titik nyala. Diagram alir proses transesterifikasi minyak nyamplung dengan metanol menjadi metil ester dapat dilihat pada Gambar 14.



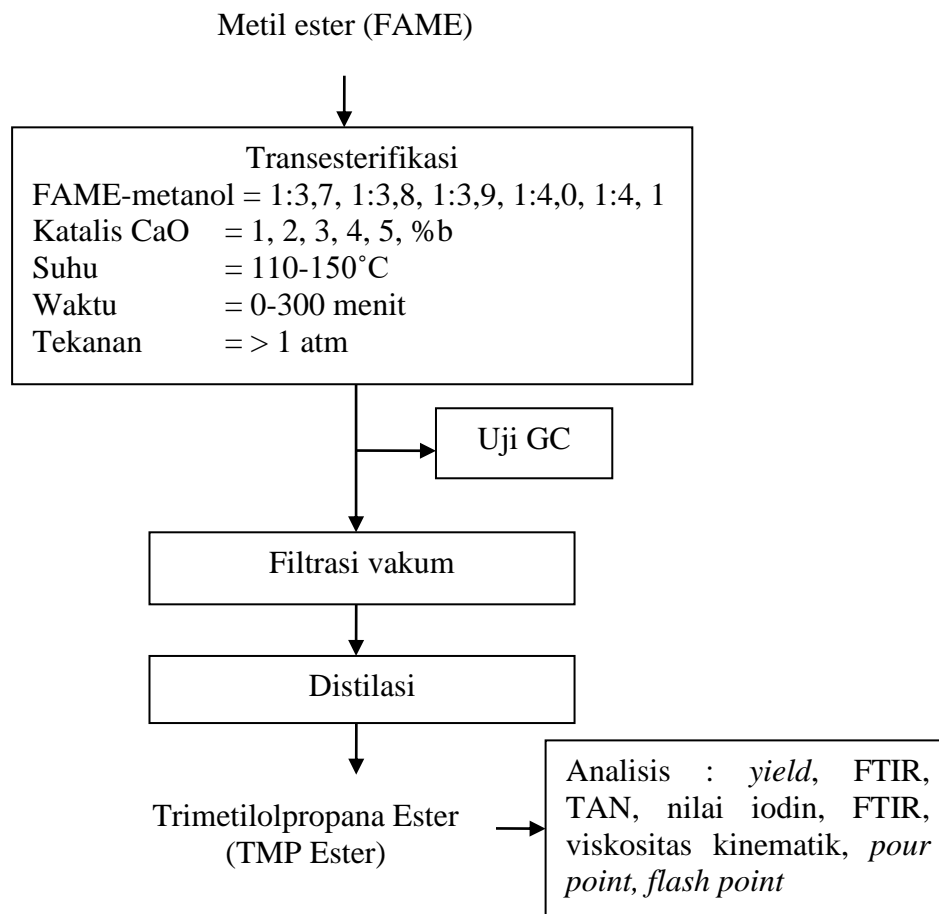
Gambar 14 Proses transesterifikasi minyak nyamplung hasil esterifikasi dengan metanol

Transesterifikasi Metil Ester

Metil ester yang dihasilkan, selanjutnya digunakan sebagai bahan baku untuk pembuatan pelumas dasar sintetik trimetilolpropana ester melalui proses reaksi transesterifikasi menggunakan katalis kalsium oksida. Reaksi transesterifikasi metil ester dengan trimetilolpropana dapat dilihat pada Gambar 15, dan diagram alir proses transesterifikasi metil ester dengan trimetilolpropana dapat dilihat pada Gambar 16.



Gambar 15 Reaksi transesterifikasi metil ester dengan trimetilolpropana

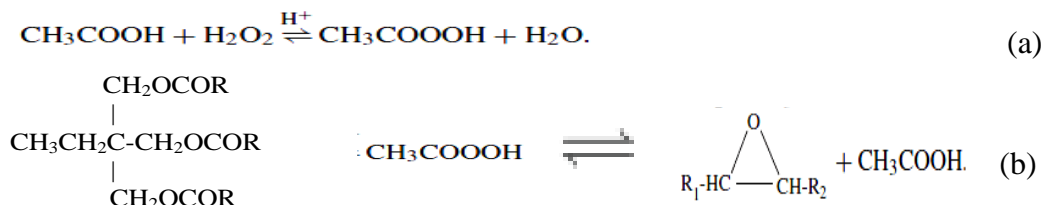


Gambar 16 Proses transesterifikasi metil ester

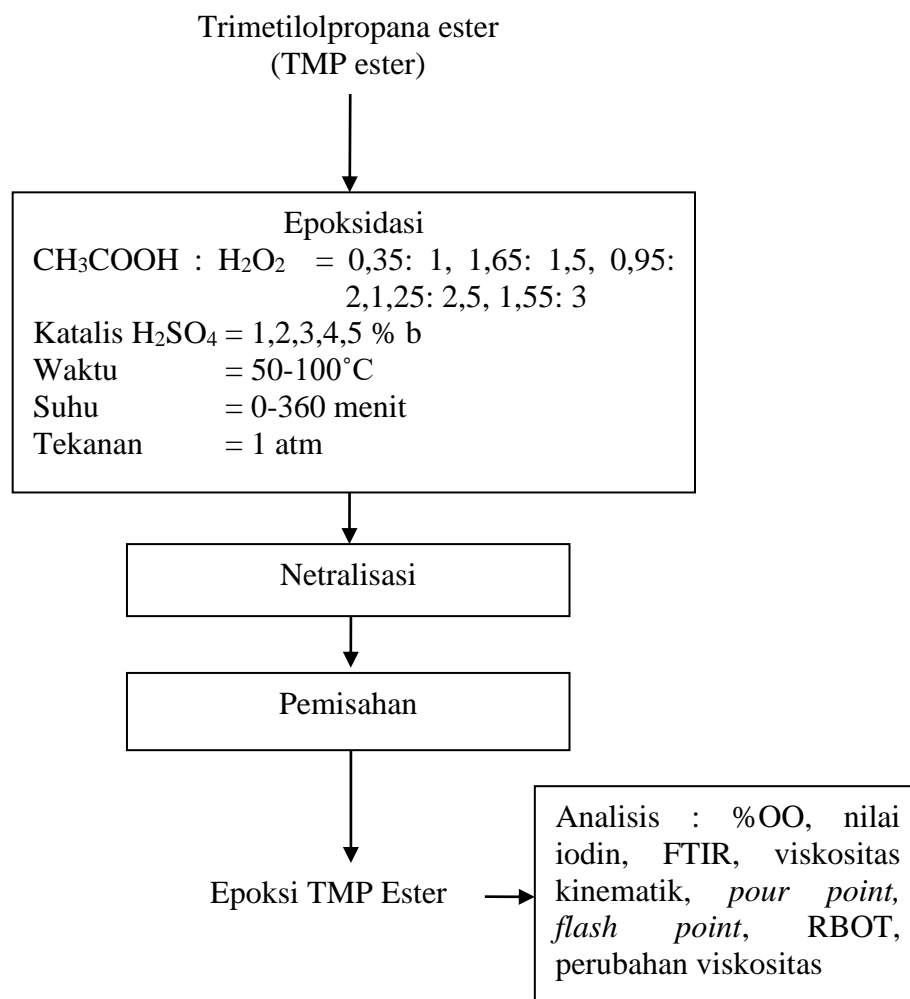
Reaksi transesterifikasi antara metil ester nyamplung dengan trimetilolpropana dilakukan didalam reaktor yang dilengkapi dengan termometer dan refluks kondenser. Reaktor dimasukkan ke dalam *oil bath* yang dikontrol dengan suhu dan diaduk. Reaktor diisi dengan 325 gram metil ester nyamplung yang sebelumnya dipanaskan pada suhu tertentu. Sejumlah dari trimetilolpropana kemudian ditambah dan dicampur untuk suhu operasi tertentu dan katalis ditambahkan. Reaksi berlangsung pada suhu yang berbeda dari 110, 120, 130, 140 dan 150°C untuk mempertimbangkan konstanta laju reaksi. Selama reaksi berjalan, dilakukan pengambilan sampel pada selang waktu tertentu untuk dilakukan analisis produk. Ketika reaksi dianggap telah sempurna, katalis harus dipisahkan dari campuran produk. Hal ini dilakukan melalui filtrasi vakum. Filtrasi vakum dijalankan dengan menggunakan aliran corong filter dengan kertas saring dan pompa vakum. Metil ester nyamplung yang tidak bereaksi dihilangkan dari produk dengan menggunakan distilasi vakum. Proses ini dilakukan didalam sebuah labu leher dua yang terhubung dengan sebuah saluran vakum melalui sebuah kondenser, *valve ulir* dan *vacuum trap*. Sampel dimasukan kedalam labu leher dua, selanjutnya dipanaskan pada suhu 180-200°C. Tekanan vakum dipertahankan dibawah 1 atmosfer selama proses berlangsung. Distilasi dianggap telah lengkap dan selesai ketika suhu turun menjadi 60°C.

Epoksidasi Trimetilolpropana Ester

Trimetilolpropana ester yang dihasilkan, selanjutnya dilakukan reaksi epoksidasi trimetilolpropana ester dan asam perasetat dengan katalis asam sulfat, yang akan menghasilkan produk epoksi trimetilolpropana ester. Reaksi epoksidasi trimetilolpropana ester dengan asam perasetat dapat dilihat pada Gambar 17 dan diagram alir proses epoksidasi metil ester dengan trimetilolpropana dapat dilihat pada Gambar 18.



Gambar 17 Reaksi epoksidasi trimetilolpropana ester dengan asam perasetat



Gambar 18 Diagram alir pembuatan epoksi trimetilolpropana ester

Proses epoksidasi dilakukan dengan cara sebagai berikut : menyiapkan sejumlah trimetilolpropana ester, lalu dimasukkan kedalam reaktor gelas leher tiga yang dilengkapi dengan pengaduk, dan pendingin balik. Reaktor direndam di dalam suatu penangas air dengan kontrol suhu ± 1 °C. Kemudian menambahkan asam asetat dan katalis asam sulfat ke dalam reaktor sambil dilakukan pengadukan. Sejumlah hidrogen peroksida (H₂O₂ 50%) ditambahkan tetes demi tetes hingga penambahan selesai dalam waktu 60 menit, dan reaksi dilanjutkan hingga waktu reaksi yang diinginkan. Sampel diambil dan waktu reaksi dihitung mulai dari saat selesainya penambahan hidrogen peroksida. Sampel tersebut kemudian dinetralkan dengan menambahkan larutan sodium bikarbonat hingga mencapai pH 5, dikocok, disentrifugasi, dan dipisahkan di dalam corong pemisah. Proses penetralan ini diulang sebanyak dua kali hingga bebas asam. Selanjutnya sampel dianalisis untuk mengetahui persen oksigen oksiran dan nilai iodin.

Karakterisasi Sifat Fisik Produk

Pelumas dasar sintetik TMP ester dan epoksi TMP ester yang dihasilkan dianalisa untuk mengetahui kualitas dari produk yang dihasilkan. Analisa produk meliputi viskositas kinematik 40°C dan 100°C, indeks viskositas, densitas, titik tuang, titik nyala, TAN, warna, stabilitas oksidasi dan FTIR.

Viskositas Kinematik

Viskositas minyak pelumas dapat berubah-ubah oleh pengaruh suhu. Bila suhunya naik, maka viskositasnya akan turun. Sebaliknya bila suhu turun maka viskositasnya akan naik. Minyak pelumas yang berada dibawah suhu tinggi, viskositasnya tidak boleh terlalu rendah karena lapisan pelumas yang berada diantara dua komponen mesin yang bergerak akan sobek dan terjadi kontak antara komponen tersebut, sehingga mengakibatkan terjadinya keausan. Demikian juga bila minyak pelumas berada dibawah beban atau tekanan tinggi, maka diperlukan minyak pelumas dengan viskositas tinggi agar fungsi perapatan tetap terpenuhi. Pengujian viskositas pada suhu 40 °C dilakukan dengan metode ASTM D445.

Indeks Viskositas (VI)

Indeks viskositas (VI) merupakan bilangan empiris yang menunjukkan sifat perubahan viskositas minyak pelumas terhadap perubahan suhu. Minyak pelumas dengan indeks viskositas (VI) lebih rendah adalah minyak pelumas dengan rentang perubahan viskositas yang lebih besar untuk perbedaan suhu yang sama. Minyak pelumas dengan indeks viskositas tinggi, pelumasannya akan berlangsung lebih baik dengan rentang perbedaan suhu yang lebih lebar. Oleh karena itu, indeks viskositas minyak pelumas dibatasi oleh nilai minimumnya.

Densitas

Densitas adalah perbandingan berat massa (kg) per berat volume (m³). Densitas suatu pelumas merupakan fungsi dari suhu. Kegunaan dari parameter densitas adalah sebagai indikator kelarutan aditif pada pelumas dan pendukung adanya fraksi-fraksi kontaminan pada pelumas. Pengujian titik tuang dilakukan dengan metode ASTM D4052.

Titik Tuang

Titik tuang atau *pour point* adalah indikator mudah atau tidaknya minyak pelumas tersebut membeku pada suhu tertentu. Apabila minyak pelumas cepat membeku, maka pelumasan akan mengalami kegagalan. Oleh karena itu titik tuang perlu dibatasi nilai maksimumnya. Pengujian titik tuang dilakukan dengan metode ASTM D97.

Titik Nyala

Titik nyala minyak pelumas adalah kondisi penguapan jenuh diatas permukaan minyak pelumas dibawah suhu minimum, dimana pada kondisi ini minyak pelumas akan mudah menyala (terbakar sesaat). Selain itu juga dapat mengidentifikasi sifat penguapan jenis minyak pelumas dasar yang digunakan pada formulasi. Oleh karena itu karakteristik titik nyala perlu dibatasi nilai minimumnya. Titik nyala merupakan sifat pelumas yang digunakan untuk prosedur penyimpanan agar aman dari bahaya kebakaran. Semakin tinggi titik nyala suatu pelumas berarti semakin aman dalam penggunaan dan penyimpanan. Pengujian titik nyala dilakukan dengan metode ASTM D93.

Total Acid Number

Total Acid Number (TAN) menunjukkan kadar asam dalam pelumas (satuan mg KOH/g sampel). Parameter *Total Acid Number* (TAN) ini berfungsi untuk menunjukkan sisa umur hidup pelumas terutama untuk pelumas industri. Pengujian *total acid number* (TAN) dilakukan dengan metode ASTM D974.

Warna

Standar penentuan warna pelumas dari putih air sampai hitam pekat. Parameter warna dapat ditentukan dengan menggunakan alat *Lovibond* (ASTM D1500) dengan ketentuan sebagai berikut : 0-8 (0, 0.5, 1, 1.5, ..., 8.0)

Semakin tinggi angkanya semakin tua warnanya

L = less (kurang), jika warnanya diantara 2 angka

L 2.0 = warna antara 1.5 dan 2.0

FTIR

Transformasi *Fourier* spektroskopi inframerah (FT-IR) adalah salah satu teknik yang digunakan untuk mengukur inframerah spektrum absorpsi, emisi, fotokonduktivitas atau hamburan raman dari cairan, padatan atau gas. Peralatan yang digunakan adalah seperangkat Alat *Fourier Transform Infrared* (FT-IR), dan pereaksi n-propana.

Optimasi Proses Menggunakan Metode Permukaan Respon (RSM)

Optimasi kondisi proses transesterifikasi-epoksidasi digunakan pada penelitian ini dalam rangka untuk mendapatkan kondisi proses yang optimal. Salah satu alat yang digunakan untuk mengoptimasi adalah metode permukaan respon (RSM). Metode ini dapat memprediksi respon yang akan diperoleh akibat dari variabel-variabel yang mempengaruhinya. Pada dasarnya analisis permukaan

respon adalah serupa dengan analisis regresi yaitu menggunakan prosedur pendugaan parameter fungsi respon berdasarkan metoda kuadrat terkecil.

Langkah pertama dari metode permukaan respon adalah menemukan hubungan antara respon y dengan variabel independen x_i melalui persamaan polinomial orde satu (model ordo satu). Dinotasikan variabel-variabel independen dengan x_1, x_2, \dots, x_k . Variabel-variabel tersebut diasumsikan terkontrol dan mempengaruhi variabel respon y yang diasumsikan sebagai variabel random. Jika respon dimodelkan secara baik dengan fungsi linier dari variabel-variabel independen x_i , maka aproksimasi fungsi dari model orde satu mengikuti persamaan (8).

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \varepsilon \quad (8)$$

Dengan y : variabel *dependent* (respon), x_i : faktor-faktor yang berpengaruh terhadap variabel respon, $i = 1, 2, \dots, k$ dan ε : komponen residual (*error*) yang bersifat random dan terdistribusi secara identik dan saling bebas (*Independent Identically Distributed-IID*) dengan distribusi normal pada nilai rata-rata 0 dan varian σ^2 . Secara matematis dinyatakan dengan $\varepsilon \approx \text{IID Normal}(0, \sigma^2)$.

Selanjutnya pada keadaan mendekati respon, model ordo dua disyaratkan untuk mengaproksimasi respon karena adanya lengkungan (*curvature*) dalam permukaannya. Analisis permukaan respon ordo dua disebut sebagai analisis kanonik. Metode kuadrat terkecil digunakan untuk mengestimasi parameter-parameter pada fungsi-fungsi aproksimasi tersebut. Model ordo dua dinyatakan dengan persamaan (9).

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=i+1}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (9)$$

Dimana : Y = variabel respon, $\beta_i, \beta_{ii}, \beta_{ij}$ = parameter regresi, x_i = variabel bebas dan ε = komponen galat.

Central Composite Desain (CCD) digunakan pada percobaan ini dengan tiga puluh kali percobaan. Rancangan faktorial terdiri dari 6 titik pusat, 8 titik aksial, dan 16 titik faktorial. Rancangan desain dapat dilihat pada Lampiran 5. Karakteristik permukaan respon digunakan untuk menentukan jenis titik stasioner, apakah maksimum, minimum atau titik pelana. Titik stasioner dapat diidentifikasi dengan mentransformasikan fungsi respon dari titik asal $x(0,0,\dots,0)$ ke titik stasioner x_0 dan sekaligus merotasikan sumbu koordinatnya. Koefisien determinasi *R-square* dan *R-square adjust* ditentukan oleh persamaan (10 dan 11).

$$R^2 = 1 - \frac{\text{SS residual}}{\text{SS model} + \text{SS residual}} \quad (10)$$

$$R^2_{\text{adj}} = 1 - \frac{\text{SS residual}/\text{DF residual}}{(\text{SS model} + \text{SS residual})/(\text{DF model} + \text{DF residual})} \quad (11)$$

Dimana *SS* (*Sum Square*) dan *DF* (*Degree of Freedom*) adalah jumlah kuadrat dan derajat kebebasan masing-masing. Program Minitab digunakan untuk analisa regresi (ANOVA). *R-square* adalah faktor untuk memeriksa variabilitas

independen variabel. Sementara itu, *F-test* adalah untuk memeriksa statistik signifikansi model (Montgomery *et al.* 2011).

Optimasi Kondisi Proses Transesterifikasi

Penelitian dirancang menggunakan *Central Composite Desain* (CCD) dengan 5 kali ulangan untuk titik sentral. Faktor-faktor yang diteliti seperti ditunjukkan pada Tabel 16 yang meliputi suhu (X_1), waktu reaksi (X_2), rasio molar trimetilolpropana-metil ester (X_3) dan konsentrasi katalis (X_4). Analisis varian (ANOVA) dengan $\alpha=0,05$ digunakan untuk menganalisis hubungan antara respon dan parameter. Data hasil penelitian diolah menggunakan Minitab 16.

Sebelum melakukan percobaan dengan menggunakan rancangan *Central Composite Desain* (CCD), daerah minimum dan maksimum dari masing-masing faktor kondisi proses diketahui terlebih dahulu. Penetapan kondisi proses mengacu kepada studi sebelumnya. Penetapan suhu reaksi minimum 110 °C dan maksimum 150°C berdasarkan pada literatur suhu reaksi transesterifikasi sawit dan *jatropha* 100-170°C (Sripada *et al.* 2013; Jun *et al.* 2012; Kamil *et al.* 2011). Waktu reaksi minimum dan maksimum yang ditetapkan adalah 180 dan 240 menit mengacu kepada beberapa literatur yaitu 180-300 menit (Yunus *et al.* 2008; Kamil *et al.* 2011; Peng *et al.* Sripada *et al.* 2013). Rasio molar trimetilolpropana-metil ester minimum dan maksimum yang ditetapkan adalah 3,7:1 dan 4,1:1 mengacu kepada beberapa literatur yang rentangnya adalah 3,5:1-4,2:1 (Yunus *et al.* 2008; Kamil *et al.* 2011; Peng *et al.* Sripada *et al.* 2013), dan jumlah katalis kalsium oksida minimum dan maksimum yang ditetapkan adalah 1-5% berat, mengacu kepada beberapa literatur yang rentangnya 2-5% berat (Gryglewicz *et al.* 2003; Sripada *et al.* 2011). Respon yang digunakan adalah *yield*. Percobaan dilakukan empat faktor, semua percobaan dibuat dalam bentuk random. Rentang dan tingkat disain masing-masing variabel diberikan pada Tabel 16.

Tabel 16 Faktor independen, kode dan taraf kode pada percobaan proses reaksi *in-situ* epoksidasi trimetilolpropana ester

Faktor independen	Kode	Taraf kode				
		-2	-1	0	+1	+2
Suhu (°C)	X_1	110	120	130	140	150
Waktu (menit)	X_2	180	240	300	360	420
Rasio molar (mol/mol)	X_3	3,7	3,8	3,9	4,0	4,1
Katalis (% b/b)	X_4	1	2	3	4	5

Optimasi Kondisi Proses Epoksidasi

Penelitian dirancang menggunakan *Central Composite Desain* (CCD) dengan 5 kali ulangan untuk titik sentral. Faktor-faktor yang diteliti seperti ditunjukkan pada Tabel 15 yang meliputi konsentrasi asam asetat (X_1), konsentrasi hidrogen peroksida (X_2), suhu (X_3) dan waktu reaksi (X_4). Analisis varian (ANOVA) dengan $\alpha=0,05$ digunakan untuk menganalisis hubungan antara respon dan parameter. Data hasil penelitian diolah menggunakan Minitab 16.

Sebelum melakukan percobaan dengan menggunakan rancangan *Central Composite Desain* (CCD), daerah minimum dan maksimum dari masing-masing faktor kondisi proses diketahui terlebih dahulu. Penetapan kondisi proses mengacu kepada studi sebelumnya. Penetapan konsentrasi asam asetat minimum

0,35 dan maksimum 1,55 berdasarkan kepada literatur yaitu 0,3-1,55 (Goud *et al.* 2006; Lee *et al.* 2009). Konsentrasi hidrogen peroksida minimum dan maksimum yang ditetapkan adalah 1 dan 3 mol mengacu kepada beberapa literatur yaitu 1-6 mol (Goud *et al.* 2006; Campanella *et al.* 2008; Lee *et al.* 2009). Suhu reaksi minimum dan maksimum yang ditetapkan adalah 50-90°C mengacu kepada beberapa literatur yang rentangnya adalah 30-90°C (Goud *et al.* 2006), dan waktu reaksi minimum dan maksimum yang ditetapkan adalah 2-6 jam, mengacu kepada beberapa literatur yang rentangnya 12-20 jam (Cai *et al.* 2008; Campanella *et al.* 2008). Respon yang digunakan adalah persen relatif konversi oksiran. Percobaan dilakukan empat faktor, semua percobaan dibuat dalam bentuk random. Rentang dan tingkat disain masing-masing variabel diberikan pada Tabel 17.

Tabel 17 Faktor independen, kode dan taraf kode pada percobaan proses reaksi *in-situ* epoksidasi trimetilolpropana ester

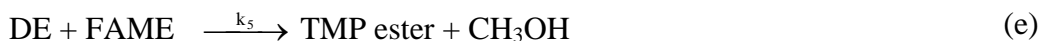
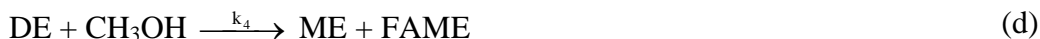
Faktor independen	Kode	Taraf kode				
		-2	-1	0	1	2
Konsentrasi asam asetat (gmol)	X ₁	0,35	0,65	0,95	1,25	1,55
Konsentrasi hidrogen peroksida (gmol)	X ₂	1	1,5	2	2,5	3
Suhu (°C)	X ₃	50	60	70	80	90
Waktu (jam)	X ₄	2	3	4	5	6

Pemodelan Kinetika Reaksi

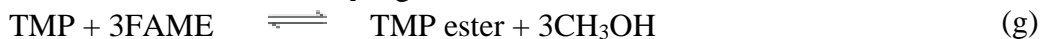
Pemodelan kinetika reaksi transesterifikasi-epoksidasi bertujuan untuk mendapatkan parameter kinetika (k , E_A , dan A) yang digunakan untuk mendisain reaktor sebagai peralatan utama untuk proses produksi epoksi trimetilolpropana ester. Metode perhitungan kinetika reaksi yang digunakan adalah metode *Runge Kutta* ODE 4.

Kinetika Transesterifikasi Metil Ester

Skema tahapan reaksi transesterifikasi metil ester nyamplung (FAME) dengan trimetilolpropana (TMP) menjadi trimetilolpropana ester dapat dilihat pada Gambar 19, yang didalamnya terdapat pembentukan produk-produk samping.



Secara keseluruhan reaksi yang berikan adalah :



Gambar 19 Skema tahapan reaksi transesterifikasi metil ester

Gambar 19 memperlihatkan tahap pertama trimetilolpropana (TMP) terkonversi menjadi monoester (ME) dan metanol. Tahap kedua menunjukkan monoester dan metanol yang sudah terbentuk dapat kembali menjadi metil ester (FAME) dan trimetilolpropana (TMP). Tahap reaksi pertama dan kedua merupakan reaksi kesetimbangan, dengan konstanta laju reaksi maju (*forward*) sebesar k_1 dan konstanta laju reaksi balik (*reverse*) sebesar k_2 . Tahap reaksi ketiga, menunjukkan pembentukan diester (DE) dan metanol dari monoester (ME) yang sudah terbentuk pada tahap reaksi pertama dan bahan baku metil ester (FAME) dengan konstanta laju reaksi maju (*forward*) sebesar k_3 dan konstanta laju reaksi balik (*reverse*) sebesar k_4 . Tahap reaksi kelima, menunjukkan pembentukan TMP ester dari diester (DE) dan metil ester (FAME) dengan konstanta laju reaksi maju (*forward*) sebesar k_5 dan konstanta laju reaksi balik (*reverse*) sebesar k_6 . Pada reaksi secara keseluruhan produk trimetilolpropana ester (TMP ester) merupakan produk yang diinginkan pada proses transesterifikasi. Hal tersebut menunjukkan bahwa nilai konstanta laju reaksi pada tahap kelima (k_5) harus lebih besar dibandingkan nilai konstanta laju reaksi pada tahap kelima (k_6) atau dengan kata lain rasio k_5 terhadap k_6 (k_5/k_6) harus besar, agar pembentukan TMP ester dapat maksimum. Persamaan (17-26) memperlihatkan laju reaksi transesterifikasi metil ester nyamplung dengan trimetilolpropana menjadi trimetilolpropana ester.

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 \cdot C_A \cdot C_B + k_2 \cdot C_C \cdot C_D - k_3 \cdot C_A \cdot C_C + k_4 \cdot C_D \cdot C_E - k_5 \cdot C_A \cdot C_C + k_6 \cdot C_D \cdot C_F \quad (17)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = -k_1 \cdot C_A \cdot C_B + k_2 \cdot C_C \cdot C_D \quad (18)$$

$$\frac{dC_C}{dt} = k_1 \cdot C_A \cdot C_B - k_2 \cdot C_C \cdot C_D - k_3 \cdot C_A \cdot C_C + k_4 \cdot C_D \cdot C_E \quad (19)$$

$$\frac{dC_D}{dt} = k_1 \cdot C_A \cdot C_B + k_2 \cdot C_C \cdot C_D - k_3 \cdot C_A \cdot C_C + k_4 \cdot C_D \cdot C_E \quad (20)$$

$$\frac{dC_E}{dt} = -k_3 \cdot C_A \cdot C_C - k_4 \cdot C_D \cdot C_E - k_5 \cdot C_A \cdot C_E + k_6 \cdot C_D \cdot C_F \quad (21)$$

$$\frac{dC_F}{dt} = k_5 \cdot C_A \cdot C_E - k_6 \cdot C_D \cdot C_F \quad (22)$$

Persamaan laju reaksi kimia secara keseluruhan adalah :

$$\frac{dC_A}{dt} = 3 - [k_0 \cdot C_A \cdot C_B + k'_0 \cdot C_C \cdot C_D] \quad (23)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = -[k_0 \cdot C_A \cdot C_B - k'_0 \cdot C_C \cdot C_D] \quad (24)$$

$$\frac{dC_C}{dt} = [k_{01} \cdot C_A \cdot C_B - k'_0 \cdot C_C \cdot C_D] \quad (25)$$

$$\frac{dC_D}{dt} = 3[k_0 \cdot C_A \cdot C_B - k'_0 \cdot C_C \cdot C_D] \quad (26)$$

Dimana $k_1, k_2, k_3, k_4, k_5, k_6, k_0$, dan k'_0 = konstanta laju reaksi, C_A = konsentrasi metil ester, C_B = konsentrasi trimetilolpropana, C_C = konsentrasi monoester, C_D = konsentrasi metanol, C_E = konsentrasi diester, dan C_F = konsentrasi TMP ester. Konsentrasi $i, i = A-F$ dalam gmol/liter, interval waktu reaksi antara 0 - 300 menit, dan konstanta laju reaksi ($k_i, i = 1-6$) dalam satuan $\text{dm}^3/\text{gmol}\cdot\text{menit}$.

Kinetika Epoksidasi Trimetilolpropana Ester

Mekanisme reaksi epoksidasi untuk pembentukan produk epoksi trimetilolpropana ester dapat dilihat pada Gambar 20.



Gambar 20 Skema tahapan reaksi *in-situ* epoksidasi TMP ester

Dimana A = asam asetat (CH_3COOH), B = hidrogen peroksida (H_2O_2), C = asam perasetat (PA), D = air (H_2O), E = TMP ester (EU), F = Epoksi TMP ester (OO), dan G, H, I, J, K = produk samping. Persamaan (27-37) memperlihatkan laju reaksi epoksidasi trimetilolpropana ester dengan asam perasetat menjadi epoksi trimetilolpropana ester.

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 \cdot C_A \cdot C_B + k_2 \cdot C_C \cdot C_D + k_3 \cdot C_C \cdot C_E - k_4 \cdot C_A \cdot C_F \quad (27)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = -k_1 \cdot C_A \cdot C_B + k_2 \cdot C_C \cdot C_D + k_3 \cdot C_C \cdot C_E - k_8 \cdot C_B \cdot C_F \quad (28)$$

$$\frac{dC_C}{dt} = k_1 \cdot C_A \cdot C_B - k_2 \cdot C_C \cdot C_D - k_3 \cdot C_C \cdot C_E - k_7 \cdot C_F \cdot C_F \quad (29)$$

$$\frac{dC_D}{dt} = k_1 \cdot C_A \cdot C_B - k_2 \cdot C_C \cdot C_D - k_5 \cdot C_D \cdot C_F \quad (30)$$

$$\frac{dC_E}{dt} = -k_3 \cdot C_C \cdot C_E \quad (31)$$

$$\frac{dC_F}{dt} = k_3 \cdot C_C \cdot C_E - k_4 \cdot C_A \cdot C_F - k_5 \cdot C_D \cdot C_F - k_6 \cdot C_F - k_7 \cdot C_C \cdot C_F - k_8 \cdot C_B \cdot C_F \quad (32)$$

$$\frac{dC_G}{dt} = k_4 \cdot C_A \cdot C_F \quad (33)$$

$$\frac{dC_H}{dt} = k_5 \cdot C_D \cdot C_F \quad (34)$$

$$\frac{dC_I}{dt} = k_6 \cdot C_F \quad (35)$$

$$\frac{dC_J}{dt} = k_7 \cdot C_C \cdot C_F \quad (36)$$

$$\frac{dC_K}{dt} = k_8 \cdot C_B \cdot C_F \quad (37)$$

Dimana $k_1, k_2, k_3, k_4, k_5, k_6, k_7$ dan k_8 = konstanta laju reaksi, C_A = konsentrasi asam asetat, C_B = konsentrasi hidrogen peroksida, C_C = konsentrasi asam perasetat, C_D = konsentrasi air, C_E = konsentrasi TMP ester, dan C_F = konsentrasi epoksi TMP ester. Konsentrasi $i, i = A-K$ dalam gmol/liter, interval waktu reaksi antara 0 - 360 menit, dan konstanta laju reaksi ($k_i, i = 1-8$) dalam satuan $\text{cm}^3/\text{gmol} \cdot \text{menit}$.

Analisis Statistik

Persamaan standar kesalahan terkecil atau *Sum of Squared Error of Prediction* (SSE) akan didapatkan nilai kesalahan minimum perbedaan antara konsentrasi hasil percobaan dengan konsentrasi hasil perhitungan dengan metode *Runge Kutta* ODE 4 oleh program matematika Matlab R2014a. Semakin kecil nilai *Sum of Squared Error of Prediction* (SSE) yang didapat, semakin baik pendekatan *fitting* data tersebut (maksimum 10^{-5}). Akar kuadrat rata-rata *error* atau *Root Mean Square Error* (RMSE) merupakan ukuran yang digunakan pada perbedaan antara nilai perhitungan oleh model dengan nilai atau data hasil percobaan. Pada dasarnya, *Root Mean Square Error* (RMSE) merupakan standar deviasi dari perbedaan antara data perhitungan dengan data percobaan dan memiliki nilai seminimum mungkin.

Metode pendekatan untuk menentukan kinetika reaksi pada reaksi transesterifikasi dan *in-situ* epoksidasi menggunakan metode simultan *regresi non linear* dengan *Runge Kutta* ODE 4. Pengukuran hasil percobaan pada reaksi transesterifikasi minyak nyamplung adalah kadar asam lemak bebas, untuk reaksi transesterifikasi metil ester adalah konsentrasi metil ester dan untuk reaksi epoksidasi adalah analisis bilangan oksiran, yang kemudian diubah menjadi konsentrasi oksiran agar dapat digunakan dalam perhitungan *Simultan Runge Kutta* ODE 4.

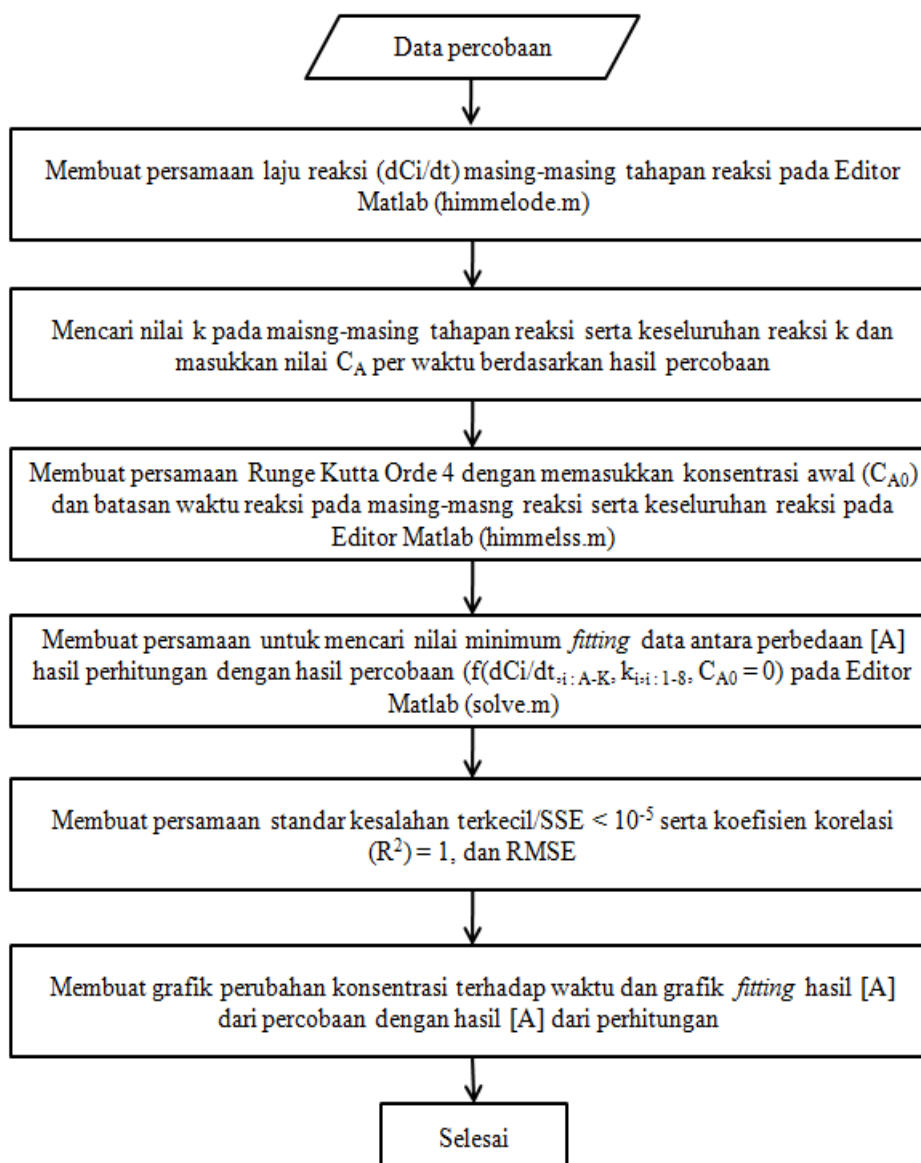
Pendekatan hasil percobaan dengan hasil perhitungan menggunakan metode *regresi non linear* yang ditunjukkan dengan nilai standar kesalahan relatif seminimum mungkin ($\text{SSE} < 10^{-5}$, $R^2 \approx 1$). Persamaan yang digunakan untuk mengetahui kesalahan standar terkecil ketika dilakukan *fitting* data. Persamaan (38-40) digunakan untuk mengetahui kesalahan standar terkecil ketika dilakukan *fitting* data.

$$\text{SSE} = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N (\text{Cpercobaan}_{j,i} - \text{Cperhitungan}_{j,i})^2 \quad (38)$$

$$\text{RMSE} = \left[\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N (\text{Cpercobaan}_{j,i} - \text{Cperhitungan}_{j,i}) \right]^{1/2} \quad (39)$$

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{j=1}^N (C_{\text{percobaan}_{j,i}} - C_{\text{perhitungan}_{j,i}})^2}{\sum_{j=1}^N (C_{\text{percobaan}_{j,i}})^2 - \frac{\sum_{j=1}^N (C_{\text{percobaan}_{j,i}})^2}{N}} \quad (40)$$

Dimana $C_{\text{percobaan}_{j,i}}$, merupakan konsentrasi masing-masing komponen hasil percobaan (i) pada banyaknya jumlah data (j), $C_{\text{perhitungan}_{j,i}}$, merupakan konsentrasi masing-masing komponen hasil perhitungan (i) pada banyaknya jumlah data (j). N merupakan banyaknya jumlah data hasil percobaan dan z merupakan jumlah konstanta yang digunakan untuk memodelkan parameter kinetika (k). Diagram alir pemodelan penentuan konstanta laju reaksi (k) dapat dilihat pada Gambar 21.



Gambar 21 Algoritma untuk mendapatkan pemodelan penentuan konstanta laju reaksi (k) pada berbagai suhu (T)

Metode Analisis Kelayakan Finansial

Langkah-langkah yang dilakukan untuk menghitung kelayakan finansial pada perancangan awal pabrik epoksi TMP ester adalah :

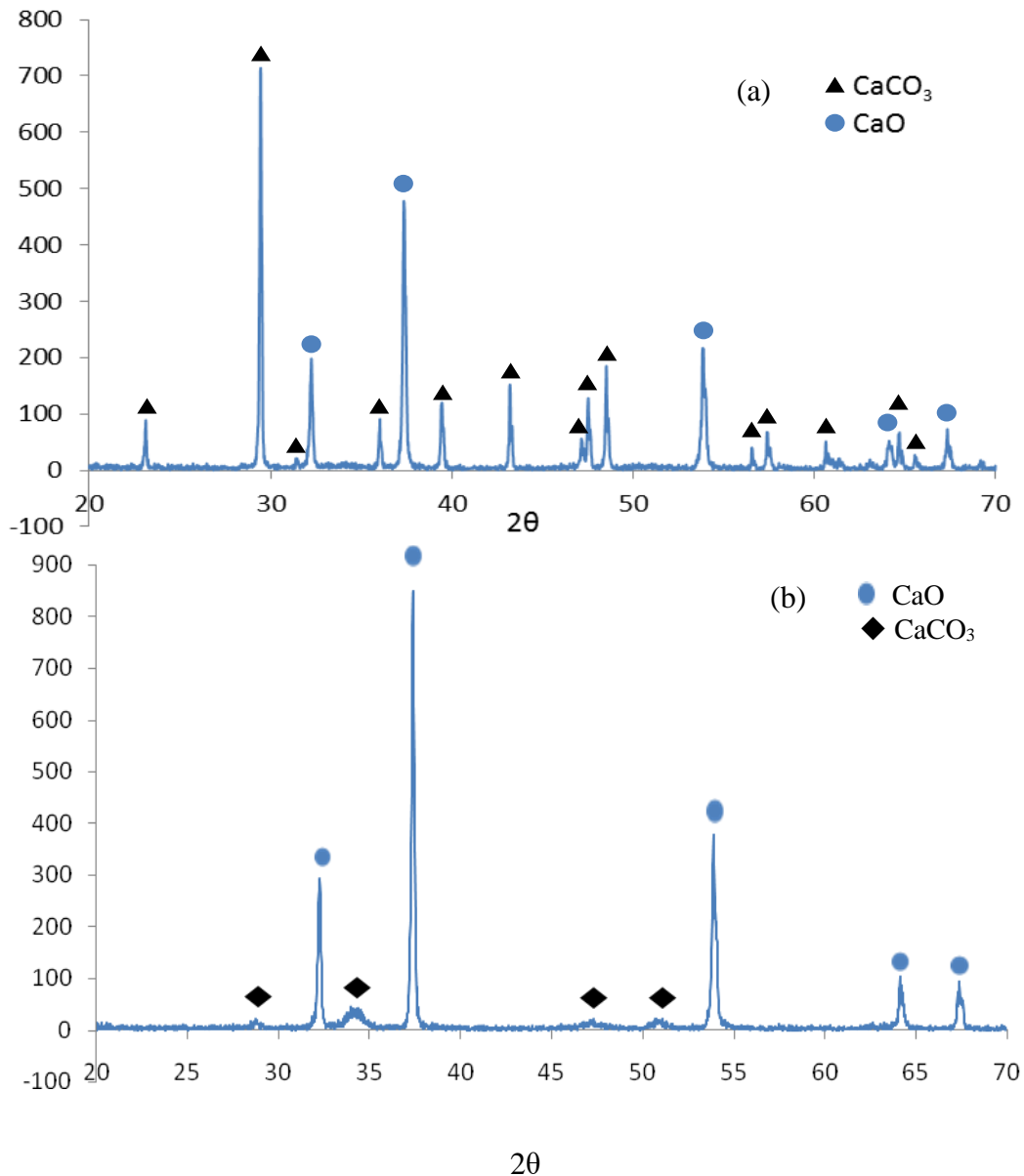
1. Analisa aspek teknis dilakukan dengan urutan sebagai berikut :
 - Memilih proses dan mode operasi yang akan digunakan
 - Membuat diagram alir awal yang memberikan informasi mengenai peralatan yang diperlukan dan menunjukkan peralatan-peralatan proses.
 - Menghitung neraca massa dan energi dengan menggunakan perangkat lunak *HYSYS*.
2. Menghitung spesifikasi peralatan utama (reaktor berdasarkan nilai k dari data kinetika), peralatan pendukung, kebutuhan utilitas dan sumber daya manusia, dikaji berdasarkan data-data yang didapat dari berbagai referensi.
3. Analisa finansial dilakukan berdasarkan sumber data yang terkait dengan kondisi proses produksi berdasarkan hasil percobaan. Data harga alat dan instalasi diperoleh dari perusahaan pembuat alat, sedangkan tingkat suku bunga, pajak, dan asuransi mengikuti peraturan pemerintah yang masih berlaku. Perhitungan evaluasi finansial meliputi:
 - Modal Keseluruhan (*Total Capital Investment*), yang terdiri dari modal tetap (*Fixed Capital*) dan modal kerja (*Working Capital*).
 - Biaya Produksi (*Manufacturing Cost*), yang terdiri dari biaya produksi langsung (*Direct Production Cost*), biaya produksi tetap (*Fixed Charges*) dan *plant overhead*.
 - Pengeluaran Umum (*General Expense*)
 - Analisa Keuntungan.
 - Analisa Kelayakan, yang terdiri dari keuntungan, *Percent Return On Investment* (ROI), *Pay Out Time* (POT), *Break Even Point* (BEP) dan *Shut Down Point* (SDP), dan Net B/C.
4. Basis perhitungan yang digunakan dalam analisis finansial produksi pelumas epoksi TMP ester dari minyak nyamplung adalah :
 - Asumsi kapasitas produksi 300 ton/tahun, beroperasi selama 330 hari/tahun dan usia ekonomi pabrik 10 tahun. Asumsi ini diambil berdasarkan ketersediaan lahan tanaman nyamplung yang berada di Cilacap 10.000 Ha (Perum Perhutani I Jawa Tengah 2008).
 - Masa konstruksi pabrik selama 2 tahun. Konstruksi dilakukan mulai awal tahun 2016 sampai akhir tahun 2017 sedangkan pabrik mulai beroperasi pada awal tahun 2018.
 - Untuk tahun pertama konstruksi dikeluarkan investasi sebesar 70% dan tahun kedua sebesar 30%.
 - Nilai kurs US \$ = Rp 13.000
 - Kapasitas produksi tahun pertama sebesar 70 % dari kapasitas rancangan, tahun kedua 90 %, tahun ketiga dan seterusnya 100 %.
 - Suku bunga pinjaman bank sebesar 13% untuk mata uang US \$ 13.000 dan konstan selama 10 tahun pabrik beroperasi.
 - Metode yang digunakan dalam melakukan analisa finansial adalah metoda Linear dan *Discounted Cash Flow* (DCF).

4 HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakteristik Katalis Kalsium Oksida

Analisa XRD

Kalsium oksida hasil preparasi dianalisa menggunakan *x-ray diffractometer* (XRD) untuk mengidentifikasi *fasa bulk* suatu katalis dan untuk menentukan sifat kristal atau kristalinitas dari suatu katalis. Analisa *x-ray diffractometer* (XRD) dilakukan pada panjang gelombang 1.54056 Å. Hasil analisa kalsium oksida yang telah dikalsinasi pada suhu 900 dan 1000°C selama 5 jam dapat dilihat pada Gambar 22.

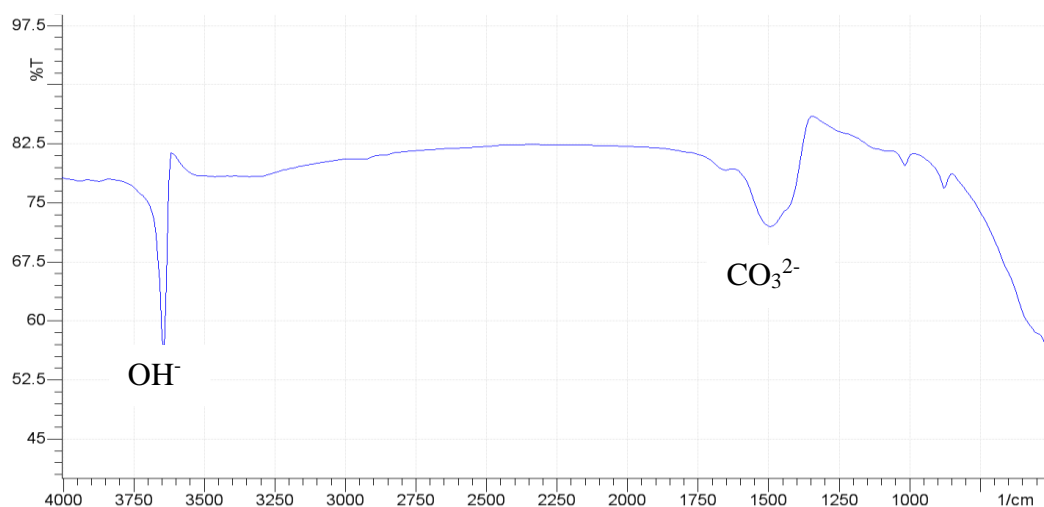


Gambar 22 Pola XRD kalsium oksida (suhu kalsinasi : (a) 900; (b) 1000°C selama 5 jam)

Pola XRD pada Gambar 22 menunjukkan bahwa kalsium karbonat (CaCO_3) yang dikalsinasi pada suhu 900°C selama 5 jam berubah menjadi fase kalsium karbonat (CaCO_3) dan kalsium (CaO). Fase kalsium karbonat (CaCO_3) diidentifikasi dengan menggunakan kode *database joint committee on powder diffraction standards* (JCPDS) 085-0849, sedangkan fase CaO menggunakan kode *database JCPDS* 077-2376. Tinggi puncak didominasi oleh fase CaCO_3 . Hal ini dapat dilihat pada puncak tertinggi pada nilai $2\theta = 29.46^\circ$. Tinggi puncak berikutnya pada nilai 2θ 32.26° , 37.38° , dan 53.86° menunjukkan fase CaO , dan puncak selebihnya menunjukkan CaCO_3 . Nilai persentase fasa CaCO_3 yaitu sebesar 64% dan CaO sebesar 36%. Ukuran kristal sampel tersebut sebesar 85.88 nm. Pada suhu kalsinasi 1000°C selama 5 jam berubah menjadi fase kalsium oksida (CaO) dan kalsium hidrokksida ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Dengan menggunakan kode *database JCPDS* 077-2376 fasa kalsium oksida (CaO) dapat dianalisis berdasarkan puncak-puncak yang terbentuk, kandungan utama permukaan padatan adalah kalsium oksida (CaO). Nilai persentase fasa kalsium oksida (CaO) sebesar 96% dan kalsium hidoksida ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) sebesar 4%. Tinggi puncak 2θ untuk fasa kalsium oksida (CaO) yaitu 32.24° , 37.38° , 53.9° , 64.12° , dan 67.36° , tinggi puncak 2θ fase kalsium hidoksida ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) yaitu 28.74° , 34.32° , 47.12° , dan 50.72° . Ukuran kristal katalis kalsium oksida adalah 58.3 nm. Adanya kalsium hidrokksida ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) yang terbentuk sebagai akibat kontak antara permukaan padatan kalsium oksida (CaO) dengan uap air dari udara bebas (Kouzu *et al.* 2008). Terbentuknya senyawa kalsium hidrokksida ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) tidak dapat dihindari setelah proses kalsinasi, dan adanya senyawa kalsium hidrokksida ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) dapat dilihat pada 2θ sebesar $34,035^\circ$.

Analisa FTIR

Analisa FTIR memberikan informasi karakteristik katalis dipermukaan dalam hal struktur oksida logam. Metode karakterisasi ini dapat memberikan sifat-sifat suatu sisi permukaan terhadap molekul tertentu, sehingga interaksi antar molekul dan reaktifitas permukaan dapat diketahui. Hasil analisa FTIR kalsium oksida yang telah dikalsinasi pada suhu 1000°C selama 5 jam dapat dilihat pada Gambar 23.

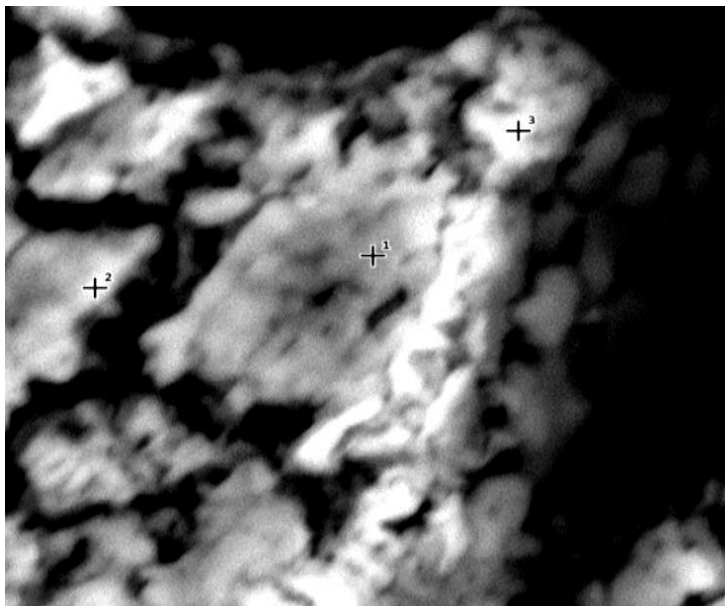


Gambar 23 FTIR katalis kalsium oksida

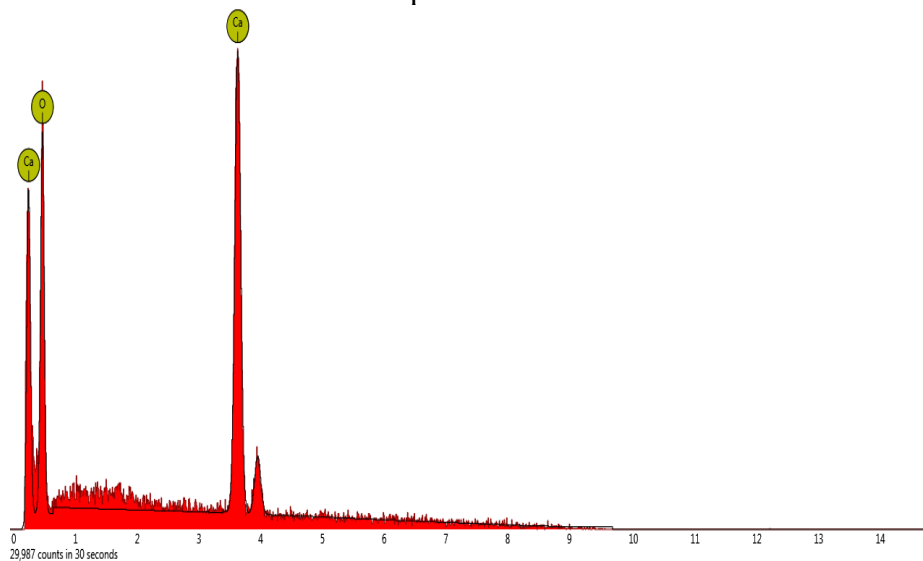
Hasil karakterisasi FTIR pada Gambar 23 menunjukkan terdapatnya gugus kompleks OH^- dan CO_3^{2-} . Gugus kompleks OH^- pada bilangan gelombang 3641 cm^{-1} menunjukkan bahwa pada katalis kalsium oksida (CaO) masih terdapat kandungan $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Gugus kompleks CO_3^{2-} pada bilangan gelombang 1497 cm^{-1} menunjukkan bahwa katalis kalsium oksida (CaO) masih terdapat kandungan karbonat.

Analisa SEM-EDS

Analisa SEM-EDS dilakukan untuk mengetahui morfologi partikel dan komponen kalsium oksida. Hasil analisa SEM-EDS terhadap kalsium oksida yang telah dikalsinasi pada suhu 1000°C selama 5 jam dapat dilihat pada Gambar 24 dan 25.



Gambar 24 SEM permukaan katalis kalsium oksida



Gambar 25 Komponen unsur kalsium oksida

Bentuk dan morfologi partikel kalsium oksida (CaO) diamati melalui SEM, yang ditunjukkan pada Gambar 26. Sejumlah besar pori-pori terlihat di permukaan, kalsium oksida (CaO) berbentuk kubus (*cubic*) dengan ukuran partikel sebesar 10.2 μm . Bentuk partikel tidak memberikan indikasi komposisi kimia untuk konstituen katalis, sehingga analisis *Energy Dispersive Spectroscopy* (EDS) dapat dilihat pada Gambar 27. Hasil *Energy Dispersive Spectroscopy* (EDS) menunjukkan bahwa komponen katalis kalsium oksida (CaO) terdiri dari kalsium (Ca) dan oksida (O), dengan komposisi kalsium (Ca) sebesar 32,5% dan oksida (O) sebesar 67,5%.

Analisa BET

Luas permukaan (*surface area*) merupakan sifat yang penting dalam aplikasi katalis. Istilah tekstur merujuk pada struktur pori partikel secara umum, yang meliputi luas permukaan, distribusi ukuran pori, dan bentuk pori. Dari beberapa sifat kaitannya dengan tekstur tersebut, luas permukaan (*surface area*, Sg , m^2g^{-1}) merupakan parameter yang berkaitan dengan permukaan katalis didalam disain katalis heterogen. Luas permukaan total merupakan kriteria katalis padat karena sangat menentukan jumlah sisi aktif didalam katalis dan aktifitas katalis. Pengukuran luas permukaan menggunakan teknik adsorpsi fisik menggunakan prinsip gaya *van der Waals*. *Isoterm* keseimbangan dapat digambarkan dimana volume yang teradsorpsi diplotkan terhadap p/p^0 (p : tekanan, p^0 : tekanan jenuh pada suhu pengukuran). Model teoritis untuk menyatakan *isoterm* keseimbangan dalam adsorpsi adalah model *Brunauer, Emmett, Teller* (BET). Hasil analisa luas permukaan katalis kalsium oksida dapat dilihat pada Tab 18.

Tabel 18 Beberapa luas permukaan katalis kalsium oksida

Luas permukaan kalsium oksida (m^2/g)	Pustaka
0,56	West (1984)
6	Zhu (2006)
13	Kouzu (2008)
7,7	Fanny (2012)
12,44	Penelitian ini (2015)

Tabel 18 memperlihatkan bahwa hasil percobaan luas permukaan padatan kalsium oksida diperoleh sebesar 12,44 m^2/g . Zhu *et al.* (2006) memperoleh luas permukaan padatan kalsium oksida (CaO) berkisar 6 m^2/g . Kouzu *et al.* (2008) memperoleh luas permukaan padatan kalsium oksida (CaO) mencapai 13 m^2/g . Dengan kata lain, luas permukaan padatan kalsium oksida (CaO) hasil percobaan tidak jauh berbeda jika dibandingkan dengan hasil yang diperoleh oleh Kouzu *et al.* (2008). Luas permukaan katalis menentukan kinerja katalis dalam reaksi pembentukan metil ester. Hasil analisis luas permukaan kalsium oksida (CaO) menggunakan gas nitrogen sebagai fluida instrumen pada suhu 77,35 K, diperoleh sebesar 12,442 m^2/g , total volume pori sebesar 2,588e-01 cc/g dan ukuran pori katalis 2018,5Å.

Karakteristik Minyak Nyamplung

Karakterisasi pendahuluan pada minyak nyamplung bertujuan untuk mengetahui sifat fisik minyak nyamplung yang akan dijadikan metil ester sebagai bahan baku pembuatan trimetilolpropana ester. Gambar 26 memperlihatkan minyak nyamplung sebelum dan sesudah proses *degumming*, serta hasil analisa sifat fisiko kimia minyak nyamplung dapat dilihat pada Tabel 19.

Tabel 19 Sifat fisik minyak nyamplung

Parameter	Satuan	Sebelum <i>degumming</i>	Sesudah <i>degumming</i>
Warna		Hijau kehitaman	Merah
Kadar air	%	0,201	0,362
Densitas 20°C	g/ml	0,944	0,935
Viskositas kinematik 40°C	cSt	28,78	25,35
Kadar asam lemak bebas	%	21,03	19,70
Bilangan asam	mg KOH/g	41,84	39,20
Bilangan penyabunan	mg KOH/g	198,1	194,7
Bilangan iod	mg/g	86,42	85,04



(a)



(b)

Gambar 26 minyak nyamplung (a) sebelum *degumming*; (b) sesudah *degumming*

Hasil analisis sifat fisiko kimia minyak nyamplung diperoleh kadar air sebesar 0,201% (b/b). Nilai ini lebih rendah dibandingkan hasil penelitian Sahirman (2009) yaitu 0,25% (b/b). Perbedaan tersebut dapat disebabkan oleh perbedaan penanganan pasca panen, seperti proses pengeringan. Pengeringan yang tepat akan menentukan rendemen minyak yang dihasilkan. Kadar air merupakan salah satu parameter penting dalam menentukan kualitas minyak nyamplung. Kadar air yang tinggi memungkinkan terjadinya reaksi hidrolisis trigliserida menjadi asam lemak bebas dan gliserol. Densitas minyak nyamplung pada suhu 20°C sebesar 0,944 g/ml. Densitas minyak dipengaruhi oleh bobot molekul asam lemak. Semakin tinggi bobot molekul asam lemak maka densitas semakin tinggi. Bilangan asam minyak nyamplung awal adalah 41,84 mg KOH/g minyak, nilai ini lebih rendah dibandingkan hasil penelitian Sahirman (2009) yaitu 59,94 mg KOH/g minyak. Perbedaan tersebut dapat disebabkan oleh perbedaan kandungan air dalam minyak nyamplung yang dapat menghidrolisis trigliserida sehingga bilangan asam tinggi. Bilangan asam menunjukkan jumlah asam lemak yang terdapat dalam minyak. Semakin tinggi kandungan asam lemak tidak jenuh dalam minyak nyamplung memungkinkan terjadinya oksidasi pada

ikatan rangkap tersebut sehingga bilangan asam meningkat. Kondisi penyimpanan yang kontak langsung dengan udara dan besi juga dapat menjadi penyebab reaksi oksidasi yang menghasilkan asam-asam lemak berantai pendek. Nilai viskositas kinematik minyak nyamplung awal sebesar 28,78 cSt, tidak jauh berbeda dengan studi dari Murniasih (2009) yaitu 28,67 cSt, hasil ini lebih rendah dari hasil penelitian Sahirman (2009) yaitu 60,96 cSt. Nilai ini masih cukup tinggi apabila digunakan sebagai bahan bakar (biodiesel).

Analisis sifat fisika kimia juga dilakukan pada minyak hasil *degumming*. Pada penelitian ini, *degumming* dilakukan pada suhu 80°C menggunakan asam fosfat teknis sebanyak 0,3% (b/b). Koagulasi gum lebih cepat terjadi pada suhu 80 °C karena penggumpalan protein terjadi pada suhu tinggi sehingga fungsi emulsifiernya hilang. Setelah proses *degumming* warna minyak mengalami perubahan dari warna hijau kehitaman menjadi kuning kemerahan. Hal ini disebabkan pigmen warna dominan pada minyak yaitu klorofil mengalami kerusakan saat proses digantikan dengan pigmen karotenoid yang berwarna kuning kemerahan. Gum (getah dan lendir) yang menyebabkan kekentalan pada minyak nyamplung hilang saat proses *degumming*, sehingga bilangan asam dan viskositas minyak turun menjadi 39,20 mg KOH/g minyak dan 25,35 cSt. Kadar air mengalami peningkatan dari 0,201% menjadi 0,362%, hal ini dapat disebabkan masih ada air yang tertinggal setelah proses pencucian.

Minyak nabati dengan bilangan iod antara 50 - 130 dapat digunakan sebagai fluida hidrolik. Fluida dengan bilangan iod dibawah 50 mempunyai *pour point* yang tinggi karena kekurangan ketidakjenuhan, dan minyak nabati dengan bilangan iod di atas 130 cenderung tidak stabil karena mudah teroksidasi. Tabel 18 memperlihatkan bahwa minyak nyamplung dengan bilangan iod antara 82-98 *pour point*-nya rendah. Asam lemak dalam minyak nabati bersifat polar dan cenderung lebih efektif melekat pada permukaan logam dibandingkan dengan minyak mineral. Minyak nyamplung dapat digunakan sebagai pelumas dasar sintetik, tetapi karena adanya ikatan rangkap (ketidakjenuhan) maka menjadi tidak stabil. Tabel 20 memperlihatkan analisis komposisi asam lemak penyusun minyak nyamplung dibandingkan dengan komposisi asam lemak minyak nabati lainnya.

Tabel 20 Komposisi asam lemak minyak nyamplung dibandingkan dengan minyak nabati lain

Komponen	Minyak nyamplung (a)	Minyak jarak pagar (b)	Minyak sawit (c)	Minyak kedelai (d)
Asam miristat (C14)	0,09	-	0,7	0,1
Asam palmitat (C 16)	15,89	11,9	39,2	10,2
Asam stearat (C 18)	12,3	5,2	4,6	3,8
Asam oleat (C 18:1)	48,49	29,9	41,4	22,8
Asam linoleat (C 18:2)	21,30	46,1	10,5	51,0
Asam linolenat (C 18:3)	0,27	4,7	0,3	6,8
Asam arachidat (C 20)	0,94	-	-	0,28
Asam erukat (C 20:1)	0,72	-	-	0,2
Bilangan iod, mg/g	86,42	97-108	48-56	129-143

Keterangan : a. hasil analisa (2015); b. Haas dan Mittelbach (2000); c. Darnoko (2005); d. Hui (1996)

Tabel 20 memperlihatkan hasil pengukuran komposisi asam lemak minyak nyamplung dengan metoda kromatografi gas, yang menghasilkan beberapa komponen asam lemak bebas. Dari informasi hasil pengukuran komposisi asam lemak minyak nyamplung menggunakan metoda kromatografi gas dapat dilihat bahwa komponen asam lemak bebas minyak nyamplung terdiri dari asam oleat (48,49%) dan linoleat (21,30%), dimana keduanya memiliki ikatan rangkap. Adanya ikatan rangkap pada minyak nyamplung membuat minyak menjadi tidak stabil, sehingga perlu tahapan proses selanjutnya untuk menjadikan minyak tersebut stabil.

Setelah dilakukan proses *degumming* pada minyak nyamplung, maka selanjutnya proses esterifikasi minyak nyamplung hasil *degumming* dengan metanol. Katalis-katalis yang digunakan untuk proses esterifikasi adalah zat berkarakter asam kuat yaitu asam sulfat. Untuk mendorong agar reaksi bisa berlangsung ke konversi yang sempurna pada suhu rendah, maka reaktan metanol harus ditambahkan dalam jumlah yang sangat berlebih dan air produk ikutan reaksi harus disingkirkan dari fasa reaksi, yaitu fasa minyak. Melalui kombinasi-kombinasi yang tepat dari kondisi-kondisi reaksi dan metode penyingkiran air, konversi sempurna asam-asam lemak ke ester metilnya dapat dituntaskan dalam waktu 1 jam.

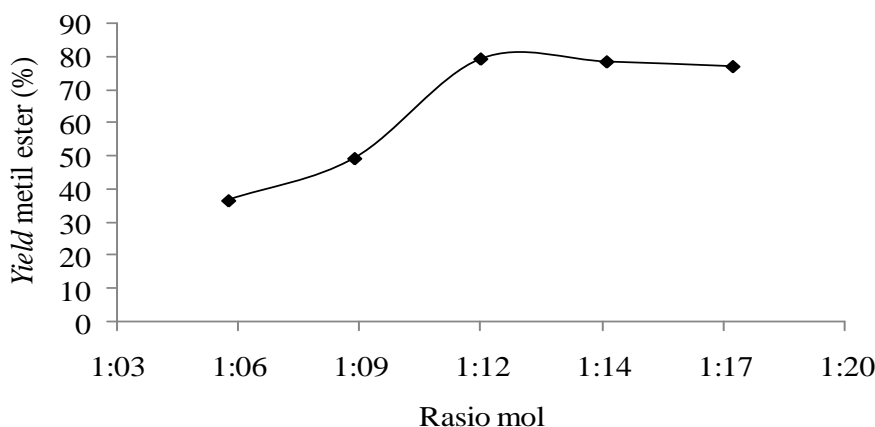
Minyak nyamplung pada penelitian ini mempunyai kualitas rendah dengan bilangan asam awal 41,84 mg KOH/g dan kadar asam lemak bebas 21,03%. Pada kondisi tersebut minyak nyamplung tidak dapat diproses menjadi metil ester melalui proses satu tahap (transesterifikasi) akan tetapi harus melalui esterifikasi dan transesterifikasi. Proses esterifikasi asam lemak bebas dilakukan untuk menurunkan bilangan asam minyak nyamplung hasil *degumming* yang masih tinggi yaitu sebesar 39,20 mg KOH/g sebelum reaksi transesterifikasi. Minyak yang memiliki keasaman tinggi jika dilakukan proses transesterifikasi secara langsung menggunakan katalis basa akan terjadi reaksi penyabunan yang dapat menghambat pembentukan metil ester dan pemisahan gliserol. Proses esterifikasi ini dilakukan berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan sebelumnya oleh Sahirman (2009), yaitu pada kondisi operasi rasio molar metanol 20:1 selama 60 menit. Keberhasilan reaksi esterifikasi ditentukan oleh rendahnya kadar asam lemak bebas. Hasil kadar asam lemak bebas pada proses esterifikasi sebesar 2,56%.

Reaksi Transesterifikasi Minyak Nyamplung Menjadi Metil Ester

Tahap awal pembuatan pelumas dasar sintetik epoksi trimetilolpropana ester adalah reaksi transesterifikasi minyak nyamplung dengan metanol menggunakan katalis kalsium oksida, sehingga menghasilkan metil ester. Untuk memperoleh *yield* metil ester yang tinggi, maka berbagai kondisi proses dipelajari. Parameter kondisi operasi diantaranya mencakup pengaruh dari rasio molar pereaksi, suhu dan konsentrasi katalis.

Pengaruh Rasio Molar

Untuk mengkaji pengaruh rasio molar minyak-metanol telah dilakukan dengan menggunakan variabel tetap pada suhu 60 °C dengan konsentrasi katalis kalsium oksida 2 %. Hasil penelitian pengaruh rasio molar metanol-minyak terhadap *yield* metil ester seperti yang ditunjukkan Gambar 27.

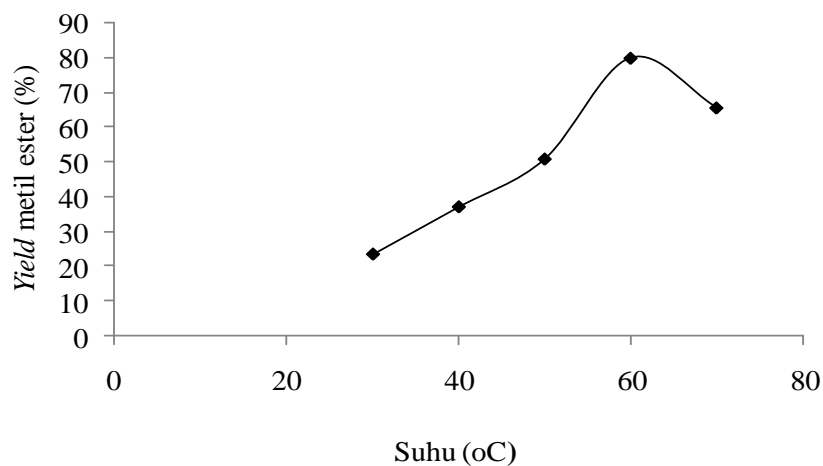


Gambar 27 Pengaruh rasio molar metanol-minyak terhadap *yield*

Berdasarkan reaksi transesterifikasi, stoikiometri reaksi tiga mol metanol bereaksi dengan satu mol minyak nyamplung untuk menghasilkan tiga mol metil ester dan satu mol gliserol. Namun dalam hal ini meningkatnya rasio molar metanol-minyak dapat meningkatkan konversi reaksi. Karena reaksi transesterifikasi adalah *reversibel*, kelebihan metanol akan menggeser kesetimbangan ke sisi produk. Gambar 27 memperlihatkan bahwa, bila rasio metanol terhadap minyak ditingkatkan ternyata *yield* metil ester yang dihasilkan semakin meningkat. Hal ini dapat terjadi karena dengan bertambahnya jumlah metanol, jumlah tumbukkan yang efektif untuk menghasilkan metil ester semakin meningkat. Reaksi transesterifikasi adalah reaksi dua arah, sehingga dengan menambah jumlah metanol maka akan menggeser reaksi ke arah produk, sehingga jumlah metil ester yang dihasilkan semakin meningkat. Hal ini sesuai dengan beberapa laporan penelitian sebelumnya (Meher *et al.* 2006; Mendow *et al.* 2011; Venkana dan Venkataramana 2009). *Yield* metil ester maksimal dicapai pada rasio molar metanol-minyak 12 : 1 yaitu sebesar 82,53 %. Penambahan rasio metanol-minyak diatas 12 : 1 ternyata justru akan menurunkan *yield* metil ester, karena penambahan metanol diatas rasio ini akan menurunkan konsentrasi katalis dalam larutan (Mendow *et al.* 2011). Menurunnya konsentrasi katalis dalam larutan akan mengurangi jumlah metoksida yang menyerang trigliserida sehingga jumlah metil ester yang dihasilkan akan menurun.

Pengaruh Suhu

Untuk mengkaji pengaruh suhu dilakukan dengan menggunakan variabel tetap rasio metanol-minyak 12 : 1 (merupakan rasio terbaik) dengan konsentrasi katalis kalsium oksida 2 %. Hasil penelitian pengaruh suhu terhadap *yield* metil ester seperti ditunjukkan Gambar 28.

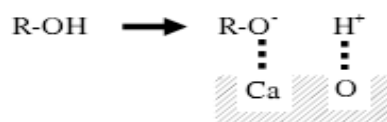


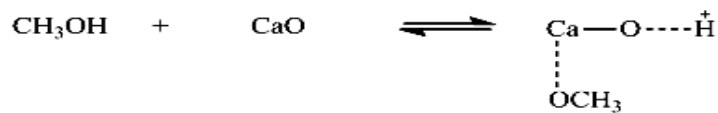
Gambar 28 Pengaruh suhu reaksi terhadap *yield*

Gambar 28 menunjukkan bahwa bila suhu reaksi ditingkatkan, *yield* metil ester yang dihasilkan semakin meningkat. Hal ini sesuai dengan pendapat Leung *et al.* (2010) yang menyatakan bahwa meningkatnya suhu reaksi dapat menurunkan viskositas minyak sehingga mengakibatkan meningkatnya laju reaksi. Meningkatnya suhu reaksi dapat mengakibatkan jumlah tumbukkan efektif untuk menghasilkan metil ester. Suhu terbaik pada reaksi transesterifikasi ini adalah 60°C, menghasilkan *yield* metil ester maksimal sebesar 79,94 %. Hasil ini sesuai dengan hasil penelitian Venkana dan Venkataramana (2009) yang menyatakan bahwa peningkatan suhu hingga 60 °C akan meningkatkan *yield* metil ester. Tetapi penambahan suhu sampai 70°C justru menurunkan jumlah *yield* metil ester yang terbentuk. Ini terjadi karena pada suhu ini telah melewati titik didih metanol, sehingga sebagian metanol mengalami perubahan fasa dari cair menjadi uap. Terjadinya perubahan fasa metanol ini menyebabkan jumlah metanol dalam fasa cair berkurang. Berkurangnya jumlah metanol dalam larutan menyebabkan berkurangnya jumlah tumbukkan efektif untuk menghasilkan metil ester sehingga *yield* metil ester yang terbentuk akan berkurang. Menurunnya *yield* metil ester pada suhu di atas 60°C juga disebabkan karena terjadinya reaksi penyabunan dari minyak sebelum reaksi transesterifikasi selesai (Phan 2008; Leung *et al.* 2010; Meher *et al.* 2006; Venkana dan Venkataramana 2009).

Pengaruh Konsentrasi Katalis

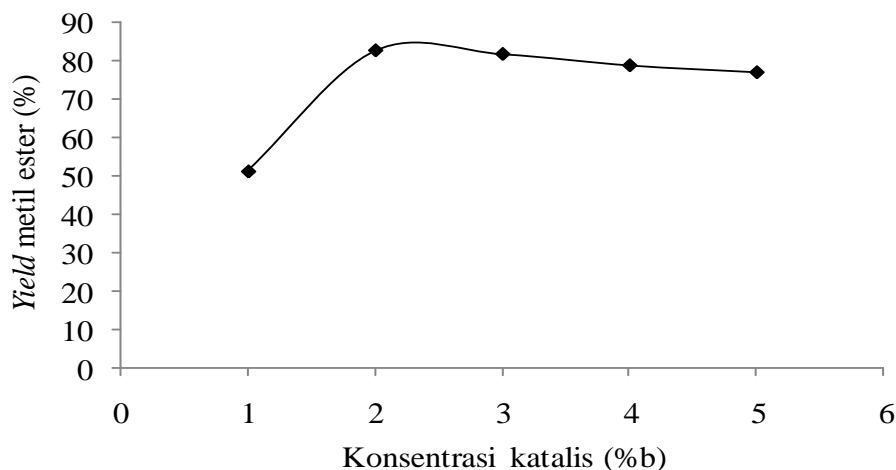
Kalsium oksida berfungsi sebagai katalisator pada reaksi transesterifikasi. Adanya katalisator, reaksi dapat berlangsung lebih cepat. Peran katalis dalam reaksi transesterifikasi ini membentuk polarisasi muatan pada reaktan metanol (CH₃OH). Gambar 29 memperlihatkan pembentukan gugus metoksida.





Gambar 29 Pembentukan gugus metoksida (Kouzu *et al.* 2008)

Reaksi transesterifikasi minyak nyamplung diawali dengan reaksi antara katalis kalsium oksida dengan metanol. Reaksi antara kalsium oksida dan metanol tersebut menghasilkan suatu gugus metoksida dan protonasi katalis basa. Gugus metoksida yang terbentuk menyerang atom karbon (C) karbonil pada molekul trigliserida dan membentuk intermediet tetrahedral yang sangat tidak stabil. Tahap selanjutnya menghasilkan metil ester dan gliserol. Untuk mengkaji pengaruh konsentrasi katalis dilakukan dengan menggunakan variabel tetap rasio metanol-minyak 12:1 (merupakan rasio terbaik) dan suhu 60 °C (merupakan suhu terbaik). Hasil penelitian pengaruh konsentrasi katalis kalsium oksida terhadap *yield* metil ester seperti yang ditunjukkan Gambar 30.



Gambar 30 Pengaruh konsentrasi katalis terhadap *yield* metil ester

Secara stoikiometri satu mol trigliserida memerlukan tiga mol metanol dan menghasilkan tiga mol metil ester dan satu mol gliserol. Adanya pengaruh konsentrasi katalis kalsium oksida pada reaksi transesterifikasi diselidiki dengan memvariasikan konsentrasi katalis sebesar 1-5% berat minyak. *Yield* meningkat dengan meningkatnya konsentrasi jumlah katalis kalsium oksida hingga 2% berat. Terjadi peningkatan *yield* dari 51,33% menjadi 82,61% untuk 2% berat katalis kalsium oksida dan turun dari 81,67% menjadi 76,94% untuk 5% berat katalis kalsium oksida pada waktu reaksi 120 menit. *Yield* metil ester tidak terjadi peningkatan yang signifikan ketika konsentrasi katalis 3%. Bila konsentrasi katalis kalsium oksida ini terus ditingkatkan hingga >2 %, *yield* metil ester yang terbentuk justru semakin menurun. Hal ini terjadi karena penambahan konsentrasi katalis yang berlebihan, mendorong reaksi terbentuknya sabun (Hingu *et al.* 2010; Koh *et al.* 2011; Wang *et al.* 2012). Fungsi katalis adalah menurunkan energi aktivasi. Semakin besar konsentrasi katalis dalam larutan, maka energi aktivasi suatu reaksi semakin kecil, sehingga produk akan semakin banyak terbentuk.

Meningkatnya konsentrasi katalis akan menyebabkan meningkatnya *yield* metil ester, dan kelebihan katalis kalsium oksida dapat meningkatkan viskositas dari campuran reaksi, ketika konsentrasi katalis terlalu banyak, produk metil ester lebih diserap oleh katalis, sehingga *yield*-nya turun. Zhang *et al.* (2010) melaporkan efek peningkatan konsentrasi katalis heterogen terhadap *yield* akan turun. Efek perpindahan massa padat katalis juga dapat menjadi faktor dalam menurunnya *yield* (Taufiq *et al.* 2011), kecenderungan yang sama untuk efek molar rasio minyak-metanol dan katalis terhadap *yield* semakin menurun apabila konsentrasi katalis meningkat (Srilatha *et al.* 2009).

Karakteristik Metil Ester

Metil ester yang dihasilkan pada kondisi terbaik, selanjutnya dikarakterisasi sifat fisiknya. Parameter yang diukur adalah kadar air (ASTM D2709), densitas (ASTM D445), viskositas pada 40°C (ASTM D93), titik nyala (ASTM D5773), titik tuang (ASTM D2500). Hasil karakterisasi sifat fisik metil ester nyamplung dapat di lihat pada Tabel 21. Metil ester yang diperoleh akan digunakan sebagai bahan baku pada pembuatan pelumas dasar sintetik epoksi trimetilolpropana ester.

Tabel 21 Hasil karakterisasi sifat fisik metil ester nyamplung

Parameter	Satuan	Hasil Penelitian	SNI 04-7182-2006	ASTM D6571
Kadar air	%	0,015		
Densitas 15 °C	kg/m ³	872	850-890	860-894
Viskositas kinematik 40 °C	cSt	4,81	2,3-6,0	1,9-6
Bilangan asam	mg	0,42	Maks 0,8	≤ 0,5
Flash point	KOH/g	224	Min 100	100-170
Cloud point	°C	11,35	Maks 18	-3 – 15
Pour point	°C	-6		-5 - 10

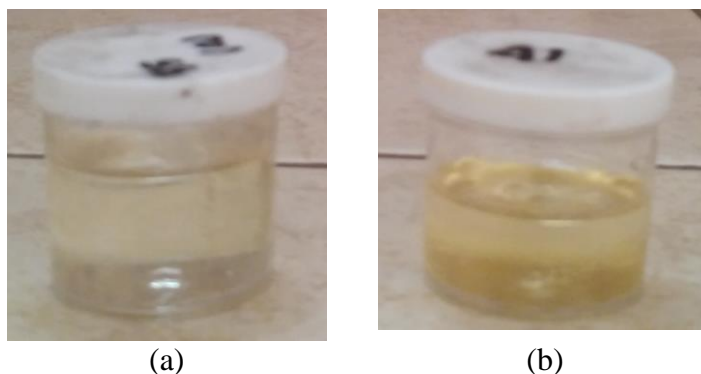
Reaksi Transesterifikasi Metil Ester Menjadi Trimetilolpropana Ester

Metil ester yang dihasilkan selanjutnya digunakan sebagai bahan baku untuk pembuatan trimetilolpropana ester melalui reaksi transesterifikasi metil ester dan trimetilolpropana. Alkohol polihidrat yang dipilih adalah trimetilolpropana (TMP) karena memiliki relativitas titik lebur yang rendah (60°C) dibandingkan alkoholpolihidrat lainnya. Sintetis kimiawi yang berlawanan dengan sintetis enzimatik dipilih sebagai jalur sintetisnya. Ketika titik lebur dari TMP 60°C, maka untuk mempertahankan kondisi reaksi tetap homogen, suhu harus dijaga di atas 60°C, dimana suhu tersebut sangat tinggi untuk sintetis enzimatik. Sintetis enzimatik membutuhkan lebih dari 60 jam untuk menghasilkan konversi 80% untuk total ester dimana, sedangkan sintetis kimia hanya membutuhkan waktu 10 jam. Reaksi ini berjalan pada kondisi vakum, dibawah kondisi atmosferik. Suhu yang lebih tinggi 200°C biasanya dibutuhkan untuk mendapatkan konversi yang sangat baik untuk ester. Untuk membuat minyak pelumas lebih menguntungkan secara ekonomi, yang terpenting tidak hanya karakteristik dari pelumas, tetapi metode sintetis memainkan peranan penting. Metode harus

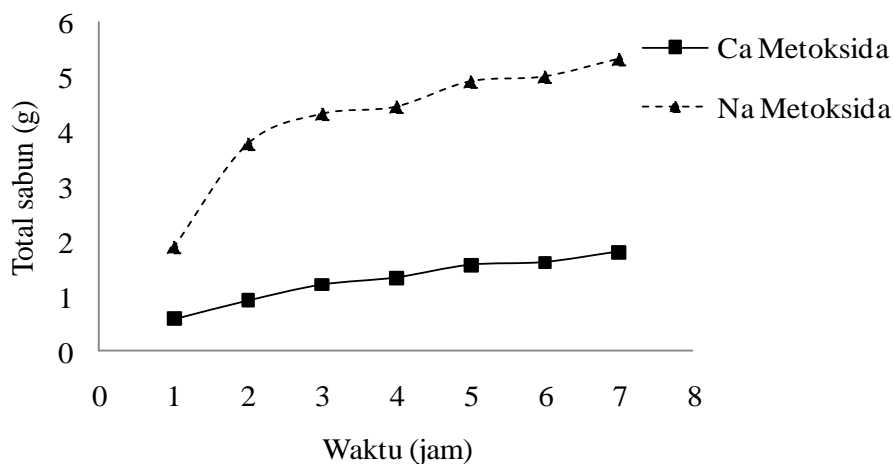
sederhana dan dapat menghasilkan konversi yang tinggi bagi trimetilolpropana ester. Untuk mengembangkan sebuah optimalisasi metode sintesis, berbagai macam efek dari kondisi operasi pada transesterifikasi metil ester nyamplung dan trimetilolpropana (TMP) dipelajari. Parameter kondisi operasi yang telah diidentifikasi diantaranya mencakup pengaruh dari katalis, suhu dan rasio molar pereaksi.

Pengaruh Katalis

Beberapa katalis seperti sodium metilat dan *anhydrous* sodium telah digunakan pada proses transesterifikasi (Brown *et al.* 1997). Katalis dari kelompok enzim seperti *candida rugosa* (Usodukainen *et al.* 1999), *mucor* atau *Rhizomar miehei* (Halberg *et al.*, 1998; Hayes dan Kleiman, 1996) juga telah digunakan dalam sintesis diol dan poliester. Gambar 35 memperlihatkan dua jenis katalis yang digunakan pada pembuatan trimetilolpropana ester. Yunus *et al.* (2003) telah melakukan transesterifikasi trimetilolpropana dengan metil ester sawit (POME) menggunakan katalis homogen natrium metoksida didalam reaktor *batch*. Namun, dengan adanya katalis logam alkali pembentukan saponifikasi pada asam lemak bebas terjadi sepanjang reaksi. Sabun yang terbentuk berada dalam bentuk koloid, yang sebagian larut dalam produk reaksi, untuk itu produk akhir harus dipisahkan melalui beberapa penyaringan dan proses pemisahan. Penggunaan katalis Ca metoksida dan Na metoksida menghasilkan sejumlah sabun sebesar 0,90 gram dan 1,89 gram pada waktu reaksi selama satu jam. Pembentukan sabun terus meningkat seiring dengan meningkatnya waktu reaksi. Walaupun katalis homogen menunjukkan aktivitas reaksi yang baik dengan mengurangi transfer massa, namun pembentukan sabun dan proses pemurnian produk menjadi terganggu, selain itu penggunaan katalis homogen tidak memungkinkan untuk beberapa kali siklus (tidak dapat diregenerasi) kembali. Pada penggunaan katalis heterogen kalsium metoksida memiliki laju reaksi yang lambat, namun dalam hal pembentukan sabun lebih kecil dibandingkan dengan katalis homogen, sehingga memiliki potensi dalam mencapai hasil trimetilolpropana ester yang lebih baik, dengan mengoptimalkan faktor yang mempengaruhi reaksi transesterifikasi, seperti suhu, rasio molar trimetilolpropana dengan metil ester nyamplung, dan jumlah pemuatan katalis. Dalam penelitian ini, digunakan katalis oksida logam yaitu kalsium metoksida sebagai katalisnya. Perbandingan katalis kalsium metoksida dan Natrium metoksida diperlihatkan pada Gambar 31 dan 32.



Gambar 31 TMP ester yang dihasil dengan katalis (a) Ca metoksida; (b) Na Metoksida

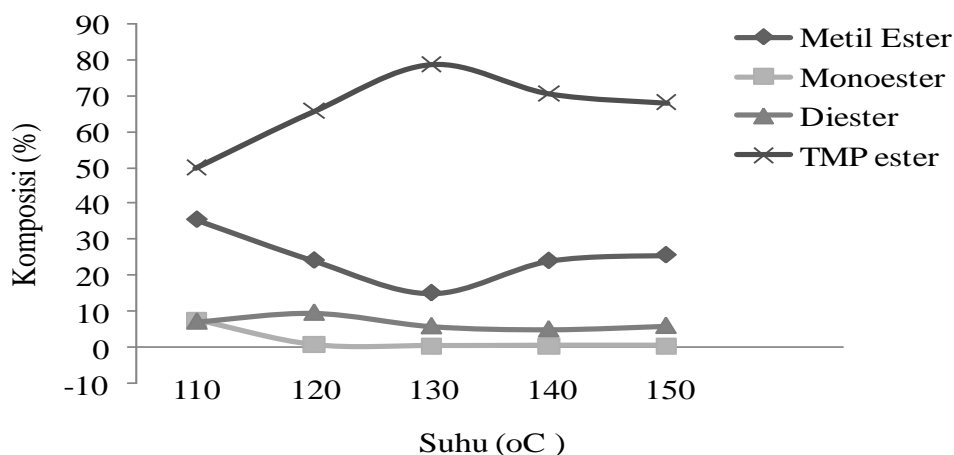


Gambar 32 Pengaruh katalis terhadap jumlah sabun

Pengaruh Suhu

Reaksi dijalankan pada 150, 140, 130, 120, dan 110 °C dengan tujuan untuk melihat pengaruh pada perolehan trimetilolpropana ester dengan kondisi suhu yang terus menurun. Reaksi juga dijalankan pada molar rasio reaktan pada 3,9 : 1, katalis 3% b/b. Pengaruh dari suhu pada reaksi transesterifikasi antara metil ester nyamplung dengan trimetilolpropana ditunjukkan pada Gambar 33. Seperti yang diharapkan, *yield* trimetilolpropana ester meningkat pada suhu 130°C. Diatas suhu ini, *yield* dari trimetilolpropana ester menurun yang dipicu dengan menurunnya diester menjadi trimetilolpropana ester dan/atau terjadi dalam reaksi bolak-balik. Suhu reaksi mempengaruhi pembentukan monoester, diester dan trimetilolpropana ester. Pembentukan trimetilolpropana ester meningkat dengan meningkatnya suhu reaksi. Kandungan metil ester dalam campuran reaksi menurun selama waktu reaksi dan berubah menjadi monoester, diester, dan trimetilolpropana ester. Suhu tinggi dapat menyebabkan penguapan metil ester didalam campuran reaksi sehingga mendorong reaksi untuk membentuk trimetilolpropana ester. Campuran metil ester menguap dan menghasilkan reaksi reversibel. Pada suhu 110°C produksi trimetilolpropana ester 50%, monoester 7,5 % dan diester 7,5%. Produksi trimetilolpropana ester pada suhu 130°C, meskipun komposisi produk diester (5,7%) dan monoester (0,30%) kecil, namun perolehan trimetilolpropana ester sebesar 79%. *Yield* dari trimetilolpropana ester itu sendiri telah mencapai suhu pada 130°C dan meningkatnya suhu tidak akan mempengaruhi *yield*, akan tetapi mempengaruhi kecepatan reaksi. Suhu yang meningkat, maka *yield* dari trimetilolpropana ester juga meningkat tetapi turun pada suhu 140°C. Ketika jumlah dari metil ester dalam reaktor menurun, terjadi reaksi bolak-balik dan ini tidak bisa ditekan. Konsekuensinya, akan terjadinya konsentrasi metil ester yang tinggi dalam komposisi produk. Pengaruh suhu pada transesterifikasi metil ester nyamplung dengan trimetilolpropana ditunjukkan pada Gambar 35. Apabila suhu meningkat, maka *yield* dari trimetilolpropana ester juga meningkat, tetapi turun pada suhu 120°C, jumlah ester pada 120°C lebih besar. Ketika jumlah dari metil ester nyamplung dalam reaktor menurun, terjadi reaksi bolak-balik (Gambar 33) yang tidak bisa dihindari. Konsekuensinya, akan terjadinya konsentrasi ester yang tinggi (12,7%). Tetapi, jika uap dari metil ester

nyamplung dikondensasikan kembali ke dalam reaktor, reaksi bolak-balik akan terjadi dan transesterifikasi diester menjadi trimetilolpropana ester. Hal ini jelas terlihat dengan komposisi produk pada suhu 130°C. Oleh karena itu, air pendingin digunakan pada kondenser dalam rangka mengkondensasikan uap metil ester nyamplung secara sempurna. Sebaliknya metil ester nyamplung dapat dihilangkan dengan metanol dan dapat terbentuk pada konversi trimetilolpropana ester yang rendah yang terjadi pada suhu 120°C. Pada suhu tinggi. Metil ester nyamplung dapat dihilangkan dengan vakum dan dapat terbentuk kembali dengan adanya trimetilolpropana ester kembali menjadi diester, maka suhu tinggi sangat tidak direkomendasikan dalam reaksi ini.



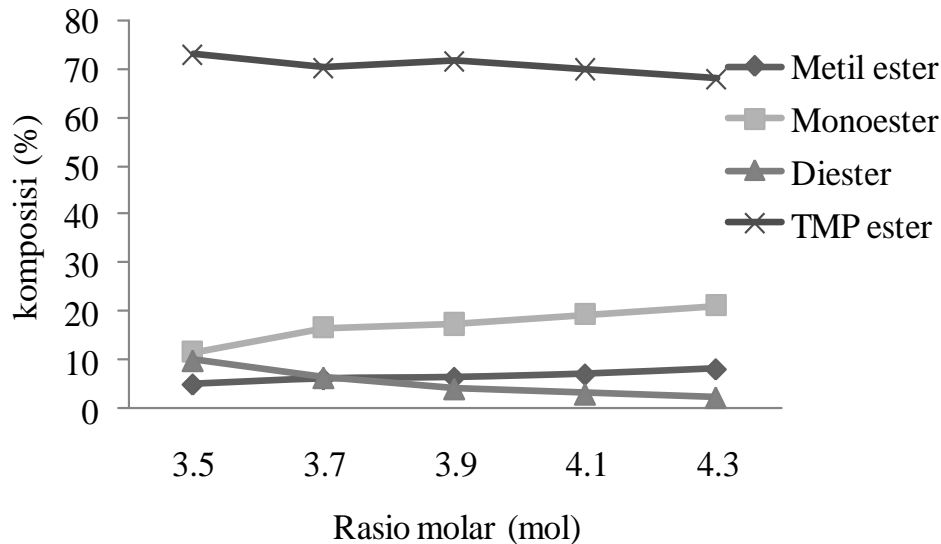
Gambar 33 Pengaruh suhu terhadap komposisi produk

Pengaruh Rasio Molar

Rasio molar reaktan adalah merupakan salah satu parameter penting yang dapat mempengaruhi *yield* dari trimetilolpropana ester yang dihasilkan. Secara teoritis, dalam reaksi transesterifikasi, 3 mol metil ester nyamplung memerlukan 1 mol alkoholpolihidrat. Pada penelitian ini rasio molar reaktan yang digunakan adalah 1: 3,7, 1: 3,8, 1: 3,9, 1: 4,0, 1: 4,1. Reaksi dijalankan pada suhu 130°C dan katalis kalsium oksida sebesar 3% b dengan tujuan untuk melihat pengaruh pada perolehan trimetilolpropana ester.

Salah satu cara agar reaksi menuju kearah pembentukan produk adalah dengan cara menggunakan eksese salah satu reaktan. Karena reaksi transesterifikasi adalah reversibel, maka metil ester nyamplung berlebih dapat mengalihkan kesetimbangan kearah pembentukan trimetilolpropana ester, kondisi keadaan sistem kesetimbangan kimia ini berdasarkan prinsip *Le Chatelier's*, yakni salah satu metode untuk menggeser reaksi ke arah produk adalah dengan menggunakan sejumlah kelebihan reaktan. Metil ester dipilih sebagai eksese reaktan karena harganya yang relatif lebih murah dibandingkan dengan trimetilolpropana. Pengaruh rasio molar metil ester-trimetilolpropana terhadap komposisi trimetilolpropana ester dilakukan pada suhu 130 °C selama 5 jam dan 3% b/b pemuatan katalis. Pengaruh rasio molar metil ester-trimetilolpropana terhadap komposisi produk dapat dilihat pada Gambar 34. Terlihat bahwa tidak ada pengaruh yang signifikan dari peningkatan rasio molar atas trimetilolpropana ester. Pada penelitian ini, trimetilolpropana ester meningkat dari 70,40% menjadi

71,80%, karena rasionya meningkat dari 3,7:1 menjadi 3,9:1, tetapi tetap memperhitungkan residu metil ester. Adanya sejumlah ekse metil ester yang besar akan membutuhkan energi tambahan untuk menghilangkannya. Gambar 34 memperlihatkan pengaruh rasio molar terhadap komposisi.

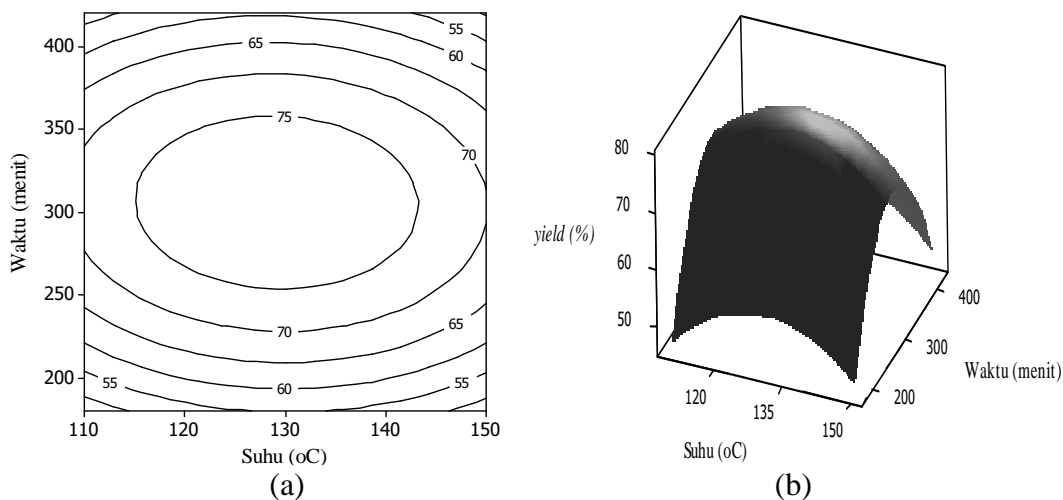


Gambar 34 Pengaruh rasio molar terhadap komposisi

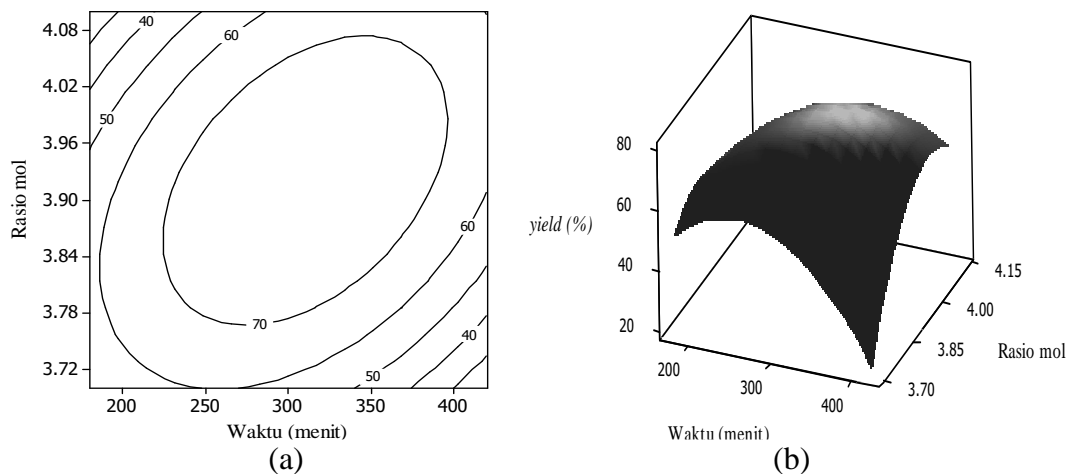
Optimasi Kondisi Proses Transesterifikasi Metil Ester

Pengaruh Parameter Proses Epoksidasi terhadap Relatif Konversi Oksiran

Plot kontur dan plot permukaan respon yang memperlihatkan pengaruh suhu dan waktu reaksi terhadap *yield*, disajikan pada Gambar 35. Sedangkan plot kontur dan plot permukaan respon yang memperlihatkan rasio molar dan waktu reaksi terhadap *yield*, disajikan pada Gambar 36.



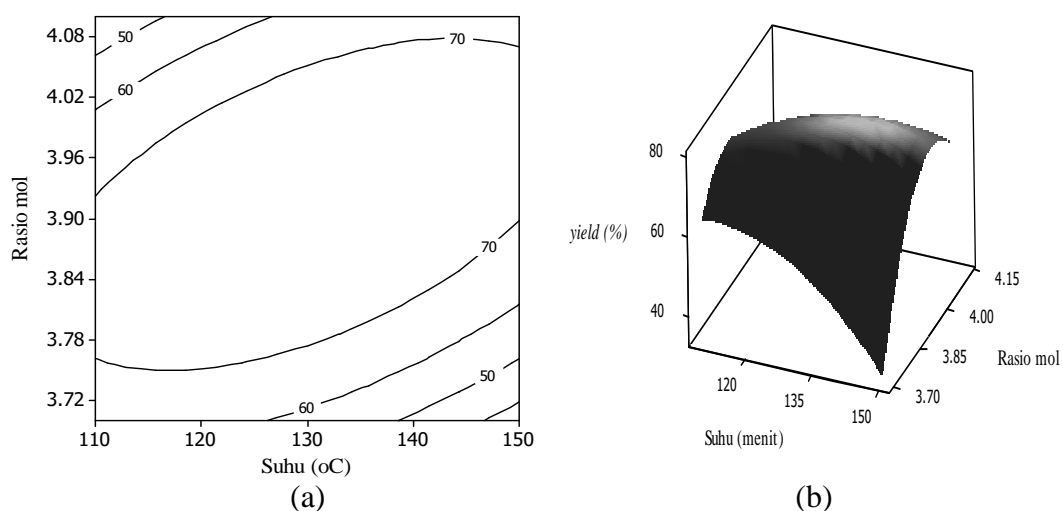
Gambar 35 Plot kontur (a) dan plot permukaan (b) pengaruh waktu dan suhu terhadap *yield*



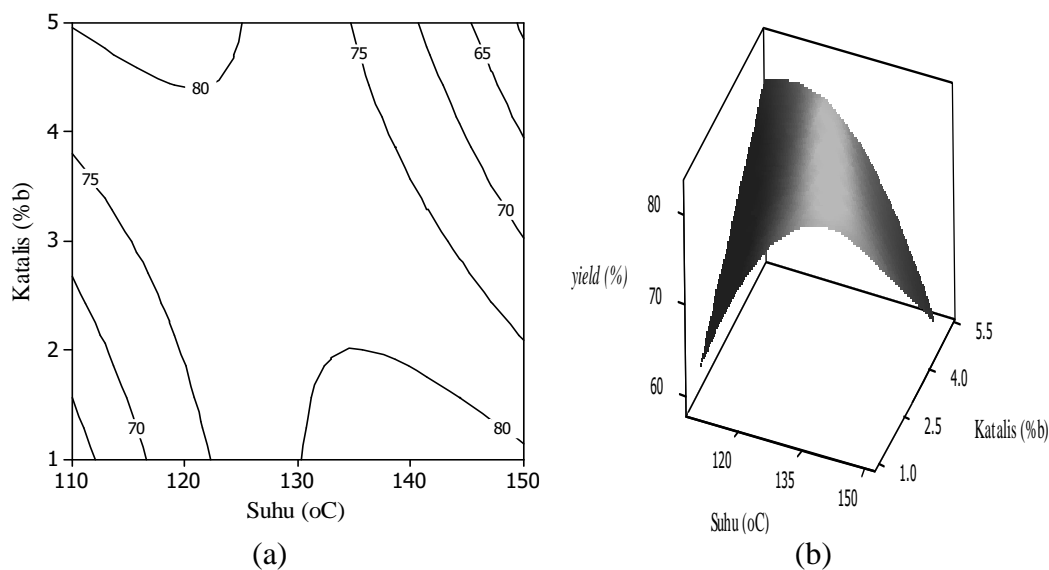
Gambar 36 Plot kontur (a) dan plot permukaan (b) pengaruh waktu reaksi dan rasio molar terhadap *yield*

Gambar 35 memperlihatkan bahwa suhu berpengaruh pada pembentukan *yield*, yaitu semakin tinggi suhu, kecepatan reaksi semakin meningkat. Hal ini karena semakin besar suhu maka frekuensi terjadinya tumbukan antara molekul-molekul yang bereaksi juga semakin besar. Karena salah satu tujuan dari optimasi kondisi proses transesterifikasi adalah memaksimalkan *yield*, maka hasil analisis ragam menunjukkan bahwa semakin tinggi suhu dan waktu reaksi yang digunakan dalam proses transesterifikasi metil ester, maka semakin tinggi *yield* yang dihasilkan. Gambar 35 memperlihatkan bahwa waktu dan rasio molar pereaksi juga memiliki pengaruh yang signifikan. Rasio molar 3,9:1 dan waktu reaksi 300 menit memberikan kondisi yang optimal terhadap *yield* trimetilpropana ester yang dihasilkan.

Plot kontur dan plot permukaan respon yang memperlihatkan pengaruh suhu dan rasio molar terhadap *yield*, disajikan pada Gambar 37. Sedangkan plot kontur dan plot permukaan respon yang memperlihatkan pengaruh suhu dan katalis terhadap *yield*, disajikan pada Gambar 38.



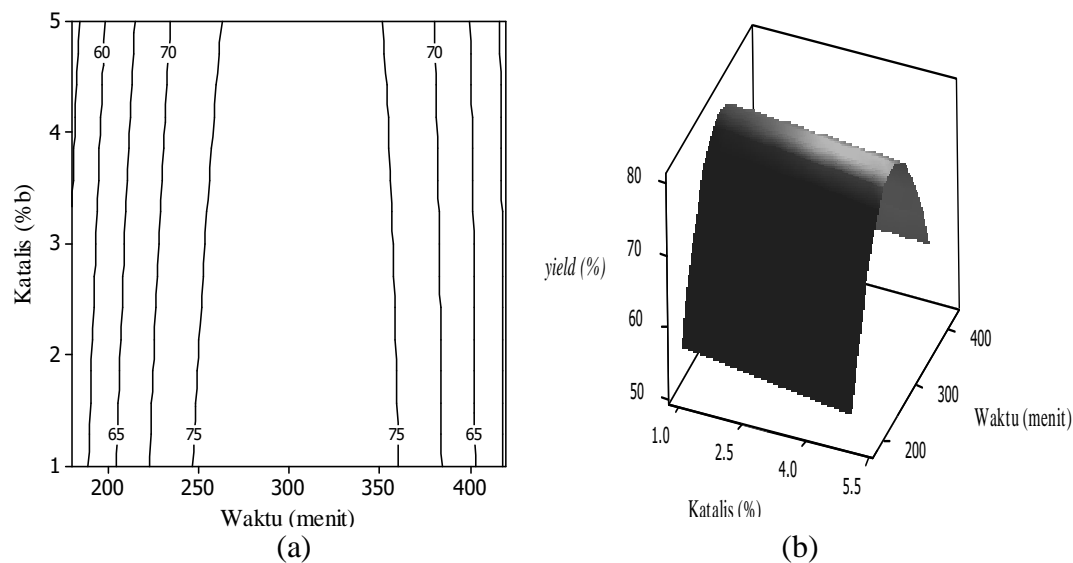
Gambar 37 Plot kontur (a) dan plot permukaan (b) pengaruh suhu dan rasio mol terhadap *yield*



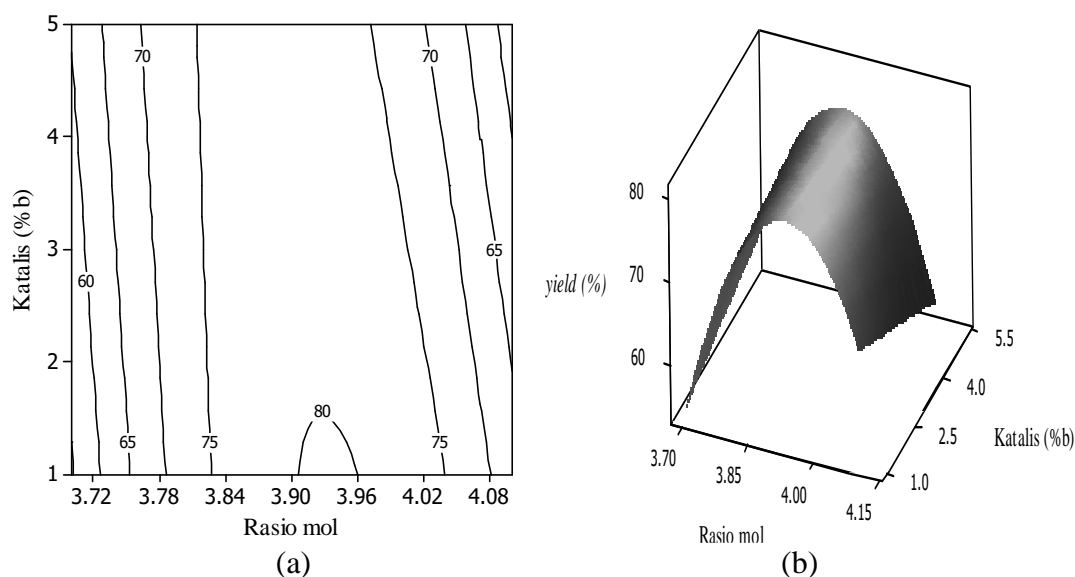
Gambar 38 Plot kontur (a) dan plot permukaan (b) pengaruh suhu dan katalis terhadap *yield*

Gambar 37 memperlihatkan hubungan antara suhu dan rasio molar reaktan yang memiliki pengaruh signifikan terhadap *yield*. Variabel operasi penelitian yang memberikan pengaruh signifikan terhadap *yield* adalah suhu reaksi, dimana *yield* merupakan fungsi kuadrat dari suhu reaksi transesterifikasi. Terlihat bahwa plot kontur dan permukaan respon menunjukkan bahwa *yield* dihasilkan pada suhu optimal 130°C, dibawah suhu optimal *yield* turun. Semakin besarnya *yield* disebabkan karena tenaga kinetis yang dimiliki oleh molekul-molekul zat pereaksi semakin besar. Dengan demikian, makin banyak molekul-molekul yang memiliki energi melebihi energi aktivasi, semakin banyak tumbukan antar molekul yang berlanjut dengan reaksi. Berdasarkan analisis ragam (Lampiran 12), suhu dan rasio molar mempunyai pengaruh kuadratis terhadap *yield* (respon). Gambar 37 memperlihatkan bahwa suhu reaksi dan katalis tidak memberikan pengaruh signifikan terhadap *yield* trimetilolpropana ester. Ketika suhu reaksi dan konsentrasi katalis dinaikkan maka *yield* metil ester turun. Hal ini disebabkan karena meningkatnya konsentrasi katalis akan menyebabkan saponifikasi, dan proses ini tidak bisa dihindari. Nilai *p-value* (0,1) lebih kecil dari F-hitung (0,762), sehingga pada hubungan pengaruh katalis dan suhu tidak signifikan.

Plot kontur dan plot permukaan respon yang memperlihatkan pengaruh waktu reaksi dan katalis terhadap *yield*, disajikan pada Gambar 39. Sedangkan plot kontur dan plot permukaan respon yang memperlihatkan pengaruh rasio molar dan katalis terhadap *yield*, disajikan pada Gambar 40.



Gambar 39 Plot kontur (a) dan plot permukaan (b) pengaruh waktu dan katalis terhadap *yield*



Gambar 40 Plot kontur (a) dan plot permukaan (b) pengaruh rasio molar dan katalis terhadap *yield*

Gambar 39 memperlihatkan pengaruh waktu reaksi dan katalis terhadap *yield* memperlihatkan plot permukaan respon yang tidak terlihat kondisi optimumnya. Gambar 40 memperlihatkan bahwa pengaruh rasio molar dan katalis terhadap *yield* memiliki pengaruh yang tidak signifikan, dan tidak memperlihatkan plot kontur yang baik. Berdasarkan hasil ANOVA (Lampiran 12), *p-value* katalis untuk model kuadratik lebih besar dari *F*-hitung yaitu sebesar 0,762, sehingga titik-titik stasioner tidak menunjukkan optimum.

Pembentukan model ordo dua dari hasil penelitian menggunakan rancangan faktorial akibat pengaruh perbandingan mol pereaksi, suhu dan waktu reaksi, maka *yield* diperoleh berkisar 55,11-79,85%. Hasil analisis ragam menunjukkan bahwa konsentrasi asam asetat (X_1), konsentrasi hydrogen peroksida (X_2), suhu

(X_3) dan waktu reaksi (X_4) berpengaruh nyata terhadap perolehan relatif konversi oksiran. Pada Lampiran 13 terlihat bahwa $F\text{-hitung} = 304,78$, sedangkan $F\text{-tabel} = F(14;29;0.05) = 2,06$. Karena $F\text{-hitung} > F\text{-tabel}$ maka diambil keputusan untuk menolak H_0 . Artinya variabel-variabel independen x_i memberikan sumbangan yang berarti terhadap model. Nilai $p\text{-value}$ untuk model kuadrat (*square*) adalah $0,000 < \alpha = 5\%$, maka model yang tepat adalah model kuadrat. Nilai koefisien determinasi (R^2) untuk model ordo dua yaitu sebesar $R\text{-sq}$ dan $R\text{-sq adj}$ 0,9965 dan 0,9932. Model hubungan pengaruh X_1 , X_2 , X_3 dan X_4 terhadap *yield* (y) adalah sebagai berikut :

$$Y_{\text{yield}} = 79,035 - 0,648X_1 + 2,019X_2 + 2,420X_3 - 0,963X_4 - 8,244X_1^2 - 21,744X_2^2 - 19,022 X_3^2 - 0,156X_4^2 - 0,944X_1 X_2 + 13,538X_1 X_3 - 9,837X_1 X_4 + 17,038X_2X_3 - 0,663X_2 X_4 - 3,855X_3X_4$$

Hasil analisis kanonik menunjukkan *yield* (maksimum) adalah 79,85%, dengan rasio pereaksi 1 : 3,9, 3% b pemuatan katalis, suhu 130°C dan waktu reaksi 300 menit. Hasil uji validasi nilai optimum di laboratorium menghasilkan *yield* sebesar 79 %.

Model Kinetika Reaksi Transesterifikasi Metil Ester

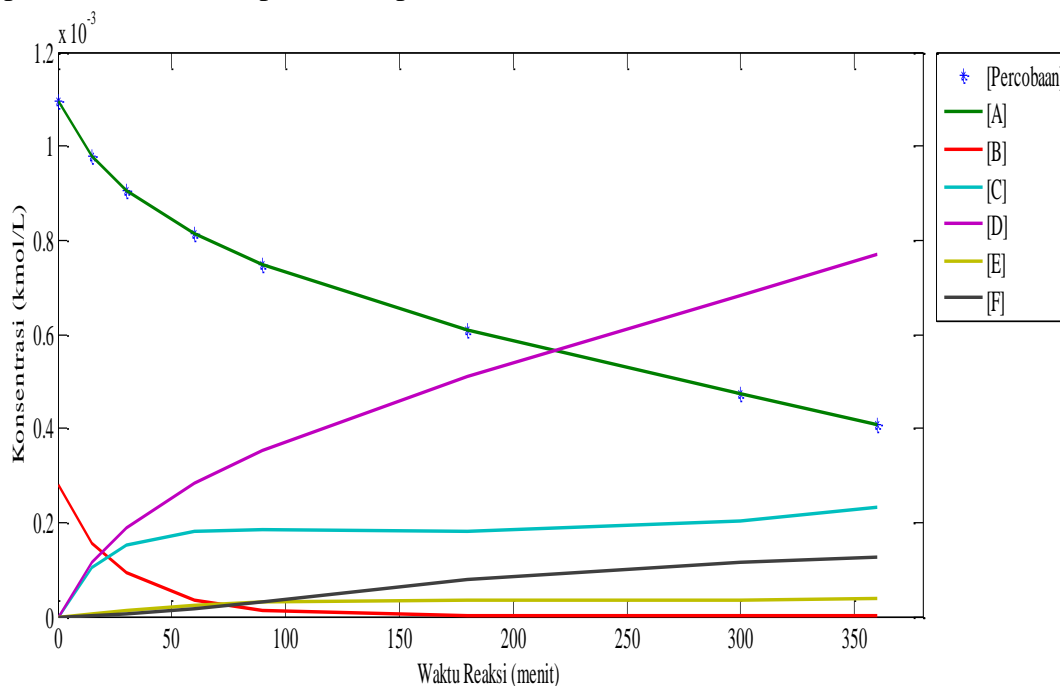
Reaksi antara metil ester dan alkohol polihidrat (trimetilolpropana) adalah merupakan reaksi transesterifikasi. Pada tahap ini dihasilkan produk trimetilolpropana ester. Banyak literatur yang mengkaji kinetika transesterifikasi minyak nabati dengan alkohol untuk menghasilkan metil ester, akan tetapi, hanya ada tiga kajian mengenai kinetika transesterifikasi *methyl ester* (FAME) dengan *trimethylpropane* (TMP), yang merupakan reaksi kebalikan untuk transesterifikasi minyak nabati dengan metanol. Untuk itu pada tahap ini diperlukan data kinetika reaksi yang akan digunakan untuk rancangan disain reaktor.

Pengaruh Suhu Terhadap Konstanta Laju Reaksi

Persamaan laju reaksi berdasarkan trimetilolpropana sebagai *limiting* reaktan. Reaksi dilakukan pada suhu 110, 120, 130, 140 dan 150°C dengan tujuan mengamati pengaruh suhu terhadap konstanta laju reaksi. Reaksi dilakukan pada rasio molar metil ester nyamplung-trimetilolpropana 3,9 : 1. Grafik profil konsentrasi pada berbagai suhu reaksi ditunjukkan pada Gambar 41, 42, 43, 44, dan 45.

Gambar 41 memperlihatkan profil konsentrasi dan waktu reaksi pada suhu 110°C. Pada 15 menit waktu reaksi, konsentrasi metil ester nyamplung (FAME) dan trimetilolpropana (TMP) masing-masing sebesar 0,9781 dan 0,2806 gmol. Konsentrasi produk monoester, metanol, diester dan triester masing-masing sebesar sebesar 0,1044, 0,1162, $4,867 \times 10^{-3}$ dan $6,682 \times 10^{-4}$ gmol. Pada 60 menit waktu reaksi, konsentrasi metil ester nyamplung (FAME) dan trimetilolpropana (TMP) masing-masing sebesar 0,8125 dan 0,0348 gmol. Konsentrasi produk monoester, metanol, diester dan triester masing-masing sebesar sebesar 0,1826, 0,2842, 0,0256 dan 0,0160 gmol. Pada 180 menit waktu reaksi, konsentrasi metil ester nyamplung (FAME) dan trimetilolpropana (TMP) masing-masing sebesar 0,6104 dan $1,5 \times 10^{-4}$ gmol. Konsentrasi produk monoester, metanol, diester dan triester masing-masing sebesar sebesar 0,1802, 0,5102, 0,035 dan 0,0780 gmol.

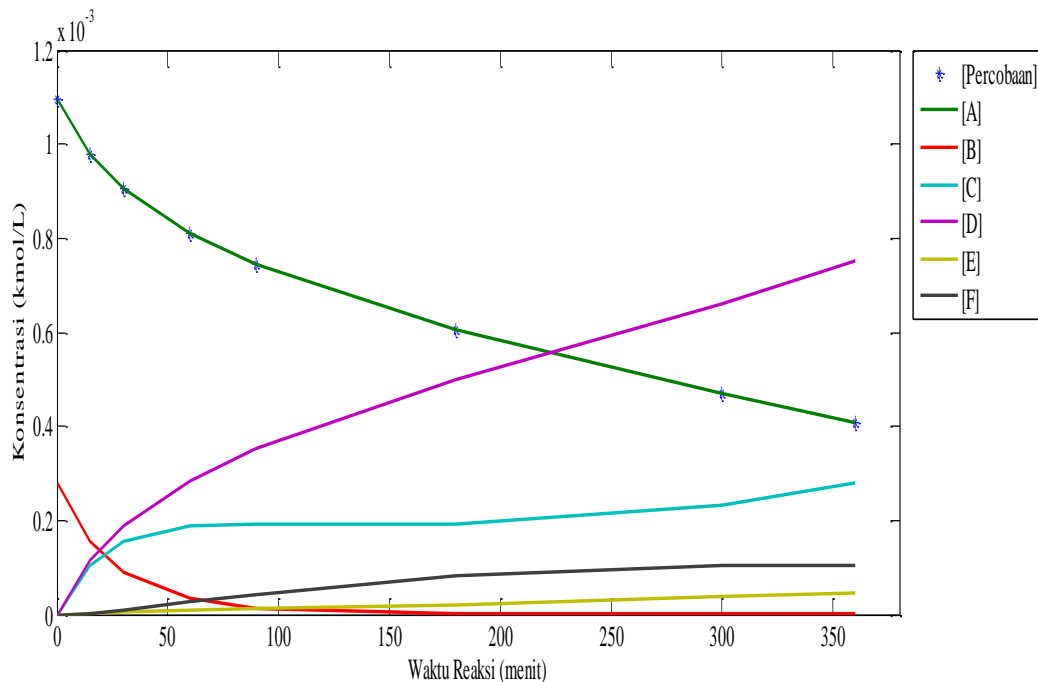
Pada 300 menit waktu reaksi, konsentrasi metil ester nyamplung (FAME) dan trimetilolpropana (TMP) masing-masing sebesar $0,4732$ dan $1,260 \times 10^{-4}$ gmol. Konsentrasi produk monoester, metanol, diester dan triester masing-masing sebesar $0,2028$, $0,6840$, $0,0355$ dan $0,1158$ gmol. Pada suhu 110°C dan 300 menit waktu reaksi, konsentrasi produk triester meningkat sebesar $8,0049\%$ seiring meningkatnya nilai konstanta laju reaksi maju sebesar $k_5 = 0,02465 \text{ dm}^3/\text{kmol}\cdot\text{menit}$. Profil konsentrasi kesetimbangan transesterifikasi metil ester pada suhu 110°C dapat dilihat pada Gambar 41.



Gambar 41 Profil konsentrasi kesetimbangan transesterifikasi metil ester pada suhu 110°C ([A] = FAME, [B] = TMP, [C] = Monoester, [D] = Metanol, [E] = Diester, dan [F] = TMP ester)

Gambar 42 memperlihatkan profil konsentrasi dan waktu reaksi pada suhu 120°C . Pada 15 menit waktu reaksi, konsentrasi metil ester nyamplung (FAME) dan trimetilolpropana (TMP) masing-masing sebesar $0,9779$ dan $0,1539$ gmol. Konsentrasi produk monoester, metanol, diester dan triester masing-masing sebesar $0,1057$, $0,1164$, $2,816 \times 10^{-3}$ dan $1,689 \times 10^{-3}$ gmol. Pada 60 menit waktu reaksi, konsentrasi metil ester nyamplung (FAME) dan trimetilolpropana (TMP) masing-masing sebesar $0,8098$ dan $0,0329$ gmol. Konsentrasi produk monoester, metanol, diester dan triester masing-masing sebesar sebesar $0,1881$, $0,2854$, $0,0092$ dan $0,0260$ gmol. Pada 180 menit waktu reaksi, konsentrasi metil ester nyamplung (FAME) dan trimetilolpropana (TMP) masing-masing sebesar $0,6071$ dan $1,279 \times 10^{-3}$ gmol. Konsentrasi produk monoester, metanol, diester dan triester masing-masing sebesar sebesar $0,1938$, $0,4984$, $0,0217$ dan $0,0834$ gmol. Pada 300 menit waktu reaksi, konsentrasi metil ester nyamplung (FAME) dan trimetilolpropana (TMP) masing-masing sebesar $0,4764$ dan $1,046 \times 10^{-4}$ gmol. Konsentrasi produk monoester, metanol, diester dan triester masing-masing sebesar sebesar $0,2319$, $0,6621$, $0,0383$, dan $0,1047$ gmol. Bertambahnya waktu reaksi, konsentrasi reaktan semakin kecil dan konsentrasi produk meningkat. Pada 300

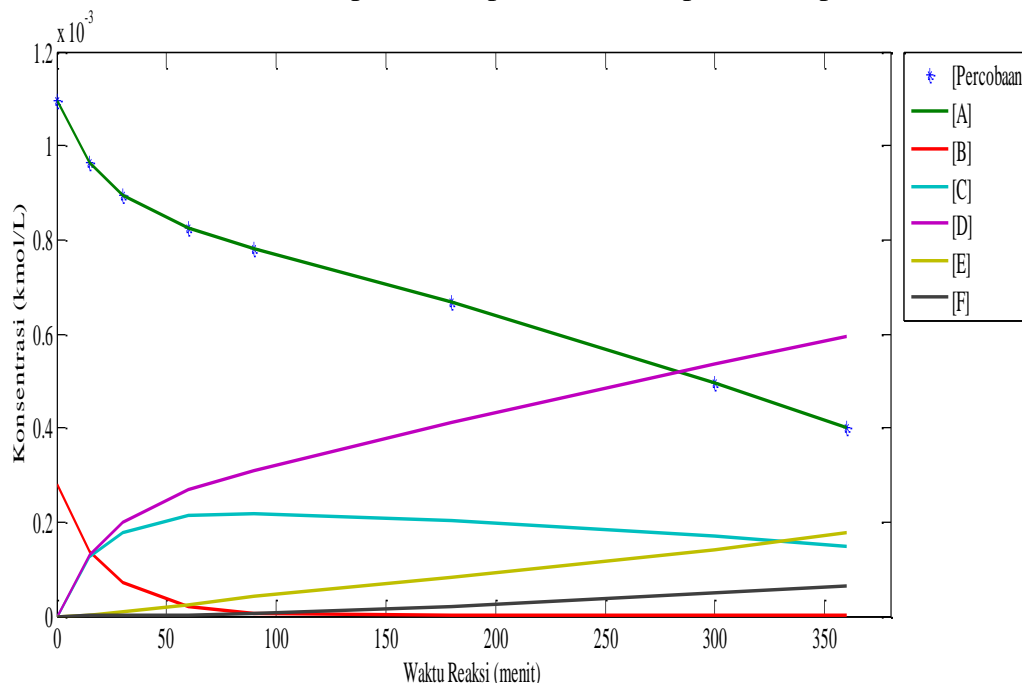
menit waktu reaksi konsentrasi produk triester meningkat, seiring meningkatkannya konstanta laju reaksi maju sebesar $k_5 = 0,1107 \text{ dm}^3/\text{kmol}\cdot\text{menit}$. Konsentrasi monoester dan diester mengalami peningkatan pada awal reaksi dan selanjutnya mengalami penurunan dengan bertambahnya waktu reaksi dan pada akhirnya konstan. Sementara itu, konsentrasi triester dan metanol yang terbentuk terus mengalami peningkatan dengan bertambahnya waktu reaksi dan pada akhirnya konstan. Profil konsentrasi kesetimbangan transesterifikasi metil ester pada suhu 120°C dapat dilihat pada Gambar 42.



Gambar 42 Profil konsentrasi kesetimbangan transesterifikasi metil ester pada suhu 120°C ([A] = FAME, [B] = TMP, [C] = Monoester, [D] = Metanol, [E] = Diester, dan [F] = TMP ester)

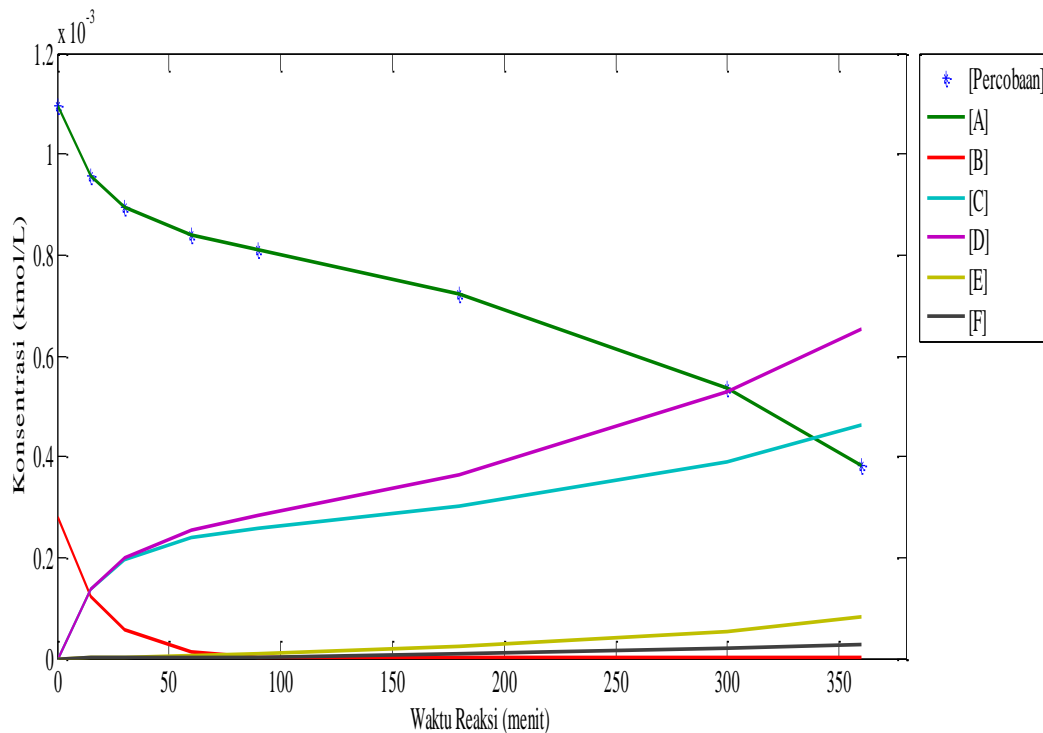
Gambar 43 memperlihatkan profil konsentrasi dan waktu reaksi pada suhu 130°C . Pada 15 menit waktu reaksi, konsentrasi metil ester nyamplung (FAME) dan trimetilolpropana (TMP) masing-masing sebesar 0,9629 dan 0,1371 gmol. Konsentrasi produk monoester, metanol, diester dan triester masing-masing sebesar 0,1245, 0,1314, 0,0033, dan $7,070 \times 10^{-5}$ gmol. Pada 60 menit waktu reaksi, konsentrasi metil ester nyamplung (FAME) dan trimetilolpropana (TMP) masing-masing sebesar 0,8248 dan 0,0217 gmol. Konsentrasi produk monoester, metanol, diester dan triester masing-masing sebesar sebesar 0,2129, 0,2685, 0,0250 dan 0,0022 gmol. Pada 180 menit waktu reaksi, konsentrasi metil ester nyamplung (FAME) dan trimetilolpropana (TMP) masing-masing sebesar 0,6659 dan $3,388 \times 10^{-3}$ gmol. Konsentrasi produk monoester, metanol, diester dan triester masing-masing sebesar sebesar 0,2016, 0,4109, 0,0824 dan 0,0207 gmol. Pada 300 menit waktu reaksi, konsentrasi metil ester nyamplung (FAME) dan trimetilolpropana (TMP) masing-masing sebesar 0,4953 dan $1,2911 \times 10^{-5}$ gmol, konsentrasi pembentukan produk monoester, metanol, diester, dan triester masing-masing sebesar 0,1711, 0,5364, 0,1402, dan 0,0491 gmol. Pada suhu 130°C dan 300 menit dan waktu reaksi, konsentrasi produk triester meningkat

sebesar 3,5292 % seiring meningkatnya nilai konstanta laju reaksi maju sebesar 0,0040 $\text{dm}^3/\text{kmol}\cdot\text{menit}$. Namun pada suhu ini peningkatan konsentrasi monoester lebih tinggi dibandingkan triester, hal tersebut dapat dilihat dari nilai konstanta laju reaksi k_1 yang lebih besar dari k_5 . Profil konsentrasi kesetimbangan transesterifikasi metil ester pada suhu pada 130°C dapat dilihat pada Gambar 43.



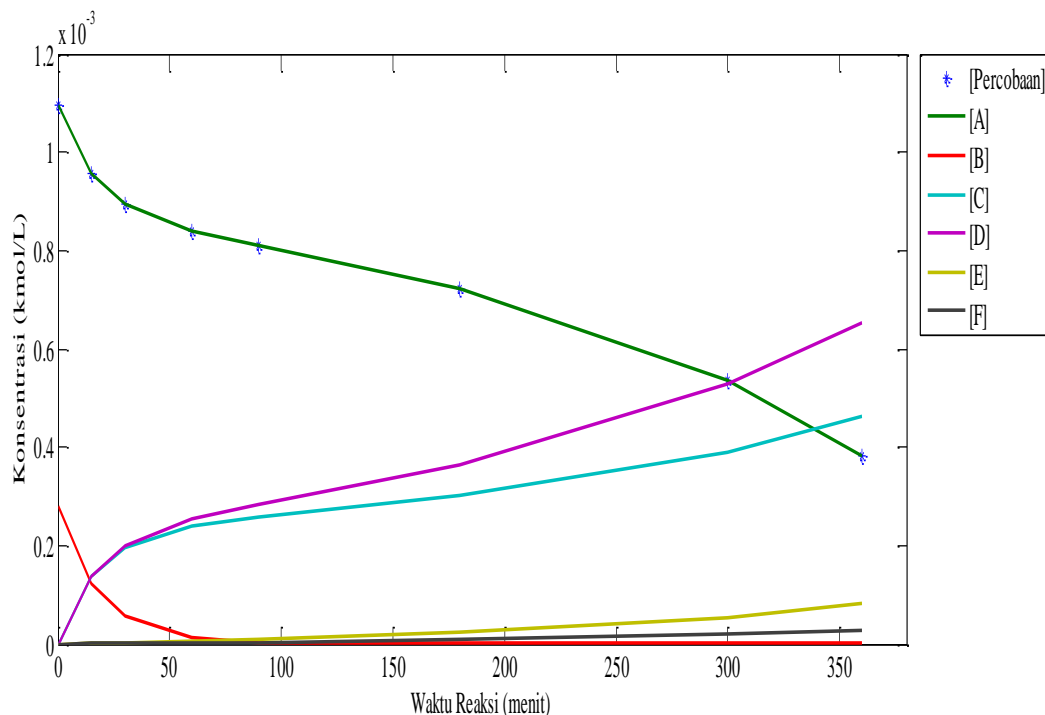
Gambar 43 Profil konsentrasi kesetimbangan transesterifikasi metil ester pada suhu pada 130°C ([A] = FAME, [B] = TMP, [C] = Monoester, [D] = Metanol, [E] = Diester, dan [F] = TMP ester)

Gambar 44 memperlihatkan profil konsentrasi dan waktu reaksi pada suhu 140°C . Pada 15 menit waktu reaksi, konsentrasi metil ester nyamplung (FAME) dan trimetilolpropana (TMP) masing-masing sebesar 0,9586 dan 0,1295 gmol. Konsentrasi produk monoester, metanol, diester dan triester masing-masing sebesar 0,1324, 0,1357, 0,0012, dan 0,0003 gmol. Pada 60 menit waktu reaksi, konsentrasi metil ester nyamplung (FAME) dan trimetilolpropana (TMP) masing-masing sebesar 0,8350 dan 0,0174 gmol. Konsentrasi produk monoester, metanol, diester dan triester masing-masing sebesar sebesar 0,2354, 0,2623, 0,0036 dan 0,0055 gmol. Pada 180 menit waktu reaksi, konsentrasi metil ester nyamplung (FAME) dan trimetilolpropana (TMP) masing-masing sebesar 0,7148 dan 0,0002 gmol. Konsentrasi produk monoester, metanol, diester dan triester masing-masing sebesar sebesar 0,2940, 0,3957, 0,0023 dan 0,0270 gmol. Pada 300 menit waktu reaksi, konsentrasi metil ester nyamplung (FAME) dan trimetilolpropana (TMP) masing-masing sebesar 0,5369 dan $3,508 \times 10^{-6}$ gmol, konsentrasi pembentukan produk monoester, metanol, diester, dan triester masing-masing sebesar 0,3799, 0,5781, -0,1169 dan 0,0600 gmol. Bertambahnya waktu reaksi, konsentrasi reaktan semakin kecil dan konsentrasi produk meningkat. Pada saat 300 menit waktu reaksi, konsentrasi diester bernilai negatif, hal tersebut menunjukkan bahwa konsentrasi produk triester meningkat. Profil konsentrasi kesetimbangan transesterifikasi metil ester pada suhu 140°C dapat dilihat pada Gambar 44.



Gambar 44 Profil konsentrasi kesetimbangan transesterifikasi metil ester pada suhu 140°C ([A] = FAME, [B] = TMP, [C] = Monoester, [D] = Metanol, [E] = Diester, dan [F] = TMP ester)

Gambar 45 memperlihatkan profil konsentrasi dan waktu reaksi pada suhu 150 °C. Pada 15 menit waktu reaksi, konsentrasi metil ester nyamplung (FAME) dan trimetilolpropana (TMP) masing-masing sebesar 0,9554 dan 1,2233 gmol. Konsentrasi produk monoester, metanol, diester dan triester masing-masing sebesar 0,1371, 0,1388, $8,278 \times 10^{-3}$ dan $2,340 \times 10^{-4}$ kmol. Pada 60 menit waktu reaksi, konsentrasi metil ester nyamplung (FAME) dan trimetilolpropana (TMP) masing-masing sebesar 0,8403 dan 0,0140 gmol. Konsentrasi produk monoester, metanol, diester dan triester masing-masing sebesar sebesar 0,2393, 0,2536, 0,0063 dan 0,0007gmol. Pada 180 menit waktu reaksi, konsentrasi metil ester nyamplung (FAME) dan trimetilolpropana (TMP) masing-masing sebesar 0,7229 dan 0,0001 gmol. Konsentrasi produk monoester, metanol, diester dan triester masing-masing sebesar sebesar 0,3001, 0,3642, 0,0242 dan 0,0076 gmol. Pada 300 menit waktu reaksi, konsentrasi metil ester nyamplung (FAME) dan trimetilolpropana (TMP) masing-masing sebesar 0,5366 dan $1,431 \times 10^{-6}$ gmol, konsentrasi pembentukan produk monoester, metanol, diester, dan triester masing-masing sebesar 0,3898, 0,5271, 0,0534 dan 0,0204 gmol. Bertambahnya waktu reaksi, konsentrasi reaktan semakin kecil dan konsentrasi produk meningkat. Profil konsentrasi kesetimbangan transesterifikasi metil ester pada suhu 150°C dapat dilihat pada Gambar 45.



Gambar 45 Profil konsentrasi kesetimbangan transesterifikasi metil ester pada suhu 150°C ([A] = FAME, [B] = TMP, [C] = Monoester, [D] = Metanol, [E] = Diester, dan [F] = TMP ester)

Gambar 41, 42, 43, 44 dan 45 memperlihatkan hasil perubahan konsentrasi reaktan terhadap waktu reaksi pada berbagai suhu reaksi, yang menghasilkan konstanta laju reaksi. Pada tahap ini metil ester dikonversi menjadi trimetilolpropana ester melalui proses transesterifikasi dengan menggunakan katalis kalsium oksida. Pada tahap ini pembentukan trimetilolpropana ester menggunakan reaktan alkohol polihidrat yang melibatkan pembelahan gugus ester, RCOO- metil ester oleh gugus -OH dari trimetilolpropana (TMP) untuk menghasilkan trimetilolpropana ester. Karena terdapat tiga gugus -OH dalam trimetilolpropana (TMP), proses ini menghasilkan produk antara, yakni monoester (ME), diester (DE), dan triester (TE), sementara itu, metanol merupakan produk samping. Nilai konstanta laju Reaksi (k) merupakan parameter utama dalam suatu perancangan reaktor. Tipe reaktor dapat ditentukan dengan melihat suhu dan tekanan operasi serta faktor perawatannya. Sebuah reaktor di rancang harus dengan nilai konstanta laju reaksi (k) dengan maksud *yield* produk yang diinginkan maksimum dan *yield* poduk yang tidak diinginkan minimum. Berdasarkan nilai konstanta laju reaksi (k) tersebut didapatkan volume reaktor yang optimum untuk pembentukan suatu produk. Dalam pembentukan TMP ester dari metil ester tersebut dapat digunakan reaktor tipe *fixed bed*. Metil ester akan melewati isian katalis padat, dan produk dapat disirkulasikan kembali ke dalam reaktor guna meningkatkan *yield* produk yang diinginkan. Jika dibandingkan menggunakan reaktor alir berpengaduk (RAB), Katalis padat yang larut harus dipisahkan dari produk sehingga terdapat proses pemisahan sesudah unit proses. Hal tersebut akan berdampak pada penambahan biaya investasi pabrik. Walaupun trimetilolpropana ester mampu menurunkan *pour point*-nya, tetapi trimetilolpropana ester ini masih memiliki ketahanan oksidasi yang cukup rendah

karena masih terdapat ikatan rangkap dalam strukturnya sehingga diperlukan perlakuan lebih lanjut, yakni reaksi *in-situ* epoksidasi. Nilai konstanta laju reaksi pada berbagai suhu reaksi dapat dilihat pada Tabel 22.

Tabel 22 Nilai konstanta laju reaksi pada berbagai suhu reaksi

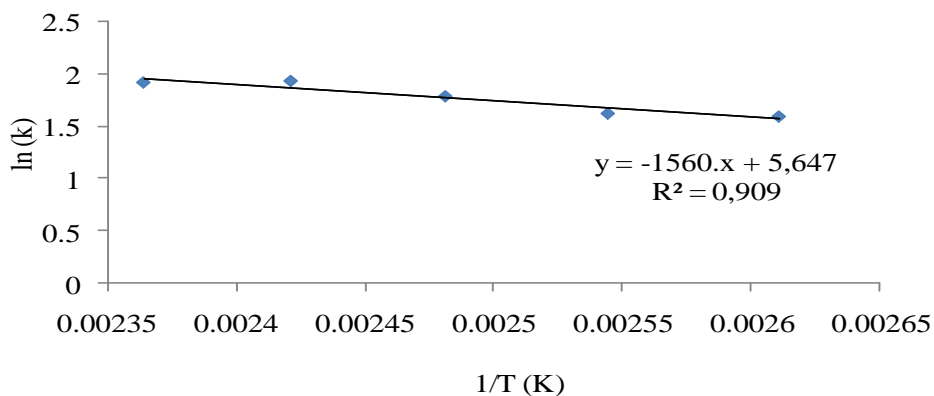
Parameter	Suhu (°C)				
	110	120	130	140	150
k ₁	0,0334	0,0337	0,0416	0,0447	0,0473
k ₂	-0,0044	-0,0052	-0,0052	-0,0060	-0,0073
k ₃	0,0062	0,0050	0,0031	0,0013	0,0007
k ₄	0,0146	0,0135	-0,0071	0,1064	-0,0118
k ₅	0,0246	0,1107	0,0040	0,0454	0,0052
k ₆	0,0025	0,0278	0,0008	-0,0121	0,0025

Tabel 22 memperlihatkan bahwa semakin naik suhunya nilai konstanta laju reaksi juga meningkat. Konstanta laju reaksi (k) adalah perbandingan antara laju reaksi dengan konsentrasi reaktan. Nilai k akan semakin besar jika reaksi berlangsung cepat, walaupun dengan konsentrasi reaktan dalam jumlah kecil. Secara *overall*. Tabel 23 memperlihatkan bahwa nilai konstanta laju reaksi k₀ pada suhu 130 °C sebesar 6,9147 dm³/kmol.menit lebih besar dibandingkan penelitian yang telah dilakukan oleh Gunam *et al.* (2013), sehingga bisa dikatakan bahwa semakin besar konstanta laju reaksi maka laju pembentukan produk juga semakin besar.

Tabel 23 Parameter kinetika laju reaksi secara *overall*

	Hasil penelitian (2015)					Gunam <i>et al.</i> (2012)
	Suhu					
	110	120	130	140	150	130
k ₀	6,8172	6,9147	5,9731	5,0670	4,92497	0,180
k' ₀	-1,6610	-1,5246	-2,4776	-2,9040	-2,9573	-

Energi aktivasi proses transesterifikasi metil ester dan trimetilolpropana dengan menggunakan grafik linier hubungan antara ln k dengan 1/T dapat dilihat pada Gambar 46.



Gambar 46 Hubungan antara ln k dan 1/T pada berbagai suhu

Berdasarkan persamaan $\ln k = \ln A - E_a/RT$, maka diperoleh persamaan $y = -1560.x + 5,647$, sehingga diperoleh energi aktivasi (E_a) = 13,04 KJ/mol dan faktor frekuensi tumbukan (A) = $2,8370 \times 10^{-4}$. Hal ini menunjukkan bahwa energi aktivasi (E_a) dan faktor frekuensi tumbukan (A) yang diperlukan untuk menghasilkan produk yang diinginkan lebih besar. Energi aktivasi TMP ester dari berbagai minyak nabati dapat dilihat pada Tabel 24.

Tabel 24 Energi aktivasi (E_a) TMP ester dari beberapa minyak nabati

	TMP ester sawit (Yunus 2003)	TMP ester jarak pagar (Faiz RM <i>et al.</i> 2012)	TMP ester nyamplung (Penelitian ini 2015)
E_a	33,90 KJ/mol	1,65 KJ/mol	13,04 KJ/mol

Tabel 25 dan 26 memperlihatkan hasil analisa statistik model kinetika reaksi transesterifikasi metil ester pada suhu 110-150°C. Model kinetika reaksi transesterifikasi metil ester nyamplung hasil penelitian saat ini lebih kecil dibandingkan dengan model kinetika reaksi transesterifikasi metil ester sawit dari penelitiannya Kamil dan Yusup (2010), dan Hamid *et al.* (2012). Bukti tambahan yang mendukung parameter kinetika model saat ini adalah evaluasi statistik, seperti yang ditabulasikan pada Tabel 25 dan 26.

Tabel 25 Analisa statistik model kinetika pada 110°C

Komponen	Kamil dan Yusup (2010)	Hamid dan Yunus (2012)	Penelitian ini (2015)
SSE	$7,26 \times 10^{-7}$	$7,11 \times 10^{-6}$	$5,36 \times 10^{-10}$
RMSE	$8,52 \times 10^{-4}$	$2,67 \times 10^{-3}$	$6,86 \times 10^{-4}$
R^2	0,9887	0,9178	0,9999

Tabel 26 Analisa statistik model kinetika pada 110-150°C

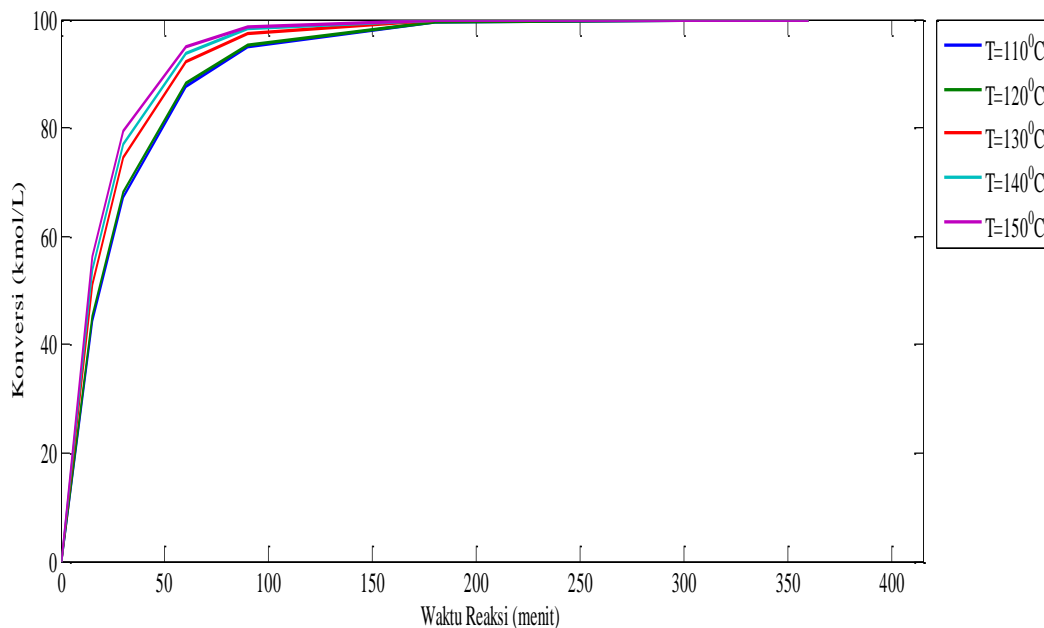
	Suhu (°C)				
	110	120	130	140	150
SSE	$5,36 \times 10^{-10}$	$5,47 \times 10^{-10}$	$3,12 \times 10^{-10}$	$1,14 \times 10^{-9}$	$1,39 \times 10^{-9}$
RMSE	$6,86 \times 10^{-4}$	$7,29 \times 10^{-4}$	$5,31 \times 10^{-4}$	$6,46 \times 10^{-4}$	$2,65 \times 10^{-4}$
R^2	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999
<i>Overall :</i>					
SSE	$9,84 \times 10^{-10}$	$9,87 \times 10^{-10}$	$1,91 \times 10^{-10}$	$4,57 \times 10^{-9}$	$5,15 \times 10^{-9}$
RMSE	$2,04 \times 10^{-3}$	$1,99 \times 10^{-3}$	$2,76 \times 10^{-3}$	$3,53 \times 10^{-3}$	$3,65 \times 10^{-3}$
R^2	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999

Tabel 26 memperlihatkan bahwa analisa statistika model kinetika pada suhu 110, 120, 130, 140 dan 150 °C. Kesalahan model terkecil diperoleh pada suhu 130°C yaitu nilai SSE sebesar $3,12 \times 10^{-10}$, RMSE sebesar $5,31 \times 10^{-4}$, dan $R^2 = 0,9999$. Tabel 37 memperlihatkan analisa statistika model kinetika pada suhu 110°C. Analisa statistika model kinetika yang diperoleh pada penelitian ini lebih kecil dibandingkan Kamil dan Yusup (2010) dan Hamid dan Yunus (2012). Model kinetika menunjukkan korelasi statistik yang baik yaitu nilai SSE sebesar $3,12 \times 10^{-10}$, RMSE sebesar $5,31 \times 10^{-4}$, dan koefisien korelasi (R^2), relatif tinggi pada 0,9999. Konstanta laju reaksi (k_1) yang diperoleh dengan metode integral oleh Gunam (2004) lebih tinggi dari nilai yang diperoleh pada model Hamid

(2012) dan Kamil dan Yunus (2010), yaitu 2,3606 ; Hamid dan Yunus (2012) = 0.2900. Namun demikian, koefisien korelasi (R^2) untuk metode integral lebih rendah yaitu pada 0,952. Ini menyiratkan bahwa asumsi reaksi *irreversible* untuk dekomposisi trimetilolpropana harus digunakan pada semua tahap reaksi. Secara umum, analisis statistik menunjukkan bahwa model saat ini meningkatkan estimasi profil konsentrasi komponen-komponen untuk proses transesterifikasi. Beberapa model melalui metode *non-linier* pada studi saat ini terlihat lebih baik dibandingkan dengan metode analisis.

Pengaruh Suhu Terhadap Konversi

Pengaruh berbagai suhu reaksi transesterifikasi metil ester dan trimetilolpropana menjadi trimetilolpropana ester terhadap konversi trimetilolpropana dapat dilihat pada Gambar 47.



Gambar 47 Pengaruh suhu dan waktu reaksi terhadap konversi TMP

Gambar 47 memperlihatkan bahwa peningkatan waktu dan suhu reaksi menyebabkan meningkatnya konversi. Kenaikan konversi ini sesuai dengan yang dikemukakan oleh *Arrhenius* yang menyatakan bahwa semakin tinggi suhu maka laju reaksi juga semakin tinggi (Fogler, 1992). Kondisi ini terjadi karena lamanya kontak antara molekul-molekul yang saling bertumbukan. Pada 15 menit waktu reaksi dan suhu 110, 120, 130, 140 dan 150°C berturut turut konversi yang diperoleh adalah 44,2631 %, 45,1484 %, 51,1251 %, 53,8358 %, dan 56,3996 %. Pada 60 menit dan suhu 110, 120, 130, 140 dan 150°C berturut turut konversi yang diperoleh adalah 87,5856 %, 88,2625 %, 92,2985 %, 93,8104 %, dan 95,0162 %. Pada 90 menit dan suhu 110, 120, 130, 140 dan 150°C berturut turut konversi yang diperoleh adalah 94,8633 %, 95,2345 %, 97,4786 %, 98,2009 %, dan 98,7152 %. Terjadi kenaikan konversi seiring bertambahnya suhu dan waktu reaksi. Namun ketika reaksi berlangsung selama 180, 300 dan 360 menit pada suhu 110, 120,

130, 140 dan 150°C, konversi tidak mengalami kenaikan yang signifikan, yakni sebesar 99,9550 %, 99,9627 %, 99,9953 %, 99,9987 % dan 99,9994 %, karena pada saat 300 menit waktu reaksi, kondisinya sudah setimbang. Seperti yang diharapkan konversi meningkat ketika suhu optimum tercapai. Suhu reaksi dicapai pada 120°C. Di atas suhu ini ternyata konstanta laju reaksi turun, karena terjadi reaksi balik sehingga konversi dari DE dan TE dan atau terjadinya reaksi sebaliknya, yaitu dekomposisi TE ke DE turun. Semakin tinggi suhu reaksi maka konversi yang diperoleh semakin besar. Hal ini dikarenakan penambahan panas pada suatu zat/senyawa akan meningkatkan aktivitas molekular dan kemudian meningkatkan konversi. Berdasarkan hukum *Arrhenius* bahwa semakin tinggi suhu maka nilai konstanta kecepatan reaksi akan semakin meningkat sehingga akan meningkatkan laju reaksi.

Karakteristik Trimetilolpropana Ester

Trimetilolpropana ester yang terbentuk dari reaksi metil ester dan trimetilolpropana dengan katalis kalsium metoksida, kemudian dikarakterisasi hasilnya seperti viskositas kinematik, titik tuang (*pour point*) dan titik nyala (*flash point*).

Viskositas Kinematik

Sifat fisik dari TMP ester ini dibandingkan dengan TMP ester berbasis minyak sawit dan minyak *canola* (*B. napus*), *esterified* minyak *rapessed* dan ISO VG 46. Tabel 38 menunjukkan perbandingan sifat pelumasan dari pelumas TMP ester tersebut dengan mengacu pada spesifikasi ISO VG 46. Penentuan viskositas kinematik penting dari sudut pandang kemampuan pelumas untuk melumasi permukaan kontak yang efisien. Viskositas kinematik ditentukan pada suhu 40°C dan 100 °C. Beberapa peneliti melaporkan viskositas kinematik pada 40°C dan 100°C adalah 52,40-10,20 cSt untuk TMP ester dari minyak sawit (*E.gueneensis*) (Yunus *et al.* 2003b), dan 40,5 cSt - 7,8 cSt untuk TMP ester minyak *canola* (*B. napus*) (Sripada *et al.* 2013). TMP ester berbasis metil ester nyamplung memiliki viskositas kinematik 56,40 cSt dan 8,8 cSt pada 40°C dan 100°C. ISO VG 46 adalah spesifikasi standar untuk minyak pelumas. Spesifikasi ini digunakan sebagai referensi untuk perbandingan. Semua sifat tribologi pelumas ditemukan untuk memenuhi spesifikasi tersebut, viskositas TMP ester berbasis metil ester nyamplung sebesar 56,40 cSt pada 40°C, sedikit lebih tinggi dari nilai yang direkomendasikan yaitu 41,4 cSt. Hal ini disebabkan oleh tingginya *monounsaturasi* dan *polyunsaturasi* metil ester nyamplung, yang secara efektif menghasilkan viskositas yang lebih tinggi. Viskositas cairan cenderung menurun karena suhunya meningkat.

Indeks Viskositas

Hubungan antara viskositas pelumas dengan perubahan suhu disebut viskositas indeks. Semakin tinggi viskositas indeks, semakin rendah perubahan viskositas terhadap suhu. Penelitian sebelumnya melaporkan bahwa TMP ester minyak sawit (*E. gueneensis*) memiliki nilai viskositas indeks (VI) sebesar 167-187 (Yunus *et al.* 2003b). Nilai viskositas indeks sebesar 204 diperoleh untuk poliester minyak *canola* (Sripada *et al.* 2013). TMP ester asam lemak C5-C18

diamati memiliki nilai viskositas indeks 80-208 (Akerman *et al.* 2011). Viskositas indeks TMP ester berbasis metil ester nyamplung sebesar 193.

Titik Tuang (*Pour Point*)

Sifat suhu rendah (fluiditas) merupakan sifat yang paling penting bagi pelumas untuk berada dilingkungan yang dingin. Ukuran nilai titik tuang menentukan sifat aliran dingin pelumas. Titik tuang (*Pour point*) adalah suhu terendah di mana pergerakan cairan diamati. Banyak penelitian yang telah dilaporkan pada pengembangan TMP ester berbasis metil ester minyak kelapa sawit (*E. gueneensis*) (Yunus *et al.* 2003). Hasil titik tuang dari TMP ester berbasis metil ester minyak kelapa sawit antara +10°C dan 10°C . Dalam penelitian ini titik tuang TMP ester berbasis metil ester minyak nyamplung adalah -3°C.

Titik Nyala (*Flash Point*)

Titik nyala digunakan untuk menentukan awal pelumas akan api atau api muncul saat berada di mesin. Titik nyala dari TMP ester nyamplung adalah 212 °C menunjukkan kecenderungan yang rendah untuk penguapan yang memenuhi salah satu persyaratan dasar pelumas. Perbandingan Sifat fisik pelumas trimetilolpropana ester berbasis metil ester minyak nyamplung pada berbagai suhu dapat dilihat pada Tabel 27, dan Sifat fisik pelumas trimetilolpropana ester berbasis minyak nabati lain dapat dilihat pada Tabel 28.

Tabel 27 Perbandingan Sifat fisik pelumas trimetilolpropana ester berbasis minyak nyamplung pada berbagai suhu

Parameter	Suhu (°C)					
	110	120	130	140	150	
Apperance	Clear	Clear	Clear	Clear	Clear	Clear
Viskositas 40°C	cSt	53,88	56,12	56,40	56,12	56,87
Viskositas 100°C	cSt	7,68	9,10	8,80	8,23	9,04
Viskositas indek		196	198	199	179	184
Titik tuang	°C	-1	-2	-3	-1	-1
Titik nyala	°C	222	226	218	214	214
TAN	mg/g	0,20	0,24	0,17	0,99	0,29
Water	%v	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Warna		L3.0	L3.5	L3.0	L3.5	L3.5
Metal aditif	ppm					
Ca		665	974	360	1031	1199
Mg		<1	<1	<1	<1	<1
Zn		59	<1	<1	78	76

Tabel 28 Sifat fisik pelumas trimetilolpropana ester berbasis minyak nabati

Parameter		TMP Ester Palm oil (a)	TMP Ester Canola oil (b)	TMP Ester Rapeseed oil (c)	ISO VG 46 (d)
Viskositas 40°C	cSt	52,40	40,5	35,34	>41,4
Viskositas 100°C	cSt	10,20	7,8	7,99	>4,1
Viskositas indek		186	204	209,2	>90
Titik tuang	°C	-5	-6	-15	-10

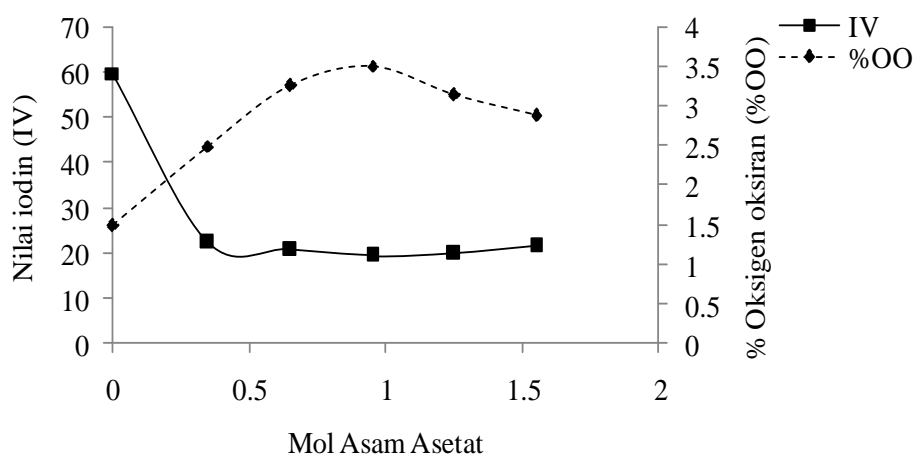
Sumber : (a) Yunus *et al.* 2003; (b) Sripada *et al.* 2013; (c) Gryglewicz *et al.* 2003 ; (d) pelumas komersial ISO VG-46

Reaksi Epoksidasi Trimetilolpropana Ester Menjadi Epoksi Trimetilolpropana Ester

TMP Ester berbasis metil ester nyamplung telah disintesis, namun masih memiliki ikatan rangkap. Ikatan rangkap pada TMP ester yang dihasilkan akan diubah menjadi cincin tiga anggota (oksiran), melalui reaksi epoksidasi untuk menghasilkan epoksi TMP Ester. Ikatan rangkap ini memudahkan reaksi oksidasi, sehingga pada studi ini dilakukan reaksi epoksidasi dalam rangka meningkatkan stabilitas pelumas dasar yang dihasilkan. Untuk itu telah dipelajari faktor-faktor yang mempengaruhi reaksi epoksidasi, seperti : pengaruh rasio pereaksi, suhu, waktu dan konsentrasi katalis.

Pengaruh Rasio Molar Asam Asetat

Pengaruh rasio molar asam asetat dengan triemtilolpropana ester terhadap nilai iodin dan persen oksigen oksiran dapat dilihat pada Gambar 48.



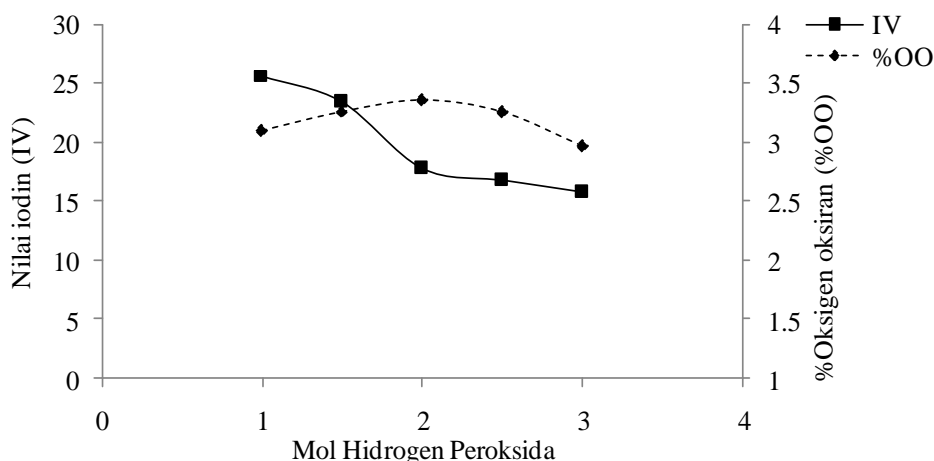
Gambar 48 Pengaruh asam asetat terhadap nilai iodin dan persen oksigen oksiran

Untuk mengeksplorasi pengaruh asam asetat dengan trimetilolpropana ester dilakukan pada lima rasio molar yang berbeda yaitu 0,35 : 1, 0,65 : 1, 0,95 : 1, 1 : 1 :

2,5 dan 1,55 : 1. Asam asetat yang digunakan pada proses epoksidasi ini memiliki dua fungsi yang berbeda yaitu sebagai pembawa oksigen untuk hidrogen peroksida pada reaksi epoksidasi, membentuk asam parasetat yang bereaksi dengan trimetilolpropana ester (etilen jenuh) untuk membentuk cincin oksiran dan sebagai katalis dalam pembentukan cincin oksiran. Goud *et al.* (2007) mengemukakan bahwa asam asetat harus ada dalam perbandingan dari 0,25 sampai 1,5 mol untuk setiap ikatan ganda. Persentase *yield* dari Oksigen oksiran (%OO) meningkat seiring dengan rasio molar asam asetat, sehingga mencapai nilai optimum pada 0,95 mol dengan persen oksigen oksiran (%OO = 3,52%) selama waktu reaksi 4 jam. Rasio molar asam asetat dengan trimetilolpropana ester berlebih (rasio mol = 1,25 : 1), menyebabkan nilai iodine dan persen oksigen oksiran juga turun di akhir reaksi, dibandingkan dengan rasio molar 0,95 : 1. Untuk mencapai persen oksigen oksiran maksimum dan minimum nilai iodine, maka rasio molar asam asetat harus sedemikian rupa sehingga dua efek ini seimbang. Nilai iodine rendah berarti tingkat ketidakjenuhan dari pada epoksi TMP ester juga rendah. Pembukaan ikatan rangkap memungkinkan untuk pembentukan cincin oksiran pada epoksi trimetilolpropana ester. Menurut Goud *et al.* (2006), asam asetat mengambil bagian dalam reaksi keseluruhan baik sebagai katalis dalam pembentukan cincin oksiran dan sebagai pelarut dalam hidrolisis cincin oksiran. Hasil maksimum persen oksigen oksiran yang diperoleh dalam penelitian serupa dengan Goud *et al.* (2007) sebesar 4,36% dengan nilai iodine sebesar 22. Pada penelitian ini perbandingan molar optimum dari asam asetat pada etilen tak jenuh adalah 0,95, persen oksigen oksiran sebesar 3,52% dan nilai iodine sebesar 19,45.

Pengaruh Rasio Molar Hidrogen Peroksida

Pengaruh rasio molar hidrogen peroksida dengan triemtilolpropana ester terhadap nilai iodine dan persen oksigen oksiran dapat dilihat pada Gambar 49.



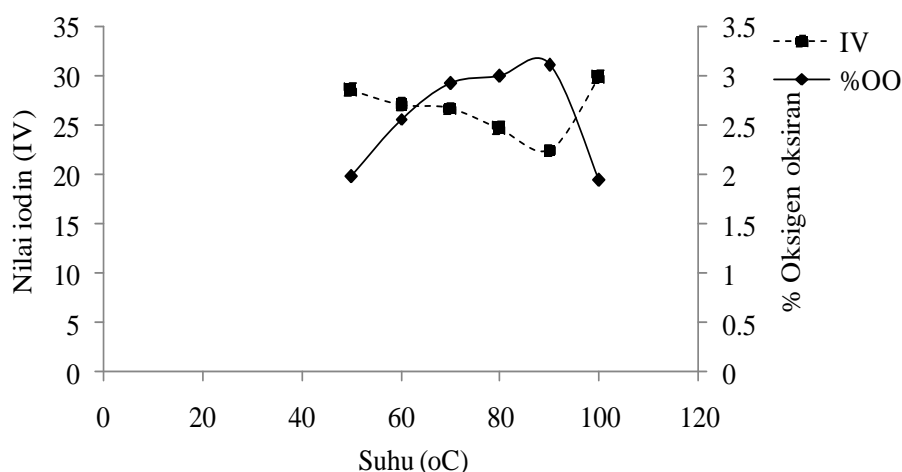
Gambar 49 Pengaruh hidrogen peroksida terhadap nilai iodine dan persen oksigen oksiran

Hidrogen peroksida merupakan sumber oksigen aktif reaksi epoksidasi *in-situ* dan oksidasi yang melibatkan pembentukan awal *peracid*. Hidrogen peroksida sebagai sumber oksigen, harus ada pada jumlah stoikiometri untuk setiap *linkage*

etilen yang ada pada produk untuk menjadi epoksi, karena itu kelebihan dari peroksida umumnya digunakan. Pada penelitian ini, reaksi epoksidasi pada rasio molar yaitu 1, 1,5, 2, 2,5 dan 3 mol hidrogen peroksida per mol dari trimetilolpropana ester dengan tujuan untuk menyelidiki pengaruh dari hidrogen peroksida dari etilen tak jenuh (TMP ester) terhadap persen oksigen oksiran. Kondisi reaksi epoksidasi dilakukan dengan menggunakan 0,95 mol dari asam asetat, 2%b pemuatan katalis selama 4 jam. Percobaan ini menunjukkan bahwa persen oksigen oksiran dan nilai iodin dipengaruhi oleh jumlah hidrogen peroksida yang digunakan pada reaksi epoksidasi, dimana peningkatan laju dari pembentukan persen oksigen oksiran secara bersamaan diikuti dengan penurunan nilai iodin. Konversi maksimum persen oksigen oksiran dicapai dengan menggunakan 2 mol dari hidrogen peroksida. Awalnya laju reaksi epoksidasi meningkat seiring dengan peningkatan rasio molar hidrogen peroksida, tetapi persen oksigen oksiran menurun pada rasio mol 3,0 mol hidrogen peroksida. Hal ini disebabkan karena terjadinya peningkatan laju reaksi pembukaan cincin. Hidrogen peroksida memiliki oksigen aktif yang diperlukan untuk zat pengoksidasi efektif pada reaksi epoksidasi. Asam organik diubah menjadi asam peroksi (asam asetat) dan kemudian diregenerasi, hidrogen peroksida dikonsumsi dalam proses tersebut, dengan demikian kelebihan dari hidrogen peroksida terhadap etilen jenuh adalah penting untuk memastikan persen oksigen oksiran maksimum. Perbandingan rasio molar optimum dari hidrogen peroksida dengan trimetilolpropana ester adalah 2 mol pada rasio molar asam asetat 0,95 mol, dimana diperoleh persen oksigen oksiran sebesar 3,36% dan nilai iodin 17,80. Nowak *et al.* (2004) menyatakan bahwa reaksi epoksidasi dihentikan ketika nilai iodin telah berkurang ke tingkat yang diinginkan. Peningkatan rasio molar hidrogen peroksida tidak diinginkan, karena pertimbangannya terjadi reaksi samping untuk menghasil kelompok hidroksil.

Pengaruh Suhu

Pengaruh suhu reaksi *in-situ* epoksidasi terhadap nilai iodin dan persen oksigen oksiran dapat dilihat pada Gambar 50.

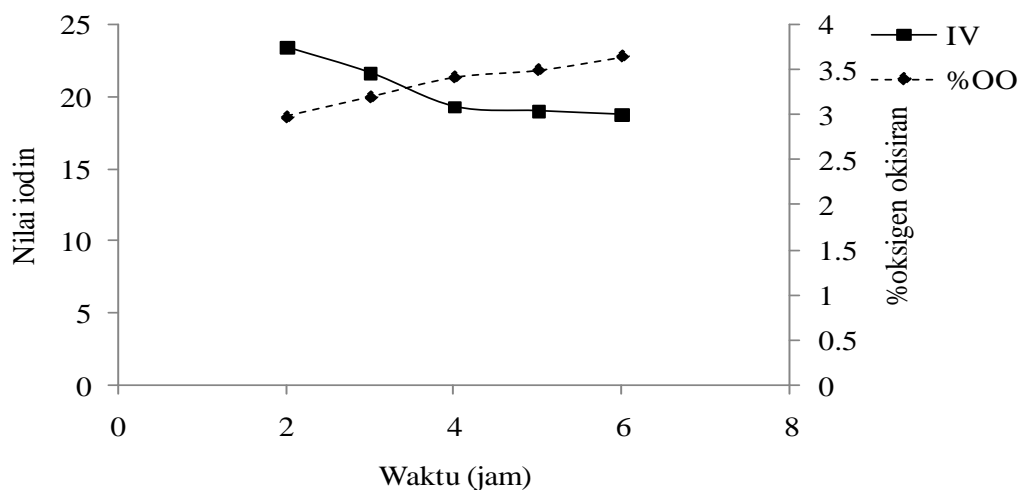


Gambar 50 Pengaruh suhu terhadap nilai iodin dan persen oksigen oksiran

Pengaruh suhu reaksi epoksidasi dari TMP ester telah diteliti pada perbedaan suhu yaitu 50, 60, 70, 80, 90 dan 100°C, dilakukan pada kondisi operasi 0,95 mol asam asetat, 2 mol hidrogen peroksida dan 6 jam waktu reaksi. Selain untuk mencegah reaksi eksotermik yang tidak terkontrol dan untuk mengoptimalkan reaksi, maka pada suhu 50°C, dimana laju *yield* rendah tetapi dihasilkan cincin oksiran lebih stabil dibandingkan suhu tinggi. Pada suhu rendah, persen oksigen oksiran terus meningkat sampai batas waktu percobaan. Ketika suhu reaksi 50°C, persen oksigen oksiran yang diperoleh sebesar 1,98%. Terjadi peningkatan persen oksigen oksiran sebesar 2,93% dan 3,01% pada suhu 70 dan 80°C. *Yield* maksimum dicapai pada suhu reaksi 90°C dengan persen oksigen oksiran sebesar 3,12%. Selama suhu reaksi, nilai iodin turun dari 22,55 menjadi 24,70 pada suhu reaksi 70°C dan 80°C. Namun bagaimanapun, suhu operasi yang tinggi tidak diinginkan, karena hidrogen peroksida bersifat eksotermik. Reaksi epoksidasi trimetilolpropana ester pada suhu 100°C menunjukkan nilai persen oksigen oksiran yang rendah, yaitu pada 1,95% dan nilai iodin 29,85.

Pengaruh Waktu

Pengaruh waktu reaksi *in-situ* epoksidasi terhadap nilai iodin dan persen oksigen oksiran dapat dilihat pada Gambar 51.



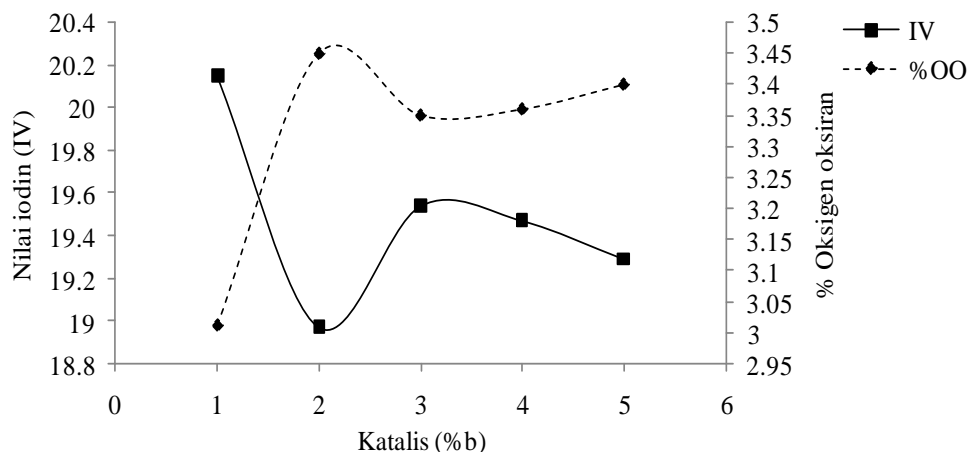
Gambar 51 Pengaruh waktu terhadap nilai iodin dan persen oksigen oksiran

Waktu reaksi merupakan salah satu parameter pada pengaruh laju reaksi untuk menghasilkan produk. Pengaruh dari waktu reaksi *in-situ* epoksidasi trimetilolpropana ester dilakukan pada 2, 3, 4, 5, dan 6 jam. Reaksi *in-situ* epoksidasi dilakukan pada rasio molar asam asetat 0,95 mol, 2,0 mol hidrogen peroksida, suhu reaksi 70°C. Pada penelitian ini, persen oksigen oksiran tertinggi adalah 3,45% dalam waktu 4 jam. Pada waktu reaksi 5 dan 6 jam, persen oksigen oksiran masing-masing sebesar 3,43% dan 3,41%, tidak terjadi penurunan secara signifikan. Waktu reaksi tergantung pada suhu dari reaksi. Suhu 80°C lebih dapat menurunkan waktu reaksi, sementara suhu dibawa 60°C membuat waktu reaksi yang terlalu panjang dan juga mendorong berkurangnya oksiran. Semakin lama waktu reaksi maka kesempatan molekul-molekul zat pereaksi untuk saling bertumbukan semakin luas, disamping itu ikatan rangkap yang terdapat dalam

trimetilolpropana ester semakin banyak mengalami oksidasi pembukaan ikatan rangkap oleh asam peroksiasetat.

Pengaruh Konsentrasi Katalis

Pengaruh konsentrasi katalis pada reaksi *in-situ* epoksidasi terhadap persen oksigen oksiran dapat dilihat pada Gambar 52.



Gambar 52 Pengaruh konsentrasi katalis terhadap nilai iodin dan persen oksigen oksiran

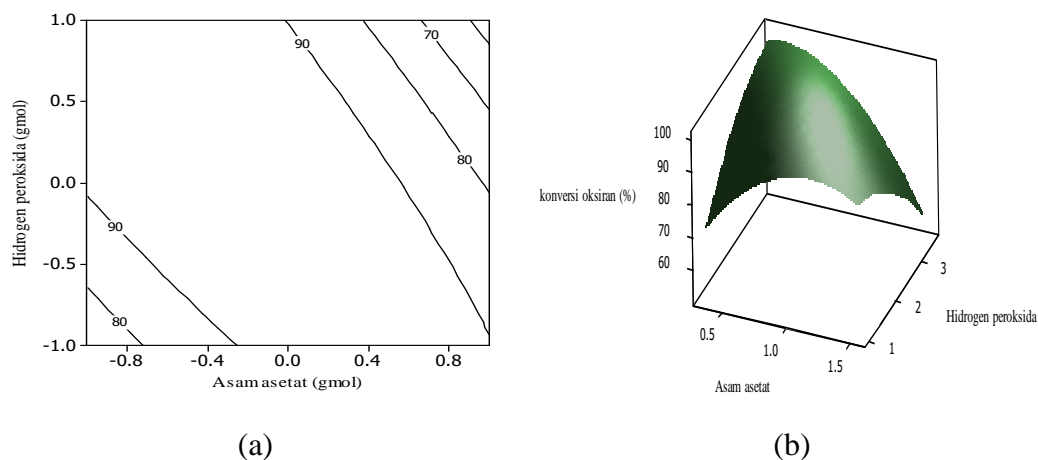
Katalis merupakan salah satu faktor lain yang berpengaruh pada proses epoksidasi selain rasio molar. Adanya katalis dalam campuran reaksi dengan konsentrasi yang tepat berdasarkan rasio molar CH_3COOH dan H_2O_2 encer sangat penting untuk mendapatkan persen oksigen oksiran. Kisaran konsentrasi katalisator yang diteliti adalah 1%, 2%, 3%, 4% dan 5%. Namun penggunaan katalis tidak diperlukan ketika asam performik diterapkan sebagai agent *expodizing in-situ*, karena asam formiat sendiri merupakan asam kuat yang dapat mengkatalisis pembentukan asam performik. Pembentukan produk dari reaksi asam *peracetic* (CH_3COOH dan H_2O_2) proses reaksi relatif lambat ketika tidak digunakan katalis. Reaksi *in-situ* epoksidasi memerlukan katalis sehingga dapat mempercepat waktu reaksi. Tidak adanya asam sulfat, *yield* pada produk rendah (Goud *et al.* 2006). Suatu reaksi kimia dapat berlangsung karena molekul-molekul reaktan pada suatu waktu tertentu mengalami keadaan aktif yaitu apabila energi molekul tersebut dalam keadaan energi pengaktifan. Dalam keadaan demikian ikatan kimia dalam molekul dapat pecah sehingga terbentuk produk. Fungsi katalisator adalah mempercepat reaksi kimia dengan cara menurunkan energi aktivasinya. Pada umumnya peningkatan konsentrasi katalis menyebabkan reaksi pemutusan ikatan rangkap berlangsung lebih cepat, seperti yang diperlihatkan pada Gambar 41. Semakin bertambahnya konsentrasi katalis menyebabkan peningkatan jumlah proton yang terdapat dalam media reaksi (Salimon dan Salih 2009). Proton ini akan mengaktifasi epoksi dan selanjutnya mengalami serangan nukleopilik. Serangan nukleopilik ini akan semakin mudah dengan adanya asam lemak jenuh yang terdapat pada bahan baku. Pemakaian katalis asam sulfat sebanyak 2%, menyebabkan persen oksigen oksiran meningkat sebesar 3,45%. Pada jumlah katalis 3, 4 dan 5 % terjadi penurunan persen oksigen oksiran dan

meningkatnya nilai iodin. Hal ini disebabkan karena pada konsentrasi di atas 2% energi aktivasi sudah minimal sehingga penambahan konsentrasi katalisator tidak bisa lebih untuk menurunkan energi aktivasi.

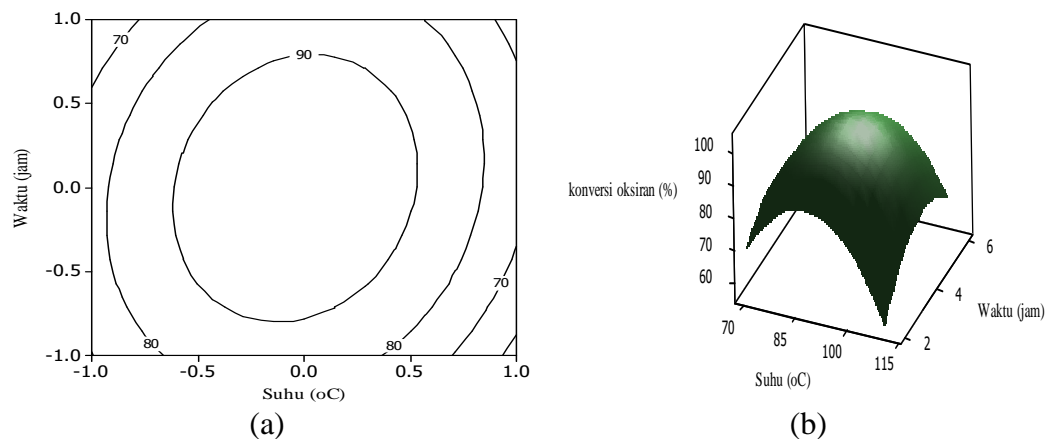
Optimasi Kondisi Proses Epoksidasi Trimetilolpropana Ester

Pengaruh Parameter Proses Epoksidasi terhadap Relatif Konversi Oksiran

Plot kontur dan plot permukaan respon yang memperlihatkan pengaruh pereaksi asam asetat dan hidrogen peroksida terhadap relatif konversi oksiran, disajikan pada Gambar 53. Sedangkan plot kontur dan plot permukaan respon yang memperlihatkan suhu dan waktu reaksi terhadap relatif konversi oksiran, disajikan pada Gambar 54.



Gambar 53 Plot kontur (a) dan plot permukaan (b) pengaruh rasio molar asam asetat dan hidrogen peroksida terhadap relatif konversi oksiran



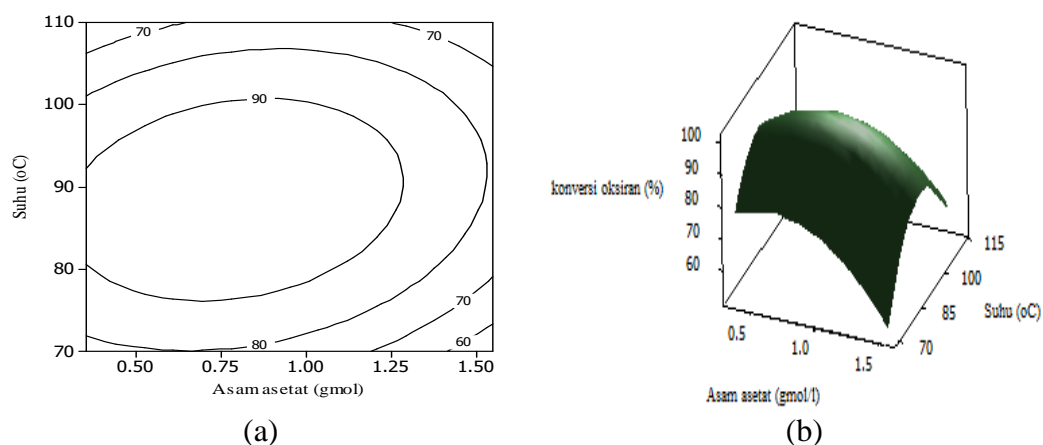
Gambar 54 Plot kontur (a) dan plot permukaan (b) pengaruh suhu dan waktu terhadap relatif konversi oksiran

Gambar 53 memperlihatkan bahwa rasio molar pereaksi cukup berpengaruh pada pembentukan relatif konversi oksiran, yaitu semakin besar konsentrasi zat pereaksi (asam asetat), kecepatan reaksi semakin meningkat. Hal ini karena semakin besar konsentrasi zat pereaksi maka frekuensi terjadinya tumbukan antara molekul-molekul yang bereaksi juga semakin besar (Gan *et al.* 1992). Selain

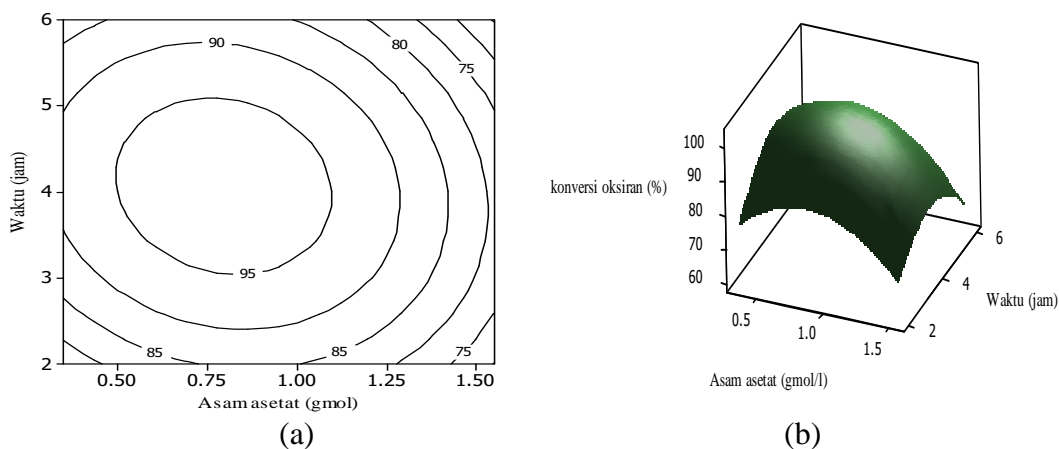
berfungsi sebagai pereaksi, asam asetat juga dapat berfungsi sebagai katalis pada pembentukan asam perasetat, hasil reaksi antara hidrogen peroksida dan asam asetat. Asam perasetat di perlukan untuk menghantarkan oksigen aktif dari fase air ke fase minyak. Peningkatan konsentrasi asam asetat sampai dengan nilai tertentu dapat meningkatkan transfer oksigen aktif dari fase air ke fase minyak sehingga dapat meningkatkan relatif konversi oksiran.

Gambar 54 memperlihatkan pengaruh waktu dan suhu memiliki pengaruh yang signifikan terhadap relatif konversi oksiran. Variabel operasi penelitian yang memberikan pengaruh signifikan terhadap kandungan gugus oksiran adalah suhu reaksi, dimana relatif konversi oksiran merupakan fungsi kuadrat dari suhu reaksi epoksidasi. Terlihat bahwa plot kontur dan permukaan respon menunjukkan bahwa relatif konversi oksiran dihasilkan pada suhu optimal 90°C, dibawah suhu optimal relatif konversi oksigen oksiran turun.

Plot kontur dan plot permukaan respon yang memperlihatkan pengaruh pereaksi asam asetat dan suhu terhadap relatif konversi oksiran, disajikan pada Gambar 55. Sedangkan plot kontur dan plot permukaan respon yang memperlihatkan pengaruh pereaksi asam asetat dan waktu terhadap relatif konversi oksiran, disajikan pada Gambar 56.

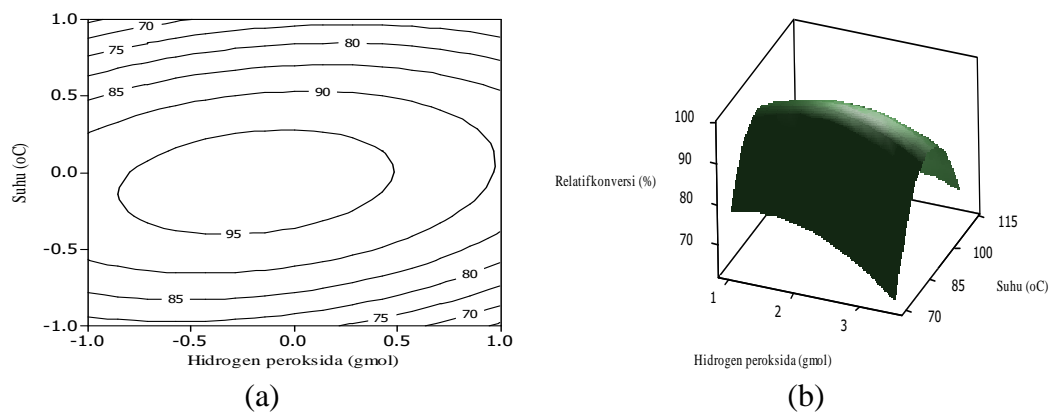


Gambar 55 Plot kontur (a) dan plot permukaan (b) pengaruh rasio molar asam asetat dan suhu terhadap relatif konversi oksiran

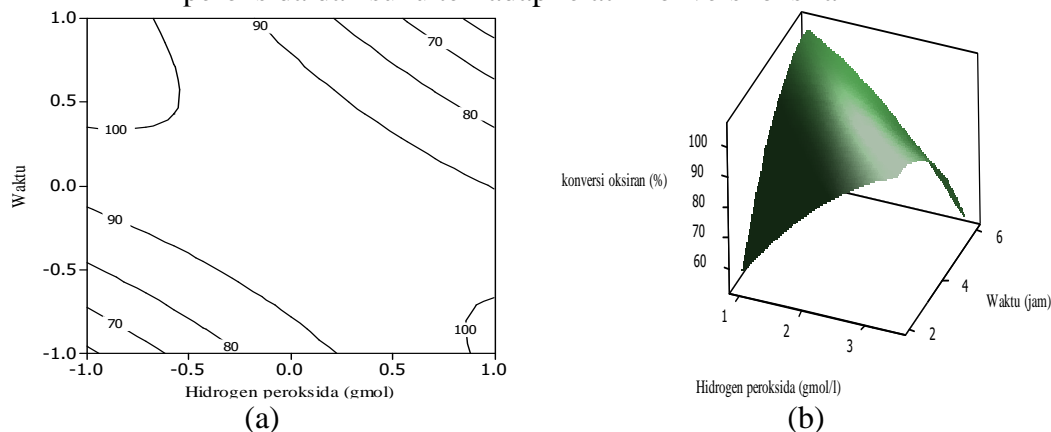


Gambar 56 Plot kontur (a) dan plot permukaan (b) pengaruh rasio molar asam asetat dan waktu terhadap relatif konversi oksiran

Gambar 55 dan 56 memperlihatkan bahwa suhu reaksi cukup berpengaruh terhadap relatif konversi oksiran pada epoksi TMP ester yang dihasilkan, semakin tinggi suhu reaksi, maka semakin besar relatif konversi oksiran yang diperoleh. Semakin besarnya relatif konversi oksiran ini disebabkan karena tenaga kinetis yang dimiliki oleh molekul-molekul zat pereaksi semakin besar. Dengan demikian, makin banyak molekul-molekul yang memiliki energi melebihi energi aktivasi, semakin banyak tumbukan antar molekul yang berlanjut dengan reaksi. Berdasarkan analisis ragam (Lampiran 18), konsentrasi asam asetat dan suhu mempunyai pengaruh kuadratis terhadap relatif konversi oksiran (respon) sedangkan konsentrasi asam asetat dan waktu mempunyai pengaruh linear terhadap respon. Karena salah satu tujuan dari optimasi proses epoksidasi adalah memaksimalkan relatif konversi oksiran, maka hasil analisis ragam menunjukkan bahwa semakin tinggi suhu dan waktu yang digunakan dalam proses *in-situ* epoksidasi trimetilolpropana ester, maka semakin tinggi relatif konversi oksiran yang dihasilkan. Plot kontur dan plot permukaan respon yang memperlihatkan pengaruh pereaksi hidrogen peroksida dan suhu terhadap relatif konversi oksiran, disajikan pada Gambar 57. Sedangkan plot kontur dan plot permukaan respon yang memperlihatkan pengaruh pereaksi hidrogen peroksida dan waktu terhadap relatif konversi oksiran, disajikan pada Gambar 58.



Gambar 57 Plot kontur (a) dan plot permukaan (b) pengaruh rasio hidrogen peroksida dan suhu terhadap relatif konversi oksiran



Gambar 58 Plot kontur (a) dan plot permukaan (b) pengaruh rasio molar hidrogen peroksida dan waktu terhadap relatif konversi oksiran

Gambar 57 memperlihatkan pengaruh konsentrasi hidrogen peroksida dan suhu memperlihatkan plot permukaan respon cukup baik, dimana mencapai titik maksimum. Setelah mencapai titik maksimum terdapat kemungkinan adanya reaksi antara gugus oksiran dengan reaktan (asam perasetat dan hidrogen peroksida) yang mengakibatkan kandungan oksiran yang telah terbentuk menjadi berkurang (Petrovic *et al.* 2002) dan kemungkinan reaksi samping terjadi pada reaksi epoksidasi. Gugus oksiran memiliki tingkat reaktifitas yang tinggi dan cincin oksiran mudah terbuka baik dalam suasana asam ataupun basa (Yahdiana 2011).

Gambar 58 memperlihatkan bahwa pengaruh rasio molar hidrogen peroksida dan waktu terhadap relatif konversi oksiran memiliki pengaruh yang signifikan terhadap relatif konversi oksiran. Variabel operasi penelitian yang memberikan pengaruh signifikan terhadap kandungan gugus oksiran adalah suhu reaksi yaitu konversi oksiran merupakan fungsi kuadrat dari suhu reaksi epoksidasi.

Hasil maksimum oksigen oksiran yang diperoleh dalam penelitian ini serupa dengan Goud *et al.* (2007), bahwa diperoleh bilangan oksiran 4,36% dengan bilangan iodin sebesar 22. Pada penelitian ini perbandingan molar optimum dari asam asetat pada etilen tak jenuh adalah 0,95 mol/mol; persentase dari oksiran adalah 3% dengan bilangan iodin sebesar 22,78 mg/g. Pembentukan model ordo dua dari hasil penelitian menggunakan rancangan faktorial akibat pengaruh perbandingan mol pereaksi, suhu dan waktu reaksi, maka relatif konversi oksiran diperoleh berkisar 70,14-97,876%. Hasil analisis ragam menunjukkan bahwa konsentrasi asam asetat (X_1), konsentrasi hydrogen peroksida (X_2), suhu (X_3) dan waktu reaksi (X_4) berpengaruh nyata terhadap perolehan relatif konversi oksiran. Pada Lampiran 12 terlihat bahwa $F_{\text{hitung}} = 157,19$, sedangkan $F_{\text{tabel}} = F(14;29;0.05) = 2,06$. Karena $F_{\text{hitung}} > F_{\text{tabel}}$ maka diambil keputusan untuk menolak H_0 . Artinya variabel-variabel independen x_i memberikan sumbangan yang berarti terhadap model. Nilai $p\text{-value}$ untuk model kuadrat (*square*) adalah $0,000 < \alpha = 5\%$, maka model yang tepat adalah model kuadrat. Nilai koefisien determinasi (R^2) untuk model ordo dua yaitu sebesar $R\text{-sq}$ dan $R\text{-sq adj}$ 0,9932 dan 0,9869. Model hubungan pengaruh X_1 , X_2 , X_3 dan X_4 terhadap relatif konversi oksiran (y) adalah sebagai berikut :

$$Y_{\text{Relatif konversi oksiran}} = 97,239 - 6,146X_1 - 1,805X_2 - 1,864X_3 + 0,093X_4 - 12,183X_1^2 - 5,801X_2^2 - 22,297 X_3^2 - 11,693X_4^2 - 15,466X_1 X_2 + 6,060X_1 X_3 - 2,748X_1 X_4 + 5,128X_2X_3 - 23,418X_2 X_4 + 4,592X_3X_4$$

Hasil analisis kanonik menunjukkan relatif konversi oksiran optimum (maksimum) adalah 98%, dengan rasio pereaksi 0,895 : 1,5, suhu 86°C dan waktu reaksi 3 jam. Hasil uji validasi nilai optimum di laboratorium menghasilkan relatif konversi oksiran sebesar 97,55 %.

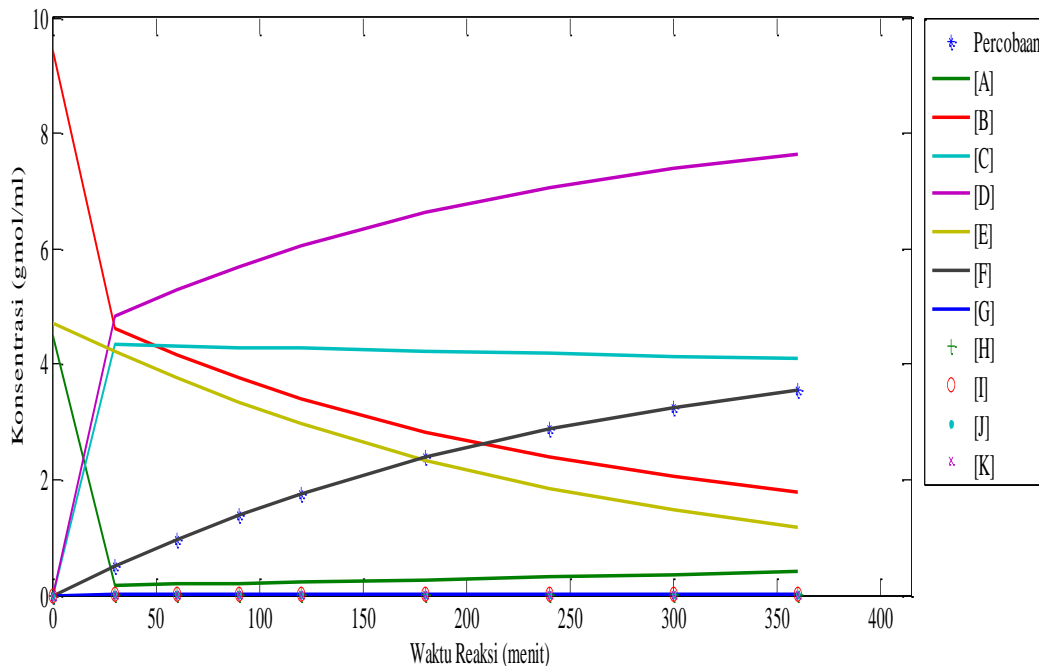
Model Kinetika Reaksi Epoksidasi Trimetilolpropana Ester

Pada tahap ini, trimetilolpropana ester dikonversi menjadi epoksi trimetilolpropana ester melalui proses epoksidasi. Pembuatan epoksi trimeilopropan ester melibatkan katalis asam sulfat dan reaktan asam perasetat.

Reaksi epoksidasi tersebut menyerang ikatan ganda karbon pada alkena dan mengubahnya menjadi oksirana atau epoksida. Katalis yang biasanya digunakan adalah katalis asam dan oksidator yang digunakan adalah hidrogen peroksida (H_2O_2), karena merupakan oksidator yang kuat. Reaksi yang terjadi melalui dua tahap, yaitu reaksi oksidasi asam menjadi asam perasetat oleh H_2O_2 dan kemudian reaksi epoksida antara trimetilolpropana dan asam perasetat. Reaksi dijalankan pada suhu 60, 70, 80, dan 90°C dengan tujuan mengamati pengaruh suhu terhadap konstanta laju reaksi. Grafik profil konsentrasi pada berbagai suhu reaksi ditunjukkan pada Gambar 62,63,64 dan 65.

Pengaruh Suhu terhadap Konstanta Laju Reaksi

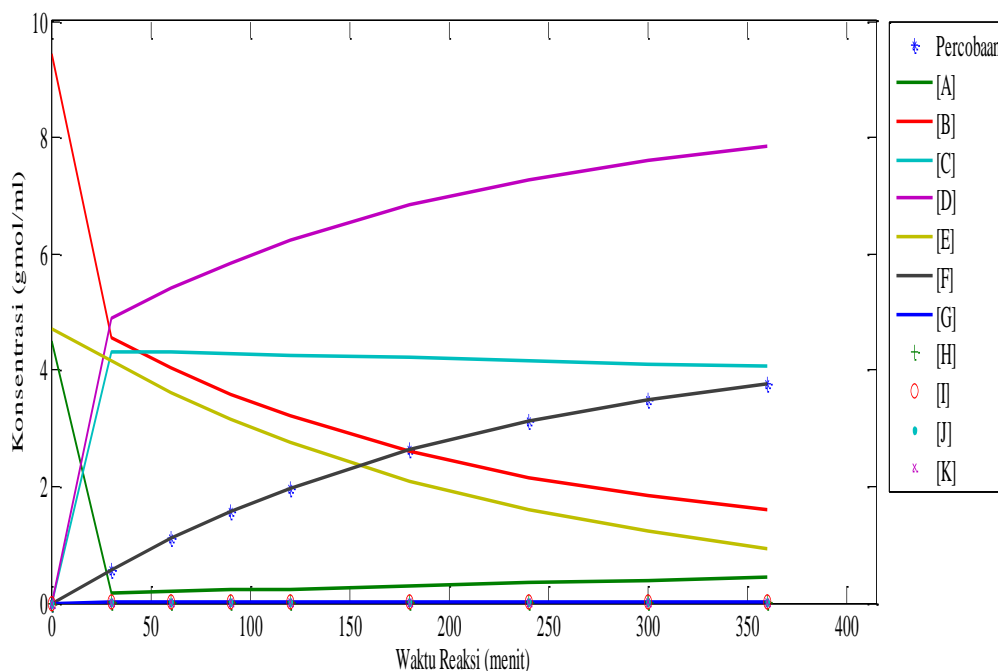
Reaksi dilakukan pada suhu 60, 70, 80, dan 90°C dengan tujuan mengamati pengaruh suhu terhadap konstanta laju reaksi. Persamaan laju reaksi berdasarkan trimetilolpropana ester sebagai *limiting* reaktan. Profil konsentrasi reaktan, produk utama dan *intermediate* pada berbagai suhu reaksi ditunjukkan pada Gambar 59, 60, 61, dan 62.



Gambar 59 Profil konsentrasi kesetimbangan epoksidasi TMP ester pada suhu 60°C ([A] = asam asetat, [B] = hidrogen peroksida, [C] = asam perasetat, [D] = air, [E] = TMP ester, [F] = epoksi TMP ester, [G],[H], [I],[J], dan [K] = produk samping)

Gambar 59 memperlihatkan profil perubahan konsentrasi reaktan dan produk pada suhu 60 °C. Konsentrasi produk terus meningkat seiring bertambahnya waktu reaksi. Pada 30 menit waktu reaksi, konsentrasi asam perasetat dan TMP ester masing-masing sebesar 4,3325 dan 4,2319 gmol/L, produk epoksi TMP ester sebesar 0,4897 gmol/L. Pada 60 menit waktu reaksi, konsentrasi asam perasetat dan TMP ester masing-masing sebesar 4,3151 dan 3,7536 gmol/L, produk epoksi TMP ester sebesar 0,9680 gmol/L. Pada 120 menit waktu reaksi, konsentrasi asam perasetat dan TMP ester masing-masing sebesar

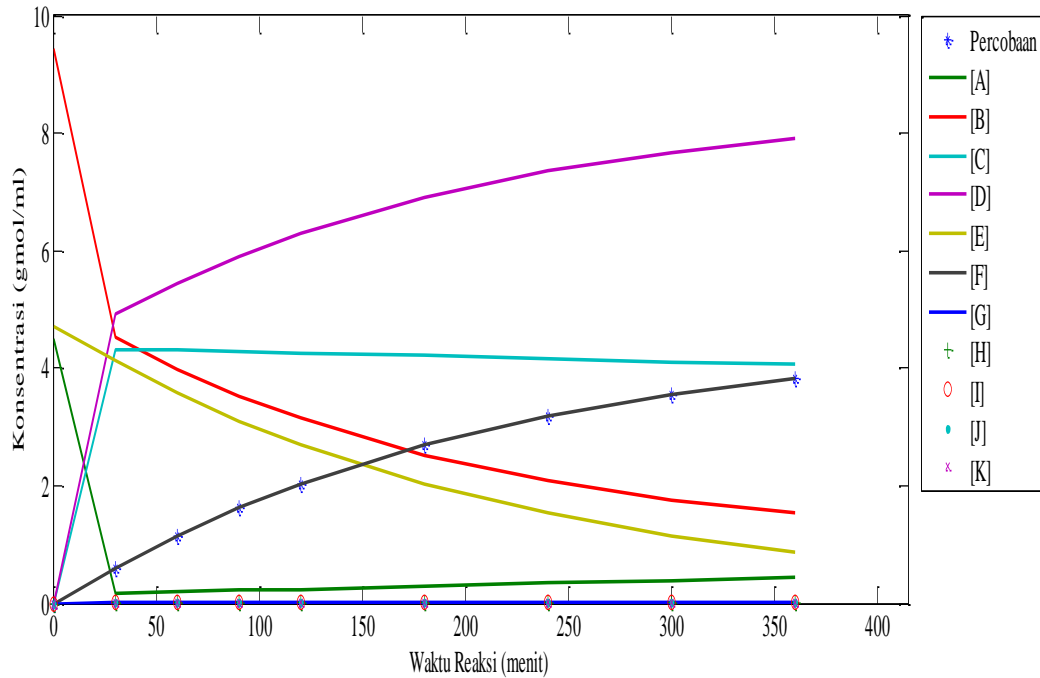
4, 2750 dan 2,9579 gmol/L, produk epoksi TMP ester sebesar 1,7636 gmol/L. Pada 240 menit waktu reaksi, konsentrasi asam perasetat dan TMP ester masing-masing sebesar 4,1848 dan 1,8499 gmol/L, produk epoksi TMP ester sebesar 2,8710 gmol/L. Pada 300 menit waktu reaksi, konsentrasi asam perasetat dan TMP ester masing-masing sebesar 4,1375 dan 1,4686 gmol/L, produk epoksi TMP ester sebesar 3,2521 gmol/L. Berdasarkan $[IV_x]$ *double bonds*, waktu reaksi yang dibutuhkan hanya 216,3 menit dengan persen konversi sebesar 75,24 %. Bertambahnya waktu reaksi, konsentrasi reaktan semakin kecil dan konsentrasi produk meningkat.



Gambar 60 Profil konsentrasi kesetimbangan epoksidasi TMP ester pada suhu 70°C ([A] = asam asetat, [B] = hidrogen peroksida, [C] = asam perasetat, [D] = air, [E] = TMP ester, [F] = epoksi TMP ester, [G],[H], [I],[J], dan [K] = produk samping)

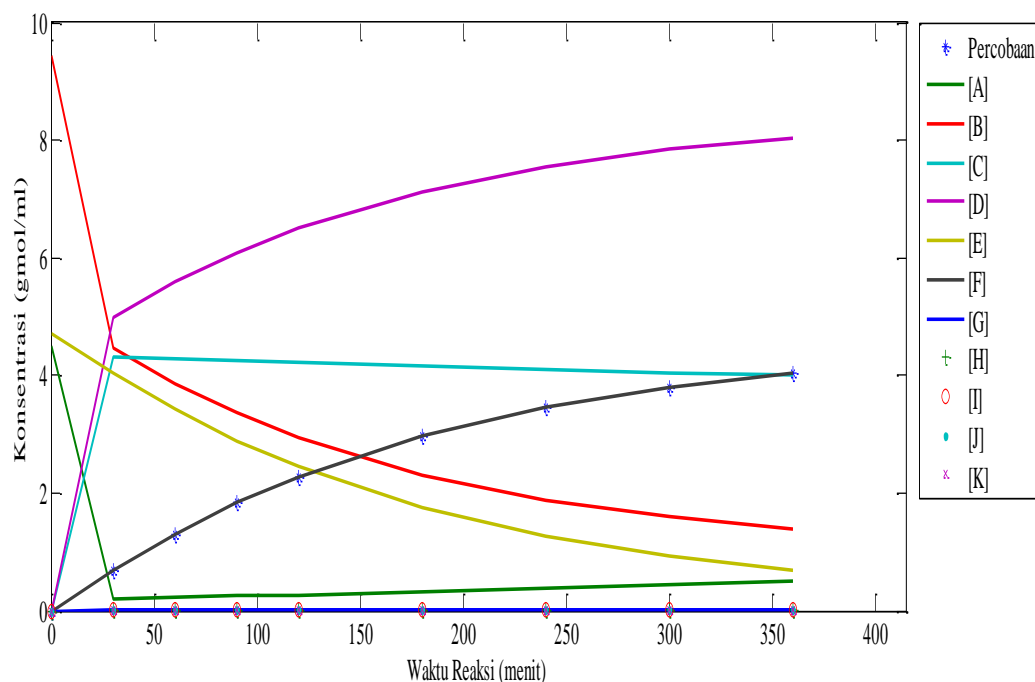
Gambar 60 memperlihatkan profil perubahan konsentrasi reaktan dan produk pada suhu 70 °C. Konsentrasi produk terus meningkat seiring bertambahnya waktu reaksi. Pada 30 menit waktu reaksi, konsentrasi asam perasetat dan TMP ester masing-masing sebesar 4,3242 dan 4,1602 gmol/L, produk epoksi TMP ester sebesar 0,5614 gmol/L. Pada 60 menit waktu reaksi, konsentrasi asam perasetat dan TMP ester masing-masing sebesar 4,3051 dan 3,6221 gmol/L, produk epoksi TMP ester sebesar 1,0995 gmol/L. Pada 120 menit waktu reaksi, konsentrasi asam perasetat dan TMP ester masing-masing sebesar 4, 2608 dan 2,7512 gmol/L, produk epoksi TMP ester sebesar 1,9702 gmol/L. Pada 240 menit waktu reaksi, konsentrasi asam perasetat dan TMP ester masing-masing sebesar 4,1606 dan 1,602 gmol/L, produk epoksi TMP ester sebesar 3,1189 gmol/L. Pada 300 menit waktu reaksi, konsentrasi asam perasetat dan TMP ester masing-masing sebesar 4,1094 dan 1,2285 gmol/L, produk epoksi TMP ester sebesar 3,4921 gmol/L. Berdasarkan $[IV_x]$ *double bonds*, waktu reaksi yang dibutuhkan hanya 186,6 menit dengan persen konversi sebesar 80,79%.

Bertambahnya waktu reaksi, konsentrasi reaktan semakin kecil dan konsentrasi produk meningkat.



Gambar 61 Profil konsentrasi kesetimbangan epoksidasi TMP ester pada suhu 80°C ([A] = asam asetat, [B] = hidrogen peroksida, [C] = asam perasetat, [D] = air, [E] = TMP ester, [F] = epoksi TMP ester, [G],[H], [I],[J], dan [K] = produk samping)

Gambar 61 memperlihatkan profil perubahan konsentrasi reaktan dan produk pada suhu 80 °C. Konsentrasi produk terus meningkat seiring bertambahnya waktu reaksi. Pada 30 menit waktu reaksi, konsentrasi asam perasetat dan TMP ester masing-masing sebesar 4,3250 dan 4,1355 gmol/L, produk epoksi TMP ester sebesar 0,5861 gmol/L. Pada 60 menit waktu reaksi, konsentrasi asam perasetat dan TMP ester masing-masing sebesar 4,3058 dan 3,5781 gmol/L, produk epoksi TMP ester sebesar 1,1434 gmol/L. Pada 120 menit waktu reaksi, konsentrasi asam perasetat dan TMP ester masing-masing sebesar 4, 2603 dan 2,6844 gmol/L, produk epoksi TMP ester sebesar 2,0370 gmol/L. Pada 240 menit waktu reaksi, konsentrasi asam perasetat dan TMP ester masing-masing sebesar 4,1583 dan 1,1526 gmol/L, produk epoksi TMP ester sebesar 3,1951 gmol/L. Pada 300 menit waktu reaksi, konsentrasi asam perasetat dan TMP ester masing-masing sebesar 4,1064 dan 1,164 gmol/L, produk epoksi TMP ester sebesar 3,5642 gmol/L. Berdasarkan $[IV_x]$ *double bonds*, waktu reaksi yang dibutuhkan hanya 164,5 menit dengan persen konversi sebesar 82,46%. Bertambahnya waktu reaksi, konsentrasi reaktan semakin kecil dan konsentrasi produk meningkat.



Gambar 62 Profil konsentrasi kesetimbangan epoksidasi TMP ester pada suhu 90°C ([A] = asam asetat, [B] = hidrogen peroksida, [C] = asam perasetat, [D] = air, [E] = TMP ester, [F] = epoksi TMP ester, [G],[H], [I],[J], dan [K] = produk samping)

Gambar 62 memperlihatkan profil perubahan konsentrasi reaktan dan produk pada suhu 90 °C. Konsentrasi produk terus meningkat seiring bertambahnya waktu reaksi. Pada 30 menit waktu reaksi, konsentrasi asam perasetat dan TMP ester masing-masing sebesar 4,3040 dan 4,0461 gmol/L, produk epoksi TMP ester sebesar 0,6755 gmol/L. Pada 60 menit waktu reaksi, konsentrasi asam perasetat dan TMP ester masing-masing sebesar 4,2808 dan 3,4179 gmol/L, produk epoksi TMP ester sebesar 1,0977 gmol/L. Pada 120 menit waktu reaksi, konsentrasi asam perasetat dan TMP ester masing-masing sebesar 4, 2270 dan 2,4464 gmol/L, produk epoksi TMP ester sebesar 2,2749 gmol/L. Pada 240 menit waktu reaksi, konsentrasi asam perasetat dan TMP ester masing-masing sebesar 4,1075 dan 1,2706 gmol/L, produk epoksi TMP ester sebesar 3,4502 gmol/L. Pada 300 menit waktu reaksi, konsentrasi asam perasetat dan TMP ester masing-masing sebesar 4,0496 dan 0,9222 gmol/L, produk epoksi TMP ester sebesar 3,7984 gmol/L. Berdasarkan [IV_x] *double bonds*, waktu reaksi yang dibutuhkan hanya 155,3 menit dengan persen konversi sebesar 87,88%. Bertambahnya waktu reaksi, konsentrasi reaktan semakin kecil dan konsentrasi produk meningkat.

Perbandingan konstanta laju reaksi (k) dan energi aktivasi (E_a) pada berbagai suhu reaksi dapat dilihat pada Tabel 29.

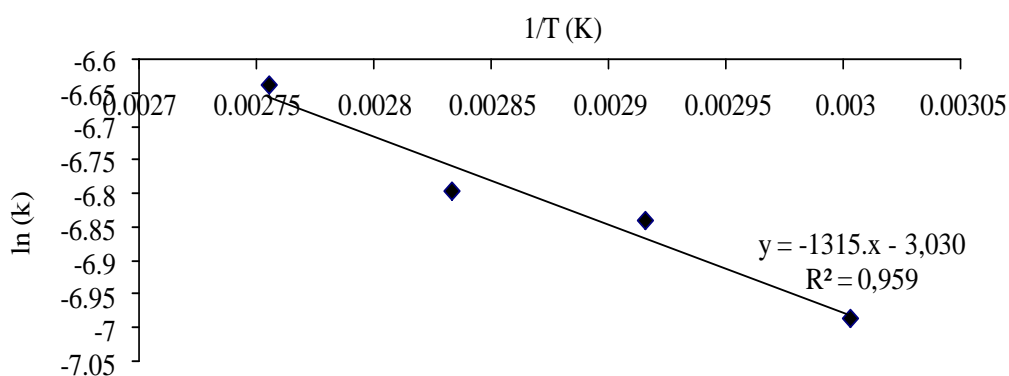
Tabel 29 Perbandingan konstanta laju reaksi (k) dan energi aktivasi (Ea) pada berbagai suhu reaksi

Naidir <i>et al.</i> 2012				
Suhu (°C)				
	60	70	80	90
k	$1,55 \times 10^{-3}$	$3,00 \times 10^{-2}$	$6,03 \times 10^{-3}$	$8,37 \times 10^{-3}$
R ²	0,998	0,995	0,995	0,997
Ea	53,300 KJ/mol			
A	-			
Penelitian ini 2015				
k ₁	4.983×10^{-5}	0.00005	5.087×10^{-5}	4.999×10^{-5}
k ₂	1.051×10^{-6}	0.000001	9.84×10^{-7}	1×10^{-6}
k ₃	9.245×10^{-7}	1.07×10^{-6}	1.118×10^{-6}	1.31×10^{-6}
k ₄	1.006×10^{-10}	1.0000×10^{-10}	1.0140×10^{-10}	9.5222×10^{-11}
k ₅	1.0640×10^{-10}	1.0710×10^{-10}	1.0104×10^{-10}	1.0609×10^{-10}
k ₆	1.0147×10^{-10}	1.0000×10^{-10}	1.0032×10^{-10}	8.8932×10^{-11}
k ₇	1.0380×10^{-10}	1.0000×10^{-10}	9.8991×10^{-11}	9.3396×10^{-11}
k ₈	1.1364×10^{-10}	1.1100×10^{-10}	1.1064×10^{-10}	1.0226×10^{-10}
Ea	11,000 KJ/mol			
A	$4,981 \times 10^{-8}$ gmol/menit			

Reaksi utama pada pembentukan epoksi TMP ester terjadi pada reaksi ketiga, sedangkan pada reaksi keempat sampai kelima, menunjukkan pemodelan reaksi dengan melibatkan reaksi samping. Nilai k_1 (konstanta laju reaksi) menunjukkan pembentukan asam peroksida, k_2 menunjukkan penguraian asam peroksida dan k_3 menunjukkan pembentukan produk epoksi TMP ester. Nilai k_2 , k_4 sampai k_8 memiliki kecenderungan menurun seiring kenaikan suhu. Dalam konsentrasi yang besar, jumlah partikel per satuan volume juga besar. Kemungkinan terjadinya tumbukan antar partikel di dalamnya lebih besar jika dibandingkan dengan yang terjadi pada konsentrasi yang rendah. Dengan demikian semakin besar konsentrasi zat yang bereaksi, semakin banyak partikel yang bereaksi per satuan waktu dan makin besar laju reaksinya. Pada reaksi ini, tumbukan antara partikel-partikel pereaksi tidak langsung menghasilkan produk akhir. Reaksi ini dapat terjadi pada reaksi yang melibatkan satu jenis pereaksi atau lebih. Reaksi yang melibatkan lebih dari dua partikel tidak mungkin terjadi karena tumbukan sekaligus antara beberapa partikel pada satu titik dan satu saat yang sama. Tumbukan hanya mungkin terjadi antara dua partikel. Oleh karena itu, diperkirakan bahwa reaksi yang tidak sederhana berjalan tahap demi tahap yang pada setiap tahap hanya terjadi tumbukan antara partikel. Kenaikan suhu juga mempercepat reaksi karena dengan kenaikan suhu gerakan partikel semakin cepat. Energi kinetik partikel-partikel semakin bertambah sehingga makin banyak terjadi tumbukan yang efektif. Dengan demikian, makin banyak partikel-partikel yang bereaksi. Epoksidasi mudah mengalami hidrolisis bila dikatalis oleh asam membentuk diol yang akhirnya akan menghasilkan etilen glikol pada suhu 60°C. Reaksi epoksidasi merupakan reaksi bolak balik selama asam asetat dibentuk di dalam proses *in-situ* dari hidrogen peroksida dan asam asetat dengan katalis yang sesuai lalu reaksi diproses sekaligus dengan ester epoksi. Proses ini berlanjut

sampai hidrogen peroksida dikonsumsi sempurna atau sampai ester epoksidasi sempurna (Goud *et al.* 2007). Akhirnya, etilen tak jenuh dalam ester akan dikonversi secara langsung pada cincin oksiran. Pembentukan asam peroksiasetat dari asam asetat dan hidrogen peroksida relatif lambat, sehingga memerlukan reaksi asam kuat untuk menghasilkan *yield* yang tinggi dari cincin oksiran pada produk akhir. Dalam pembentukan epoksi trimetilolpropana ester dari trimetilolpropana ester tersebut dapat digunakan reaktor tipe reaktor alir berpengaduk (RAB), karena katalis yang digunakan adalah katalis cair yang memiliki fasa sama dengan bahan baku, sehingga *yield* produk yang diinginkan maksimum. Hal tersebut dapat ditentukan dari besarnya volume reaktor alir berpengaduk (RAB).

Energi aktivasi proses epoksidasi trimetilolpropana ester (TMP ester) dan asam perasetat (PA) dengan menggunakan grafik linier hubungan antara $\ln k$ dengan $1/T$ dapat dilihat pada Gambar 67.



Gambar 63 Hubungan antara $\ln(k)$ dan $1/T$

Gambar 63 memperlihatkan grafik hubungan antara $\ln k$ dengan $1/T$ proses *in-situ* epoksidasi trimetilolpropana ester (TMP ester) dan asam perasetat (PA) pada suhu 333 K, 343 K, 353 K, dan 363 K. Penentuan energi aktivasi proses *in-situ* epoksidasi trimetilolpropana ester (TMP ester) dan asam perasetat (PA) dengan menggunakan grafik linier hubungan antara $\ln k$ dengan $1/T$, berdasarkan persamaan $\ln k = \ln A - E_a/RT$, maka diperoleh persamaan $y = -1315.x - 3,030$ dengan $R^2 = 0,959$ dengan demikian diperoleh $\ln A$ dan nilai E_a/R adalah -1315 sehingga nilai $A = 4,8311E-08 \text{ cm}^3/\text{gmol. menit}$ dan $E_a = -11000,1 \text{ J/gmol}$, diperoleh persamaan tetapan laju reaksi adalah $k_3 = 4,8311E-08e^{11,00}$. Analisa statistik model kinetika reaksi epoksidasi pada berbagai suhu reaksi dapat dilihat pada Tabel 30.

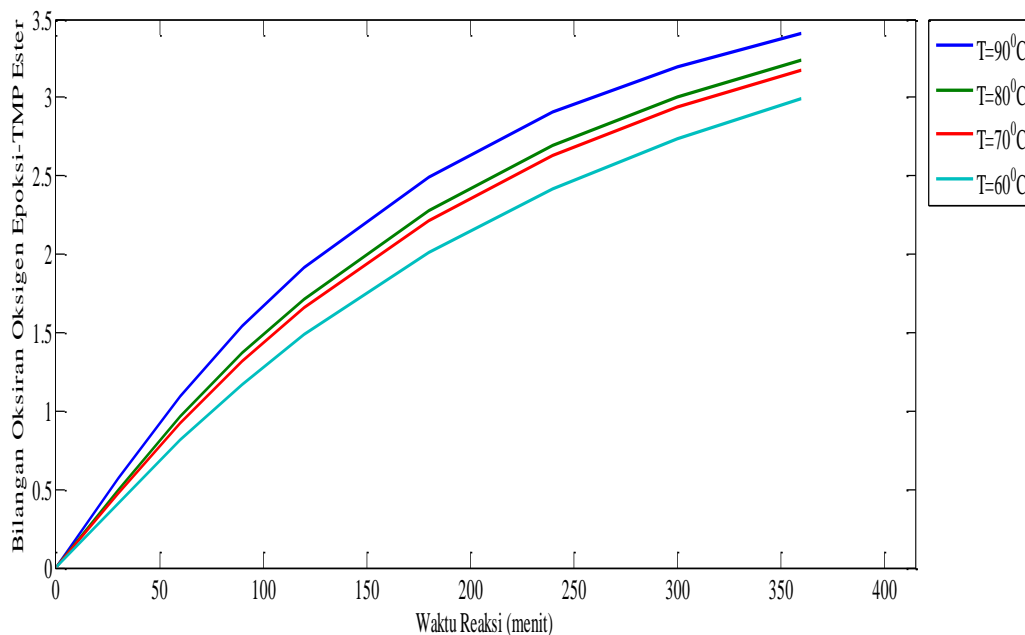
Tabel 30 Analisa statistik model kinetika reaksi epoksidasi pada berbagai suhu reaksi

Komponen	Suhu ($^{\circ}\text{C}$)			
	60	70	80	90
SSE	$1,8826 \times 10^{-4}$	$1,0975 \times 10^{-9}$	$7,9248 \times 10^{-8}$	$1,0941 \times 10^{-9}$
RMSE	$6,7580 \times 10^{-2}$	$7,5230 \times 10^{-3}$	$1,3820 \times 10^{-2}$	$2,8580 \times 10^{-3}$
R^2	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999

Tabel 30 memperlihatkan standar kesalahan relatif (SSE) memiliki nilai yang sangat baik pada masing-masing suhu. Hal tersebut menunjukkan bahwa hasil perhitungan simulasi antara regresi non linear dengan metode *Runge Kutta* Orde 4 memiliki standar kesalahan yang sangat kecil dalam melakukan *Fitting* dan *Iteration* antara hasil percobaan dengan hasil perhitungan *Runge Kutta* atau dengan kata lain, nilai konstanta laju reaksi (k_1 - k_8) yang didapatkan, dapat dikatakan memiliki nilai yang akurat. Proses simulasi menggunakan program komputer matematika Matlab R2014a, dimana Matlab akan melakukan *Fitting* dan *Iteration* sampai mendapatkan nilai standar kesalahan relatif sekecil mungkin. Pada suhu 60°C memiliki nilai SSE yang cukup tinggi jika dibandingkan dengan suhu 70°C, 80°C, dan 90°C. Hal tersebut dikarenakan reaksi epoksidasi TMP ester dan asam perasetat pada suhu tersebut terdapat perbedaan yang signifikan antara hasil percobaan dengan hasil perhitungan sehingga dalam proses simulasi *Fitting* dan *Iteration* didapatkan *funcCount* yang menunjukkan proses iterasi selesai.

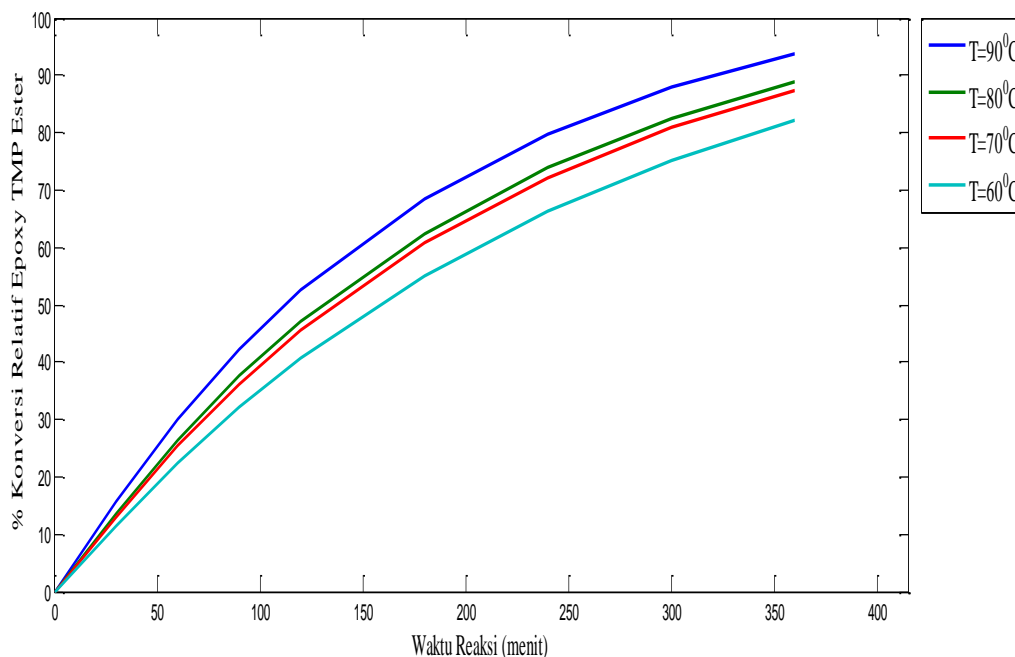
Pengaruh Suhu terhadap Bilangan Oksiran dan Persen Relatif Konversi

Pengaruh suhu terhadap bilangan oksiran dan persen relatif konversi dapat dilihat pada Gambar 64 dan 65.



Gambar 64 Suhu versus waktu terhadap bilangan oksiran epoksi TMP ester

Gambar 64 memperlihatkan bahwa suhu reaksi cukup berpengaruh terhadap pembentukan bilangan oksiran pada epoksi yang dihasilkan, semakin tinggi suhu reaksi, maka semakin besar pula bilangan oksiran yang diperoleh. Semakin besarnya bilangan oksiran ini disebabkan karena energi kinetik yang dimiliki oleh molekul-molekul zat pereaksi semakin besar. Dengan demikian, makin banyak molekul-molekul yang memiliki energi melebihi energi aktivasi, semakin banyak tumbukan antar molekul yang berlanjut dengan reaksi.



Gambar 65 Suhu versus waktu terhadap persen konversi relatif epoksi TMP ester

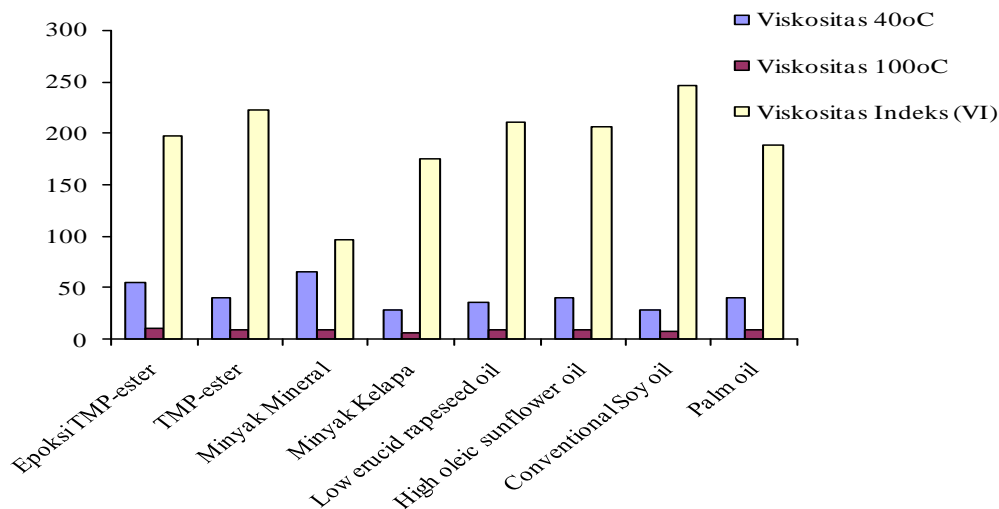
Gambar 65 memperlihatkan bahwa suhu meningkat, sehingga tingkat epoksidasi meningkat. Pada suhu yang lebih tinggi, relatif konversi epoksi trimetilolpropana ester terus meningkat. Namun, pada suhu yang lebih tinggi, relatif konversi oksiran mencapai maksimal, setelah itu relatif konversi oksiran menunjukkan konstan. Hal ini menunjukkan bahwa peningkatan suhu tidak hanya meningkatkan tingkat epoksidasi tapi juga meningkatkan laju hidrolisis (pembelahan oksiran) dari produk. Reaksi pada suhu yang lebih rendah memberikan lebih rendah tingkat epoksidasi tetapi menyebabkan pembukaan cincin yang lebih rendah. Pada suhu yang melebihi suhu optimum pembentukan epoksi mengalami penurunan yang cukup signifikan, karena pada suhu tinggi dapat memicu terbukanya cincin oksiran, sehingga bilangan oksiran akan mengalami penurunan dan ditandai dengan meningkatnya kekentalan.

Karakteristik Epoksi Trimetilolpropana Ester

Karakteristik sifat fisiko kimia produk pelumas tergantung pada keseimbangan antara rantai hidrokarbon dan gugus ester. Panjang rantai hidrokarbon direfleksikan pada viskositas, indeks viskositas. Sementara itu titik tuang, dan stabilitas oksidasi direfleksikan oleh banyaknya percabangan. Maka, sebagai perbandingan dengan minyak mineral, kebanyakan pelumas ester memiliki keuntungan, seperti indeks viskositas yang tinggi (di atas 160), titik tuang rendah (aliran dingin yang baik), dan titik nyala (*flash point*) yang tinggi (>260°C). Sebagai persyaratan pelumas dasar sintetik yaitu pelumas epoksi trimetilolpropana ester berbasis minyak nyamplung, maka harus dipenuhi kinerja pelumas tersebut didasarkan pada karakteristik pelumas yang meliputi titik tuang, viskositas, indeks viskositas, stabilitas oksidasi dan properti kimia lainnya.

Viskositas Kinematik (ASTM D445-97)

Viskositas kinematik adalah ukuran tahanan (kekentalan) dari zat cair pada gaya gravitasi. Manfaat parameter analisis viskositas kinematik pada pelumas adalah memberikan informasi penyimpanan minyak (dengan jumlah optimum di dalam tangki penyimpanan), dan memberikan informasi kekentalan minyak pelumas karena kondisi operasi peralatan tergantung pada kekentalan minyak pelumas yang digunakan. Indeks viskositas adalah perhitungan yang dilakukan untuk mengetahui viskositas kinematik berdasarkan perubahan suhu. Semakin tinggi indeks viskositasnya, maka akan semakin rendah suhu pada viskositas kinematika. Viskositas kinematika pada 40°C dan 100°C dihitung berdasarkan pada metode ASTM D445. Indeks viskositas dihitung berdasarkan pada metode ASTM D2270 pada kinematika viskositas 40°C dan 100°C. Tabel 31 menampilkan viskositas dan indeks viskositas pada epoksi TMP Ester dan TMP Ester. Viskositas kinematika dari epoksi TMP Ester pada 40°C lebih tinggi 64,13 cSt dibandingkan dengan TMP Ester. Viskositas kinematik meningkat dengan pertambahan cabang. Epoksidasi TMP Ester membentuk cabang baru melalui oksiran, selanjutnya akan meningkatkan viskositas TMP Ester. Viskositas kinematika untuk epoksi TMP Ester dan TMP Ester adalah 64,13 dan 56,40 cSt. Viskositas indeks dari epoksi TMP Ester lebih rendah dari viskositas indeks TMP Ester. Viskositas indeks untuk metil ester tidak tersedia. Hal ini dikarenakan viskositas indeks nilainya sangat kecil untuk dihitung. Meskipun, viskositas indeks dari epoksi TMP Ester lebih rendah dari viskositas indeks TMP Ester tetapi hal ini masih masuk sebagai karakteristik pelumas. Minyak yang berbeda tentunya akan menghasilkan laju viskositas indeks yang berubah melalui perubahan suhu. Rantai asam lemak didalamnya tentu sangat mempengaruhi viskositas ketika TMP Ester menunjukkan viskositas lebih rendah dan viskositas indeks lebih tinggi dari epoksi TMP Ester. Perbandingan antara epoksi TMP Ester, TMP Ester, minyak mineral, dan berbagai jenis minyak nabati ditunjukkan pada Gambar 66.



Gambar 66 Viskositas kinematik dan viskositas indeks pada epoksi TMP Ester, TMP Ester, Minyak Mineral, dan Berbagai Jenis Minyak Nabati.

Gambar 66 menunjukkan bahwa hampir keseluruhan dari minyak nabati termasuk epoksi TMP Ester dan TMP Ester memiliki viskositas indeks antara 170 dan 250, dimana minyak mineral memiliki viskositas indeks dibawah 100 (Gawrilow 2003). Umumnya, minyak dari asam lemak alami memiliki viskositas indeks yang tinggi karena memiliki rantai yang panjang. Viskositas ini tentunya akan meningkatkan pertambahan panjang rantai asam karbosiklik dan alkohol. Namun, cabang pada asam karbosiklik atau alkohol akan menghasilkan viskositas indeks yang menurun (Schneider 2002). Hal ini akan menghasilkan dimana percabangan dari epoksi TMP Ester atau alkohol tentunya akan menurunkan viskositas indeks dan meningkatkan viskositas. Semakin meningkatnya viskositas indeks pada minyak, akan menurunkan pengaruh dari suhu terhadap perubahan viskositas. Indeks viskositas pada minyak pelumas harus lebih tinggi dimana harus lebih konsisten dari sifat kinerja lainnya.

Titik Tuang (*Pour Point*)

Titik tuang atau *Pour point* adalah sifat pelumas yang penting, dimana titik tuang didefinisikan sebagai dimana sampel masih bisa menetes dari botol sampel pada suhu yang sangat rendah. Untuk mengestimasi *pour point* epoksidasi TMP ester dapat dilakukan dengan metode ASTM D97. Epoksi TMP ester memiliki *pour point* sebesar 1°C, trimetilolpropana ester dan metil ester sebesar -3 dan 15°C. Hal ini terjadi karena pengaruh dari adanya panjang rantai asam lemak. Adanya formasi percabangan dari ikatan rangkap asam lemak lemak melalui reaksi epoksidasi dapat meningkatkan *pour point*. Erhan *et al.* (2008) melaporkan bahwa nilai *pour point* dari minyak kedelai dan epoksi minyak kedelai adalah -9 dan 0°C, sedangkan *pour point* dari *rapeesed oil* dan epoksidasi *rapeesed oil* adalah -15 dan -12°C (Wu *et al.* 2000). *Pour point* akan meningkat seiring dengan bertambahnya rantai cabang suatu ester. Sifat fisik epoksi trimetilolpropana ester dapat dilihat pada Tabel 31.

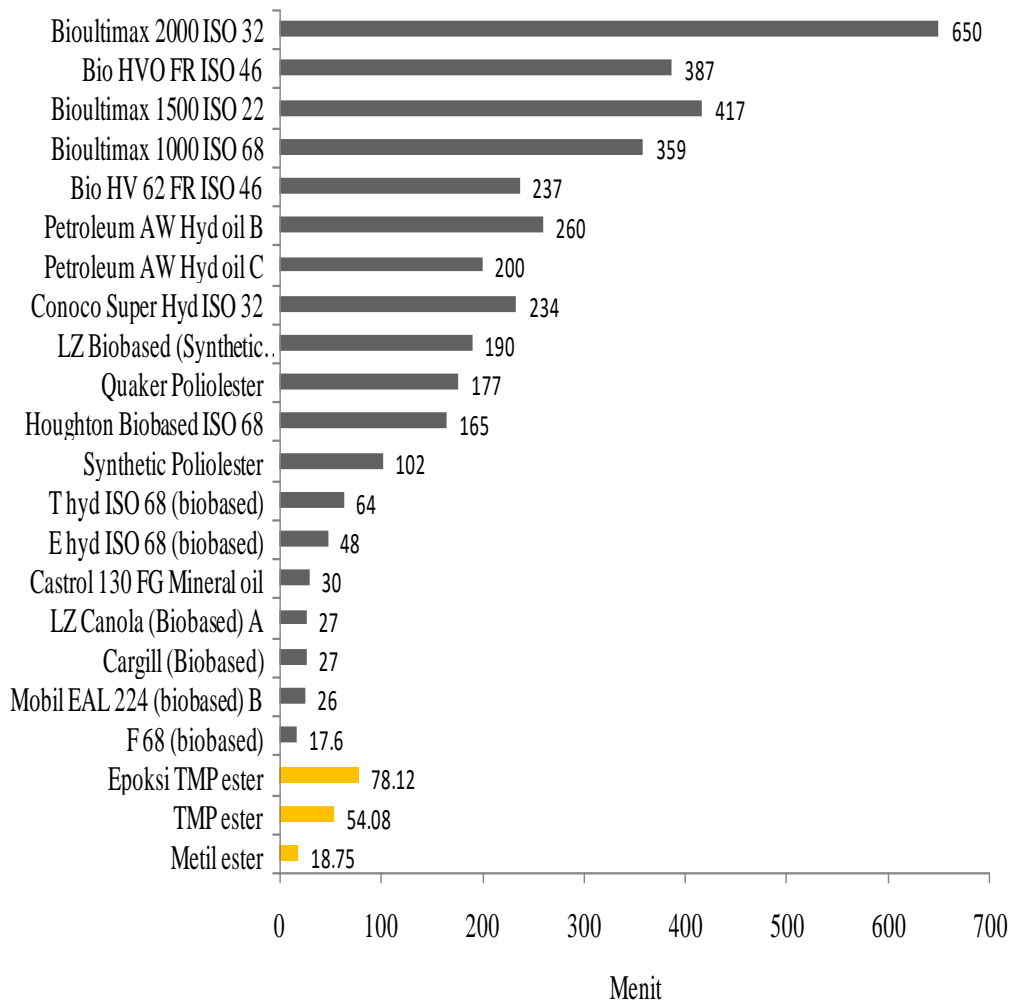
Tabel 31 Sifat fisik epoksi trimetilolpropana ester

Parameter	Suhu (°C)			
	60	70	80	90
Apperance	Clear	Clear	Clear	Clear
Viskositas 40°C	cSt 58,20	60,85	62,10	64,13
Viskositas 100°C	cSt 9,85	11,30	12,10	13,70
Viskositas indek	177	183	187	191
Titik tuang	°C 3	3	3	3
Titik nyala	°C 211	212	208	201
TAN	mg/g 1,01	1,10	1,25	1,99

Stabilitas Oksidasi

Stabilitas oksidasi adalah karakteristik yang sangat penting untuk sebuah minyak pelumas dimana pelumas yang memiliki stabilitas oksidasi rendah akan membutuhkan perawatan yang lebih besar. Stabilitas oksidasi ditentukan dengan menggunakan *Rotary Bomb Oxidation Test* (RBOT) berdasarkan pada metode ASTM D2272. Minyak pelumas akan teroksidasi ketika minyak pelumas terbuka ke udara, terutama pada saat suhu tinggi. Hal ini sangat berpengaruh terhadap

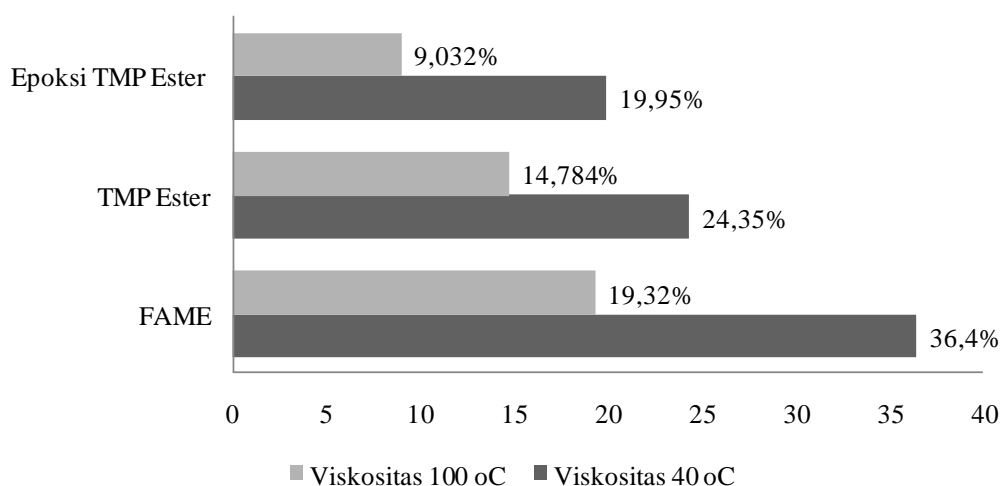
umur minyak pelumas tersebut. Salah satu pengujian stabilitas oksidasi yang dilakukan adalah dengan cara pengukuran persen perubahan viskositas dan *Rotary Bomb Oxidation Test* (RBOT). Pengukuran stabilitas oksidasi menggunakan *Rotary Bomb Oxidation Test* (RBOT) pada metil ester, trimetilolpropana ester dan epoksi trimetilolpropana ester dan beberapa jenis pelumas lainya dapat dilihat pada Gambar 67. Pengujian pengukuran perubahan viskositas pada 40 °C dan 100 °C dari metil ester, trimetilolpropana ester dan epoksi trimetilolpropana ester dapat dilihat pada Gambar 67.



Gambar 67 Perbandingan jenis pelumas terhadap nilai RBOT

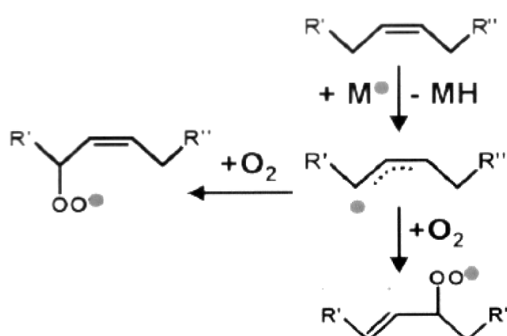
Melalui metode *Rotary Bomb Oxidation Test* (RBOT), pelumas epoksi trimetilolpropana ester dapat ditentukan stabilitas oksidasinya. Hasil stabilitas oksidasi epoksi trimetilolpropana ester sebesar 78,123 menit, sedangkan trimetilolpropana ester sebesar 54,08. Oksidasi pelumas secara umum merupakan proses yang tidak dikehendaki karena dampak-dampak negatif yang ditimbulkannya. Oksidasi dapat menghasilkan produk ringan yang akan teruapkan bersama gas buang; meninggalkan sisa cairan yang viskositasnya lebih tinggi. Gambar 68 menunjukkan hasil pengamatan perubahan viskositas dari

metil ester, trimetilolpropana ester dan epoksi trimetilolpropana ester, yang diukur pada suhu 40°C dan 100°C.



Gambar 68 Perubahan viskositas kinematik

Selama dilaksukannya uji ketahanan oksidasi pada suhu 200°C selama 4 jam, tampak bahwa secara berangsur-angsur oksidasi meningkatkan viskositas pelumas. Perubahan viskositas metil ester pada suhu 40°C dan 100°C sebesar 36,40% dan 19,32%. Perubahan viskositas epoksi trimetilolpropana ester lebih baik dibandingkan dengan trimetilolpropana ester. Hal ini mengindikasikan bahwa epoksi trimetilolpropana ester lebih dipertimbangkan untuk dikembangkan dalam hal stabilitas oksidasinya dibandingkan dengan trimetilolpropana ester. Terutama untuk menghilangkan kandungan ikatan rangkap tidak jenuh rantai asam lemak pada trimetilolpropana ester. Rantai hidrokarbon tidak jenuh sangat mudah teroksidasi daripada rantai hidrokarbon jenuh dengan radikal bebas yang disebut dengan alisiklik hidrogen, yang berada pada ikatan rangkap seperti pada Gambar 69.



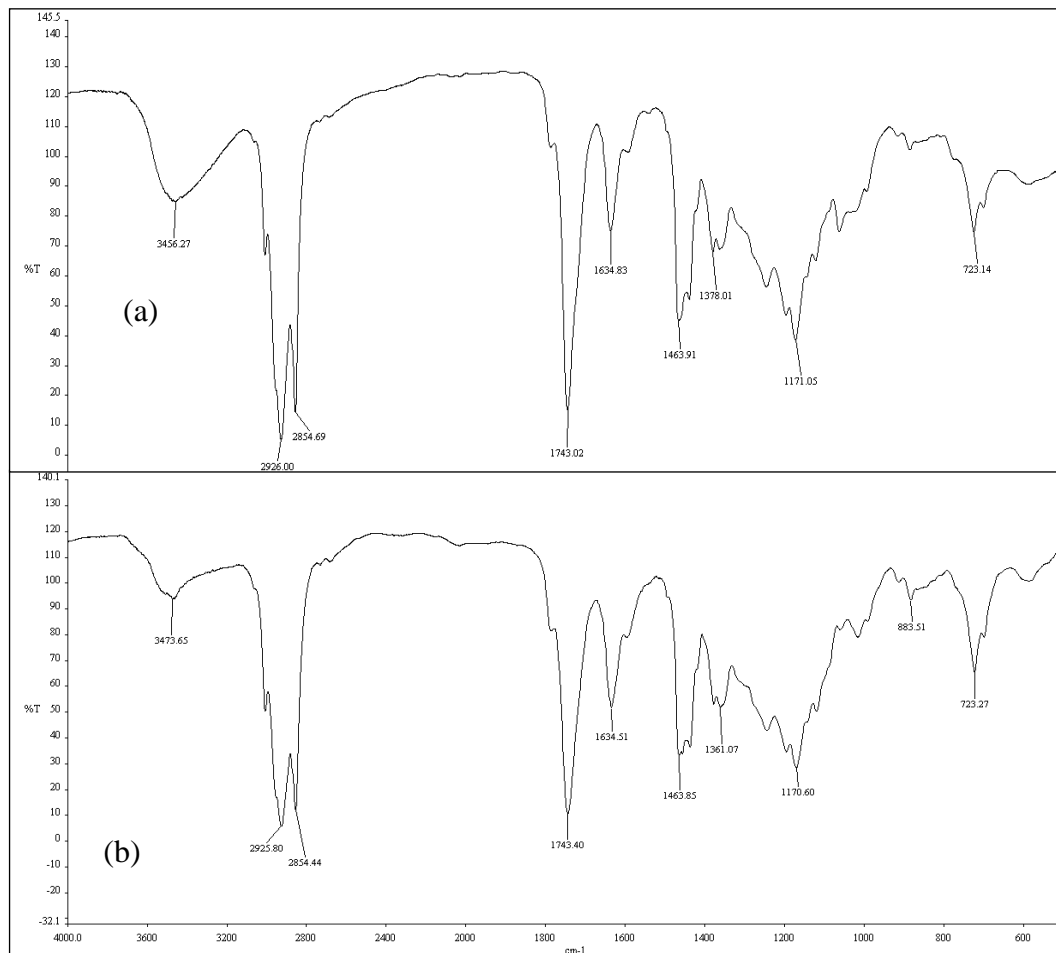
Gambar 69 Radikal bebas menyerang ester tidak jenuh (Asadauskas *et al.* 2007).

Gambar 69 mengilustrasikan radikal bebas ($+M^\bullet$) yang menyerang ikatan rangkap ester tidak jenuh, dimana sisi teratasnya didominasi oleh radikal bebas yang diperoleh dari hidrogen alisiklik ($-MH$). Tanda panah ke kiri menunjukkan bahwa oksigen yang ditambahkan akan membentuk radikal peroksida. Sedangkan

tanda panah kebawah menunjukkan adanya delokalisasi dan transisomerisasi dari ikatan rangkap. M menunjukkan radikal bebas, sedangkan R' dan R'' menunjukkan bagian dari ester. Alkil radikal akan dengan cepat bereaksi dengan oksigen pada keadaan ambient, yang biasanya terlarut dalam minyak nabati. Alkil radikal dari molekul yang lain dapat menambahkan peroksi radikal untuk membentuk hidroperoksida. Konsekuensi lainnya, alkil radikal lainnya akan terbentuk, menjadi peroksi radikal, nantinya akan mampu menyerang ikatan rangkap lainnya. Kemungkinan dapat membentuk ikatan rangkap yang saling berisomer dengan ikatan rangkap dilokasi yang berbeda dari atom karbon yang ke sembilan dalam rantai asam lemak dalam kasus oleat (Asadauskas *et al.* 2007). Endapan atau *sludge* akan terbentuk ketika terjadi kontak antara minyak dengan katalis tembaga.

Analisa FT-IR

Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) digunakan untuk menguji adanya kelompok epoksi dalam epoksi TMP ester. FTIR spectra untuk TMP ester dan epoksi TMP ester dibandingkan, dan keduanya dapat dilihat pada Gambar 70.



Gambar 70 FTIR epoksi TMP ester (a) TMP ester dan (b) epoksi TMP ester

Gambar 70 memperlihatkan spektrum inframerah TMP ester dan epoksi TMP ester. Gambar 70 (b) merupakan spektrum inframerah epoksi TMP ester yang menunjukkan bahwa terdapat gugus epoksi pada bilangan gelombang 883,51 cm^{-1} . Adanya senyawa lain seperti gugus OH dan aromatik C-H ditunjukkan masing-masing pada bilangan gelombang 3473,65 cm^{-1} , 2925,80 cm^{-1} , dan 2854,44 cm^{-1} . Pada intensitas serapan lainnya, juga terdapat gugus $-\text{COO}$, $\text{C}=\text{C}$, yang terlihat pada bilangan gelombang 1743,40 cm^{-1} dan 1634,51 cm^{-1} dan gugus ester pada bilangan gelombang 1170,60 cm^{-1} .

Analisis Kelayakan Finansial

Sebelum sampai kepada perancangan proses yang lebih detail maka data laboratorium perlu melewati tahap verifikasi lebih lanjut. Verifikasi dapat dilakukan melalui percobaan pada kondisi dan kapasitas yang kita inginkan untuk mendapatkan basis data yang lebih detail, pengujian skala pilot atau mempersiapkan model simulasi (Seider *et al.* 1999). Pada penelitian ini, tahapan yang dipilih adalah melalui simulasi. Simulasi proses industri yang melibatkan banyak satuan operasi seperti layaknya sebuah pabrik, dilakukan sebelum kajian tekno-ekonomi. Simulasi proses dilakukan dengan bantuan perangkat lunak HYSYS (Zhang *et al.* 2003a).

Langkah pertama dalam mengembangkan simulasi proses ini adalah perancangan dasar (*basic design*) yaitu dengan membangun bagan alir proses, menghitung kesetimbangan massa, mengembangkan bagan waktu setiap proses, menghitung kesetimbangan energi dan membuat daftar peralatan yang digunakan. Langkah berikutnya adalah memperkirakan biaya produksi yang meliputi biaya peralatan, biaya pabrik secara keseluruhan, biaya peubah, dan biaya lainnya yang berguna untuk kajian tekno-ekonomi. Studi yang berkenaan dengan tekno-ekonomi proses produksi epoksi trimetilolpropana ester sampai saat ini belum dipublikasikan. Diantara peubah sistem produksi yang dikaji, harga bahan baku merupakan faktor utama yang menjadi kendala dalam komersialisasi epoksi trimetilolpropana ester. Disamping itu kapasitas pabrik, teknologi proses, merupakan peubah paling nyata yang mempengaruhi kelangsungan hidup ekonomi produksi epoksi trimetilolpropana ester. Semakin besar kapasitas produksi suatu pabrik maka biaya rata-rata untuk menghasilkan satu liter epoksi trimetilolpropana ester juga akan semakin rendah.

Kajian tekno-ekonomi epoksi trimetilolpropana ester belum dilakukan. Pada penelitian ini, penulis melakukan kajian tekno-ekonomi produksi epoksi trimetilolpropana ester dan secara *batch* dengan kapasitas 35000 ton/tahun. Sistem *batch* dijadikan pilihan karena otomatisasi pada sistem sinambung berharga mahal (dapat mencapai 50% dari modal peralatan). Hal ini akan menjadikan investasi pabrik menjadi mahal sehingga pabrik yang dibangun dengan kapasitas produksi yang kecil akan menyebabkan dia tidak efisien.

Total Capital Investment (TCI)

Total Capital Investment (TCI) merupakan jumlah dana yang diperlukan untuk mendesain, membangun dan mengoperasikan pabrik, terdiri dari *fixed capital* dan *working capital*. *Total Capital Investment* (TCI) yang dibutuhkan

sebesar Rp. 15.278.956.571, dimana biaya pembelian peralatan sebesar Rp. 6.159.895.535, biaya langsung Rp. 8.727.339.993, biaya tidak langsung Rp. 4.259.773.092. Penentuan *Total Capital Investment* (TCI) ini didasarkan pada biaya pembelian peralatan dan biaya-biaya lain yang dikalikan dengan faktor estimasinya.

Fixed capital investment (FCI)/ Modal Tetap

Fixed capital investment adalah kapital untuk medesain dan membangun pabrik yang siap *start-up*, biasanya dibayarkan ke kontraktor. *Fixed capital investment* (FCI) terdiri dari biaya langsung (*direct cost*) dan biaya tidak langsung (*indirect cost*). Penentuan biaya investasi ini didasarkan pada biaya pembelian peralatan dan biaya-biaya lain yang dikalikan dengan faktor estimasinya. Tabel 31 memperlihatkan rincian *capital investment*.

Tabel 32 *Capital Investment*

Jenis Pengeluaran	Biaya (Rp)
<i>1. Direct Cost (DC)</i>	
- <i>Purchased Equipment Delivered</i>	Rp. 1.355.177.018
- <i>Purchased Equipment Installation</i>	Rp. 3.387.942.544
- <i>Instruments and Controls</i>	Rp. 406.553.105
- <i>Piping</i>	Rp. 1.084.141.614
- <i>Electrical Installation</i>	Rp. 135.517.702
- <i>Buildings and Service</i>	Rp. 135.517.702
- <i>Yard Improvement</i>	Rp. 1.355.177.018
- <i>Land</i>	Rp. 54.207.081
- <i>Service Facilities</i>	Rp. 813.106.211
<i>Total Direct Cost</i>	Rp. 8.727.339.993
<i>2. Indirect Cost (IC)</i>	
- <i>Engineering and Supervisor</i>	Rp. 872.733.999
- <i>Construction Cost</i>	Rp. 872.733.999
- <i>Contractor's Fee</i>	Rp. 436.367.000
- <i>Contingencies</i>	Rp. 1.298.711.309
- <i>Plant Start Up</i>	Rp. 779.226.785
<i>Total Indirect Cost</i>	Rp. 4.259.773.092
<i>Fixed Capital Investment (FCI)</i>	Rp. 12.987.113.085
<i>Working Capital Investment (WCI)</i>	Rp. 2.291.843.486
<i>Total Cost Investment (TCI)</i>	Rp. 15.278.956.571

Working Capital Investment (WCI)

Working capital investment adalah kapital di bulan-bulan awal proses produksi sampai diperoleh *income*. *Working capital investment* (WCI) terdiri dari komponen : bahan mentah dan bahan lain (inventori satu bulan produksi), produk akhir (beberapa hari) dan produk semi akhir di proses, piutang, uang tunai untuk pengeluaran operasi bulanan seperti gaji, upah, dan pembelian bahan mentah, dan pajak terbayar (*taxes payable*). Pada rancangan pabrik epoksi TMP ester *working capital investment* (WCI) sebesar Rp. 2.291.843.486.

Total Production Cost (TPC)

Total Production Cost (TPC) terdiri dari *Manufacturing Cost* dan *General Expenses*. *Manufacturing Cost* terdiri dari *Direct Manufacturing Cost (DMC)*, *Fixed Charges/Manufacturing Cost (FMC)*, dan *Plant Overhead*. Biaya manufaktur merupakan biaya-biaya yang secara langsung terkait dengan proses produksi. Biaya manufaktur ini dihitung dengan menggunakan faktor estimasi; kecuali untuk biaya bahan baku, utilitas, *Maintenance and Repair*, dan *Operating Supplies*. Total biaya manufaktur sebesar Rp. 2.326.466.930. Rincian Total Production Cost (TPC) dapat dilihat pada Tabel 32.

Tabel 33 Rincian *Total Production Cost (TPC)*

<i>Manufacturing Cost (MC)</i>	<i>Cost (Rp)</i>	
<i>Direct Manufacturing Cost (DMC)</i>		
<i>a. Raw Material (RM)</i>	103.989.720.000	
<i>b. Operating Labour (OL)</i>	25.223.918.584	
<i>c. Direct Supervisory (DS)</i>	2.522.391.858	
<i>d. Utilities</i>	46.795.374.000	
<i>e. Maintenance & Repair (MR)</i>	1.298.711.309	
<i>f. Operating Supplies</i>	194.806.696	
<i>g. Laboratory Charges</i>	2.522.391.858	
<i>h. Patent & Royalty</i>	2.522.391.858	
<i>Direct Manufacturing Cost (DMC)</i>		185.069.706.163
<i>Fixed Charges/Manufacture Cost (FMC)</i>		
<i>a. Depreciation</i>	1.302.776.840	
<i>b. Local Taxes</i>	129.871.131	
<i>c. Insurance</i>	129.871.131	
<i>d. Finance</i>	763.947.829	
<i>Total Fixed Charges/Manufacture Cost (FMC)</i>		2.326.466.930
<i>Plant Overhead Cost (POC)</i>	25.223.918.584	25.223.918.584
<i>Total Manufacturing Cost (MC)</i>		212.620.091.677
<i>General Expenses</i>		
<i>Administrative Cost</i>	6.828.000.000	
<i>Distribution & Selling Cost</i>	25.223.918.584	
<i>Research & Development Cost</i>	7.567.175.575	
<i>General Expenses Total</i>		39.619.094.159
<i>Total Product Cost (TPC)</i>		252.239.185.835

Kriteria Penilaian kelayakan Proyek

Kriteria-kriteria yang digunakan dalam evaluasi ekonomi meliputi *Return on Investment (ROI)*, *Payout Time (POT)*, *Break Even Point (BEP)*, *Shut Down Point (SDP)*, *Net Present Value (NPV)*, *Interest rate of return (IRR)* dan *cash flow* pabrik yang dihitung dengan menggunakan metode *Discounted Cash Flow (DCF)*.

Return On Investment (ROI)

Return On Investment (ROI) merupakan perkiraan keuntungan yang dapat diperoleh per tahun didasarkan pada kecepatan pengembalian modal tetap yang

diinvestasikan (Timmerhaus 2002). Laba pabrik setelah pajak Rp. 14.683.018.437. Pada perhitungan ROI, laba yang diperoleh adalah laba setelah pajak. Nilai ROI pada pabrik epoksi TMP ester adalah 26,94%. Kriteria nilai persen ROI minimum untuk beragam pabrik dapat dilihat pada Tabel 33. (Vilbrant 1959).

Tabel 34 *Minimum acceptable percent return on investment*

Industri	<i>Persen Return on Investment</i>					
	Sebelum Pajak			Sesudah Pajak		
	<i>Low</i>	<i>Avr</i>	<i>High</i>	<i>Low</i>	<i>Avr</i>	<i>High</i>
<i>Chemical proses</i>	15	30	45	7	15	21
<i>Drugs</i>	25	43	56	13	23	30
<i>Petroleum</i>	18	29	40	12	20	28
<i>Metal</i>	10	17	25	5	9	13

Pay Out Time (POT)

Pay out time merupakan waktu minimum teoritis yang dibutuhkan untuk pengembalian modal tetap yang diinvestasikan atas dasar keuntungan setiap tahun setelah ditambah dengan penyusutan dan dihitung dengan menggunakan metode linier (Timmerhaus 2002). Waktu pengembalian modal pada pabrik epoksi TMP ester adalah 2,3 tahun. Angka 2,3 tahun menunjukkan lamanya pabrik dapat mengembalikan modal dimulai sejak pabrik beroperasi. Kriteria *payback period* (*payout time*) untuk beragam pabrik dapat dilihat pada Tabel 34. (Vilbrant 1959).

Tabel 35 *Acceptable payout time* untuk tingkat resiko pabrik

Industri	<i>Pay Out Time</i>					
	Sebelum Pajak			Sesudah Pajak		
	<i>Low</i>	<i>Avr</i>	<i>High</i>	<i>Low</i>	<i>Avr</i>	<i>High</i>
<i>Chemical proses</i>	6,7	3,3	2,2	14,3	6,7	4,8
<i>Drugs</i>	4,0	2,3	1,8	7,7	4,3	3,3
<i>Petroleum</i>	5,6	3,4	2,5	8,3	5,0	3,6
<i>Metal</i>	10,0	5,9	4,0	20,0	11,1	7,7

Break Even Point (BEP)

Break Even Point (BEP) adalah titik yang menunjukkan jumlah biaya produksi sama dengan jumlah pendapatan. Nilai *Break Even Point* (BEP) pada prarancangan pabrik epoksi TMP ester adalah 40 %. Nilai *Break Even Point* (BEP) tersebut menunjukkan pada saat pabrik beroperasi 60 % dari kapasitas maksimum pabrik 100%, maka pendapatan perusahaan yang masuk sama dengan biaya produksi yang digunakan untuk menghasilkan produk sebesar 60% tersebut.

Shut Down Point (SDP)

Nilai *Shut Down Point* (SDP) suatu pabrik merupakan level produksi di mana pada kondisi ini lebih baik menutup pabrik daripada mengoperasikannya. Nilai *Shut Down Point* (SDP) pada prarancangan pabrik epoksi TMP ester adalah 44%, jadi pabrik akan tutup jika beroperasi di 44 % dari kapasitas produksi total. Grafik BEP, SDP ditunjukkan pada Gambar 64 (Lampiran 57).

Net Present Value (NPV)

Net present value merupakan selisih antara *present value* arus kas keuntungan dengan *present value* arus kas biaya, merupakan nilai sejumlah uang saat ini, keuntungan atau *net cash flow* yang akan diterima pada masa yang akan datang. Perhitungan angka yang dihasilkan menunjukkan besarnya penerimaan bersih selama sepuluh tahun setelah dikalikan dengan *discount factor* yang dihitung pada masa kini. Nilai NPV pada industri epoksi TMP ester dari minyak nyamplung adalah Rp 15.966.509.617. Angka tersebut menunjukkan bahwa investasi yang ditanam perusahaan selama 10 tahun ke depan memperoleh manfaat bersih menurut nilai mata uang sekarang sebesar Rp. 15.966.509.617.

Interest Rate of Return (IRR)

Internal rate of return (IRR) adalah tingkat suku bunga pada saat NPV sama dengan nol dan dinyatakan dalam persen. Proyek layak dijalankan bila nilai IRR lebih besar atau sama dengan dari nilai suku bunga yang berlaku. Perhitungan nilai IRR yang dihasilkan menunjukkan bahwa perusahaan mampu mengembalikan modal dalam tingkat suku bunga maksimal yang dapat dibayar oleh perusahaan untuk modal yang digunakan. Suku bunga yang digunakan pada penelitian adalah 13%. Nilai IRR industri pelumas epoksi TMP ester dari minyak nyamplung yaitu 34% yang berarti investasi yang dilakukan mampu mengembalikan modal dengan suku bunga pinjaman.

5 SIMPULAN DAN SARAN

Simpulan

Berdasarkan hasil analisis data yang diperoleh dari studi pembuatan pelumas dasar sintetik epoksi trimetilolpropana ester menggunakan minyak nyamplung, maka dapat disimpulkan beberapa hal sebagai berikut :

1. Pembuatan pelumas dasar sintetik epoksi trimetilolpropana ester berbasis minyak nyamplung didasarkan pada metode umum transesterifikasi-epoksidasi.
2. Sintesis metil ester nyamplung melalui reaksi transesterifikasi minyak nyamplung dengan metanol menggunakan katalis kalsium oksida. Kondisi terbaik yaitu pada rasio molar metanol-minyak 1:12, konsentrasi katalis 2% b minyak, suhu 60°C dan waktu reaksi selama 120 menit, maka didapatkan *yield* metil ester sebesar 82,50%. Metil ester yang dihasilkan, selanjutnya digunakan sebagai bahan baku pembuatan pelumas dasar sintetik trimetilolpropana ester.
3. Metode optimasi RSM merupakan salah satu alat yang dapat mengevaluasi dan mengoptimalkan proses. Kondisi optimum proses transesterifikasi hasil eksperimen berada pada suhu 130°C, waktu reaksi 300 menit, rasio molar metil ester-trimetilolpropana 3,9 : 1 dan 3% berat pemuatan katalis dimana pada kondisi ini diperoleh *yield* sebesar 79,10%. Kondisi optimum proses epoksidasi hasil eksperimen berada pada konsentrasi asam asetat 0,95 mol, konsentrasi hidrogen peroksida 2 mol, suhu 90°C dan waktu reaksi selama 4 jam, pada kondisi ini diperoleh bilangan oksiran 3,55% dan relatif konversi oksiran sebesar 97,365%.
4. Perhitungan kelayakan pabrik pelumas dasar sintetik epoksi trimetilolpropana ester berbasis minyak nyamplung, menggunakan berbagai asumsi. Namun data-data disain untuk alat utama (khususnya reaktor) dihitung berdasarkan data kinetika. Kinetika reaksi transesterifikasi dan epoksidasi dimodelkan sebagai mekanisme reaksi elementer seri-paralel. Model reaksi transesterifikasi dan epoksidasi adalah reaksi reversibel. Validitas model kinetika pada studi ini diuji dengan membandingkan nilai-nilai eksperimen yang diamati dengan data perhitungan teoritis. Nilai konstanta laju reaksi transesterifikasi metil ester dengan TMP adalah $k_0 = 2,837 \times 10^{-4} \exp(-13,04/RT)$, dengan kesalahan kuadrat (SSE) = $3,12 \times 10^{-10}$, RMSE = $5,31 \times 10^{-4}$, dan koefisien korelasi (R^2) = 0,9999 dan konstanta laju reaksi epoksidasi trimetilolpropana ester dengan asam perasetat adalah $k_1 = 4,831 \times 10^{-15} \exp(-11,00/RT)$, dengan kesalahan kuadrat (SSE) = $1,0941 \times 10^{-9}$, RMSE = $2,8580 \times 10^{-3}$, dan koefisien korelasi (R^2) = 0,9999. Proses produksi pelumas epoksi trimetilolpropana ester membutuhkan investasi sebesar Rp 15.278.956.571 untuk kapasitas produksi 300 ton/tahun. Berdasarkan kriteria kelayakan ekonomi, maka nilai NPV, IRR dan POT untuk industri pabrik epoksi trimetilolpropana ester layak untuk didirikan.

Saran

Penelitian ini fokus pada pembuatan pelumas dasar sintetik epoksi trimetilolpropana ester. Pembuatan pelumas dasar sintetik epoksi trimetilolpropana ester melibatkan tiga tahapan reaksi. Tahap pertama, reaksi transesterifikasi minyak nyamplung dan metanol menjadi metil ester, menggunakan katalis kalsium oksida. Tahap kedua, reaksi transesterifikasi metil ester nyamplung dan trimetilolpropana menjadi trimetilolpropana ester. Adanya berbagai jenis reaktan alkohol polihidrat, berpengaruh terhadap struktur pada pembentukan gugus hidroksil, yang memiliki peran penting dalam sifat pelumasan. Pada proses *in-situ* epoksidasi trimetilolpropana ester dan asam perasetat menjadi epoksi trimetilolpropana ester, katalis yang digunakan adalah asam sulfat. Penggunaan katalis homogen asam sulfat menyulitkan pada proses pemisahan antara produk dengan katalis. Untuk itu penelitian selanjutnya, disarankan agar aspek-aspek berikut dieksplorasi, yaitu :

1. Studi tentang pengaruh gugus hidroksil pada sifat pelumasan dan mengembangkan metode sintesis, dimana perlu dipastikan bahwa produk tersebut mengandung jumlah -OH yang tepat tanpa menurunkan titik tuang dan viskositas.
2. Formulasi dengan aditif, yaitu *blending* antara pelumas dasar sintetik epoksi trimetilolpropana ester dan aditif pada perbandingan rasio tertentu, untuk meningkatkan stabilitas oksidasinya.
3. Disain reaktor diusulkan menggunakan *fixed bed* reaktor, karena ketika reaksi berlangsung bahan baku dan reaktan akan melewati katalis heterogen, karena katalis tetap berada didalam unggun, sehingga produk dapat disirkulasikan kembali ke dalam reaktor guna meningkatkan *yield* produk yang diinginkan.

6 DAFTAR PUSTAKA

- Akerman CO, Gaber Y, Ghani NA, Lamsa M, Kaul RH. 2011. Clean synthesis of biolubricants for low temperature applications using heterogeneous catalysts. *J. Mol. Catal. B: Enzym.* 72: 263-269.
- Askew MF. 2004. *Bio-Lubricants-Market Data Sheet*. IENICA-Informm.
- Adhvaryu, Erhan SZ. 2002. Epoxidized soybean oil as a potential source of high-temperature lubricants. *Industrial Crops and Products*. 15: 247-254.
- Adhvaryu A, Liu ZS, Erhan SZ. 2005. Synthesis of novel alkoxyated triacylglycerols and their lubricant base oil properties. *Ind. Crops Prod.* 21: 113-119.
- Atanu, Adhvaryu, Erhan SZ, Perez JM. 2004. Preparation of soybean oil-based greases: effect of composition and structure on physical properties. *J. Agric. Food Chem.* 52: 6456-6459.
- Barriga J and Aranzabe. 2006. Sunflower Based Grease For Heavy Duty Applications. *Mecanica Experimental*. 13:129-133.
- Birla A, Singh B, Upadhyay SN, Sharma YC. 2011. Kinetics studies of synthesis of biodiesel from waste frying oil using a heterogeneous catalyst derived from snail shell. *Bioresour Technol.* <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2011.11.065>. 106:95-100
- Bustomi S, Rostiwati T, Sudrajat R, Leksono B, Kosasih S, Anggreani. 2008. *Nyamplung (Calophyllum inophyllum L.) Sumber Energi Biofuel yang Potensial*. ISBN : 978-979-8452-23-9. Jakarta : Badan Penelitian dan Pengembangan Kehutanan.
- Brown M, Fotheringham JD, Hoyes, Mortier RM, Orszulik ST, Randles SJ, Stroud PM. 2009. Synthetic base fluids. In: Mortier, R.M., Fox, M.F., Orszulik, S.T. (Eds.), *Chemistry and Technology of Lubricants*, third edn. Springer Science + Business Media B.V., New York. 54-62.
- Cai C, Dai H, Chen R, Su C, Xu X, Zhang S, Yang L. 2008. Studies on the kinetics of in-situ Epoxidation of vegetable oils. *European Journal Lipid Science Technology*. 110(4) : 341-346.
- Cao P, Tremblay AY, Dube MA. 2009. Kinetics of canola oil transesterification in a membrane reactor. *Industrial Engineering Research*. 48: 2533-2541.
- Darnoko D, Cheryan M. 2000. Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor. *JAACS* 77(12): 1263-1267.
- Campanella A, Rustoy E, Baldessari A, Baltanas MA. 2010. Lubricants from chemically modified vegetable oils. *Bioresource Technology*. 101: 245-254.
- Darnoko D, Cheryan M. 2000. Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor. *JAACS*. 77(12): 1263-1267.
- Darnoko D. and M Cheryan. 2006. Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor. *J Amer Oil Chem Sci.* 77: 1263-1267.
- Debaut VJ, Jean YB dan Greentech SA. 2005. *Tamanol a Stimulan for Collagen Synthesis for Use in anti Wrinkle and anti Stretch Mark Products Cosmetic and Toiletries Manufacture World Wide*. Greentech, St. France .

- Dinda S, Patwardhan AV, Goud VV, Pradhan NC. 2008. Epoxidation of cotton seed oil by aqueous hydrogen peroxide catalysed by liquid inorganic acids. *Bioresour. Technol.* 99: 3737-3744.
- Dharma RK. 2002. High performance ester lubricants from natural oil. *Journal Industrial Lubrication and Tribology.* 54(4): 165-170.
- Dwivedi MC and Sapre. 2002. Total vegetable oil based greases prepared from castor oil. *Journal of Synthetic Lubricant.* 19: 179-269.
- Draper NR, John JA. 1998. Response-surface design for quantitative and qualitative variables. *Technometrics.* 30(4): 423-428.
- Dweek AC, Meadows T. 2002. Tanamu (*Calophyllum inophyllum*) the Africa, Asia Polynesia and Pasific Panacea. *International J. Cos. Sci.* 24: 1-8.
- Erhan SZ, Perez JM. 2002. *Biobased Industrial Fluids and Lubricants.* AOCS Press, Champaign, IL.
- Fanny WA, Subagjo, Prakoso T. 2012. Pengembangan katalis kalsium oksida untuk sintesis biodiesel. *Jurnal Teknik Kimia Indonesia.* Vol. 11. No. 2. 66-73.
- Freedman B, Butterfield RO, Pryde EH. 1986. Transesterification kinetics of soybean oil. *Journal of American Oil Chemists Society.* 64: 1375-1380.
- Salimon J, Salih N, Abdullah MB. 2014 Improvement of Physicochemical Characteristics of Monoepoxide Linoleic Acid Ring Opening for Biolubricant Base Oil, *J Biomed Biotechnol.* (12), 1179-1184.
- Friday JB; Okano D. 2006. Species profiles for pacific island agroforestry *Calophyllum inophyllum.* www.traditionaltree.org. (10 Desember 2008).
- Fogler HS. 1999. *Element of Chemical Reaction Engineering.* Prentice Hall.
- Glancey JL, Knowlton S, Benson ER (1998). Development of high oleic soybean oil. Based hydraulic fluid. SAE transaction. *Journal Commercial Vehicles Section.* 107(2): 266-269.
- Gunam R, Idaty IM, Ghazi, Idris A. 2012. Kinetic study of jatropha biolubricant from transesterification of jatropha curcas oil with trimethylolpropane: Effects of temperature. *Industrial Crops and Products.* 38: 87-92.
- Goud VV, Patwardhan AV, Pradhan NC. 2007. Kinetics of epoxidation of jatropha oil with peroxyacetic and peroxyformic acid catalysed by acidic ion exchange resin. *Chemical Engineering Science.* 62: 4065-4076.
- Guenther S, Rieth R, Rowbottom KT. 2003. Sixth ed. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.* Vol. 12, Wiley-VCH.
- Goud VV, Patwardhan AV, Pradhan NC. 2006. Studies on the epoxidation of mahua oil (*Madhumica indica*) by hydrogen peroxide. *Bioresource Technology.* 97: 1365-1371.
- Gryglewicz S, Piechocki W, Gryglewicz G. 2003. Preparation of polyol esters based on vegetable and animal fats. *Bioresour. Technol.* 87: 35-39.
- Hamid HA, Yunus R, Rashid U, Choong SY, Muhtaseb. 2012. Synthesis of palm oil-based trimethylolpropane ester as potential biolubricant: Chemical kinetics modeling. *Chemical Engineering Journal.* 200-202: 532-540.
- Hak-Joo K, Bo-Seung K, Min-Ju K, Young MP, Deog-Keun K, Jin-Suk L. 2004 Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst. *Catal Today.* 93-95: 315-320.
- Honary LAT. 1995. Performance of Selected Vegetable Oils in Astra Hydraulictest. SAE Technical Paper 110 952075. Presented at the 1995 SAE

- interational off. Highway and Power Plant Congress and Exposition. Milwaukee. WI September
- Haas W, Mittelbach M. 2000. Detoxification experiments with the seed oil from *Jatropha curcas* L. *Industrial Crops and Products*. 12: 111-118.
- Hwang H, Erhan SZ. 2001. Modification of Epoxidized Soybean Oil for Lubricant Formulations with Improved Oxidative Stability and Low Pour Point. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 78, 1179-1184.
- Jain S, Sharma MP, Rajvanshi S. 2011. Acid base catalyzed transesterification kinetics of waste cooking oil. *Fuel Process Technol*. 92: 32-38
- Kamil RN, Yusup S. 2010. Modeling of reaction kinetics for transesterification of palm-based methyl esters with trimethylolpropane. *Bioresource Technology*. 101: 5877-5884.
- Kiakalaieh AT , Amin AS, Zarei A, Noshadi I. 2013. Transesterification of waste cooking oil by heteropoly acid (HPA) catalyst: Optimization and kinetic model. *Applied Energy*. 102: 283-292.
- Kouzu M, Kasuno T, Tajika M, Sugimoto Y, Yamanaka S, Hidaka J. 2008. Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production. *Fuel*. 87(12): 2798-2806.
- Klofutar B, Golob J, Likožar B, Zagar E, Poljansek I. 2010. The transesterification of rapeseed and waste sunflower oils: Mass-transfer and kinetics in a laboratory batch reactor and in an industrial-scale reactor/separator setup. *Bioresource Technology*. doi:10.1016/j.biortech.2010.01.007. 101(10),3333-3344.
- Lathi SP, Mattiason B. 2007 Green approach for the preparation of biodegradable lubricant base stock from epoxidized vegetable oil. *Journal of Applied Catalysis B: Environmental*. 69: 207-212.
- Lawate S, Lal K. 1998. High oleic polyol esters, compositions and lubricants, functional fluids and greases containing the same. US Patent 5,773,391.
- Lubrizol Corporation. 1999. Ready Reference for Lubricant and Fuel Performance, Reference Library, at <http://www.lubrizol.com/>, The Lubrizol Corporation Wickliffie. Ohio.
- Malchev I. 2006. Plant Oil Based Lubricants. *J Green Chemistry*.4: 293-297
- Marth JS. 2007 *Renewable Lubricants Manual Biobased Oils, Fluids & Greases*, United BioLube. www.biolutubricants.us/Renewable_Lubricants_Manual.html Accessed: July 26, 2013.
- Montgomery DC. 2011. *Design and Analysis of Experiments, Student Solutions Manual*. 5th ed. New York: John Wiley & Sons.
- Mang T and Ling. 2007. *Lubricants and Lubrication*. 2nd Ed. Edited by Theo.
- Nagendramma P, Kaul S. 2012 Development of ecofriendly/biodegradable lubricants: an overview. *Renew. Sustain. Energy Rev*. 16: 764-774.
- Naidir F, Yunus R, Rashid U, Masood H, Idaty MT, Ghazi, Ramli I. 2012. The kinetics of epoxidation of trimethylolpropane ester. *Eur. J. Lipid Sci. Technol*. 114: 816-822.
- Paquot C. 1979. *IUPAC Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats, and Derivatives*. Part 1. sixth ed. Pergamon, UK.
- Petrovic ZS, Zlatanic A, Charlene LC, Fiser SS. 2002. Epoxidation of soybean oil in toluene with peroxyacetic and peroxyformic acids : kinetics and side

- reactions. *European Journal of Lipid Science and Technology*. 104: 293-299.
- Phan AN, Phan TM. 2008. Production from Waste Cooking Oils. *Journal Fuel* . 87: 3490– 3496
- Phani KS, Rajesh VS, Ajay KD. (2013) Comparative study of tribological properties of trimethylolpropane-based biolubricants derived from methyl oleate and canola biodiesel, *Journal Industrial Crops and Products*. 50: 95-103.
- Peter MS, KD Timmerhaus. 1991. *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*. New York: McGraw-Hill.
- Pirro DM, Wessol AA, George Wills A. 2001. *Lubrication Fundamentals*. Marcel Dekker Inc, New York.
- Omeis J, Block W, Haperscheid M. 1998. The Development of a new generation of high performance biofluid. SAE transaction. *Journal of Commercial Vehicle*. 107: 49-62.
- Rudnick L. 2006. Synthetics, Mineral Oils and Bio-Based Lubricants. *Chemistry and Technology*. Boca Raton Taylor and Francis Group.
- Salimon J, Salih N, Yousif E. 2010. Improvement of pour point and oxidative stability of synthetic ester basestocks for biolubricant applications. *Arab. J. Chem*. 5: 193-200.
- Salimon J, Salih N, Abdullah MB. 2014 Improvement of Physicochemical Characteristics of Monoepoxide Linoleic Acid Ring Opening for Biolubricant Base Oil, *J Biomed Biotechnol*. (12), 1179–1184.
- Singh AK, Fernando SD. 2007. Reaction kinetics of soybean oil transesterification using heterogeneous metal oxide catalysts. *Chemical Engineering*. 30(12): 1716-1720.
- Seider WD, JD Seader, DR Lewin. 2004. *Product and Process Design Principles*. Edisi ke-2. John Wiley and Sons Inc.
- Schneider MP. 2006. Plant Oil Bases Lubricants and Hydraulic Fluids. *Journal of Science of Food and Agriculture*. 86: 1769-1780
- Stamenkovic OS, Todorovic ZB, Lazic ML, Veljkovic VB, Skala DU. 2008. Kinetics of sunflower oil methanolysis at low temperatures. *Bioresource Technology*. 99: 1131-1140.
- Sharma BK, Adhvaryu A, Perez JM, Erhan SZ. 2006. Biobased grease with improved oxidation performance for industrial application. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 54: 7594-7599.
- Sharma BK, Doll KM, Erhan SZ. 2008a. Ester Hydroxy Derivatives of Methyl Oleate : tribological, oxidation and low temperature properties. *Bioresource Technology*. 99:7333-7340.
- Sharma BK, Adhvaryu A, Erhan SZ. 2008b . Friction and Wear Behavior of Thioether Hydroxyl Vegetable Oil. *Tribology International*. 42: 353-358.
- Silverstein and Rudnick. 2003. *Lubricant Additives Chemistry and Application: Additives for Grease Applications*. New York: Marcel Dekker, Inc.
- Srinivasan S. 2009. The food and fuel debate: a nuanced view of incentive structures. *Renew Energy*, 34(4):950-4.
- Schneider M. 2002. Plant-oil-based lubricants and hydraulic fluids. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 86: 1769-1780.

- Sudradjat R, Sahirman dan Setiawan D. 2007. Pembuatan biodiesel dari minyak biji nyamplung. *Journal Penelit. Has. Hut.* 25: 41-56.
- Srilatha K, Lingaiah N, Devi BLAP, Prasad RBN, Venkateswar S, Prasad PSS. 2009. Esterification of free fatty acids for biodiesel production over heteropoly tungstate supported on niobia catalyst. *Appl Catal.* 365: 28-33.
- Rios LA, Weckes P, Schuster H, Hoelderich WF. 2005. Mesoporous and amorphous Ti-silicas on the epoxidation of vegetables oils. *J. Catal.* 232: 19-26.
- Taufiq-Yap YH, Lee HV, Hussein MZ, Yunus R. 2011. Calcium-based mixed oxide catalysts for methanolysis of *Jatropha curcas* oil to biodiesel. *Biomass Bioenergy.* 35: 827-834.
- Tan KT, Gui MM, Lee KT, Mohamed AR. 2010. An optimized study of methanol and ethanol in supercritical alcohol technology for biodiesel production. *J Supercrit Fluids.* 53: 82-87.
- Tiwari AK, Kumar A, Raheman A. 2007. Biodiesel production from *jatropha* oil (*Jatropha curcas*) with high free fatty acids: an optimized process. *Biomass and Bioenergy.* 31: 569-575.
- Uosukainen E, Linko Y, Lamsa Y, Tervakangas M, Linko P. 1998. Transesterification of trimethylolpropane and rapeseed oil methyl ester to environmentally acceptable lubricants. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 75: 1557-1563.
- Vilbrant dan Dryden. 1959. *Chemical Engineering Plant Design.* Edisi ke-4. McGraw-Hill Kogakusha, LTD.
- Wan Lee K, Hailan C, Yin Hua J, Wunkin Y, Woo Chung F. 2008. Modification of soybean oil for lutermediates by epoxidation alkoholysis and amiditin. *Koren journal Cheam. Eng.* 25(3): 474-482.
- Wang YS, Ou P, Liu Z, Zhang. 2007. Preparation of biodiesel from waste cooking oil via two-step catalyzed process. *Energy Conversion and Management.* 48: 184-188.
- Wagner H, Rolf L, Mang T. 2001. Lubricant Base Fluids Based on Renewable Raw Materials Their Catalytic Manufacture and Modification. *Applied Catalysis A: General.* 221: 429-442.
- Walas SM. 1996. *Chemical Engineering Handbook of Solved Problems.* Gordon and Breach Publishers.
- Wenzel B, Tait M, Modenes A, Kroumov A. 2006. Modelling chemical kinetics of soybean oil transesterification process for biodiesel production: an analysis of molar ratio between alcohol and soybean oil temperature changes on the process conversion. *Bioautomation.* 5: 13-22.
- Willing A. 1999. Oleochemical Esters Enviromentally Compatible Raw Materials for Oils and Lubricants from renewable Resources. *Lipid Fett.* 101: 192-198.
- Willing A. 2001 Lubricants based on renewable resources an environmentally compatible alternative to mineral oil products. *Chemosphere.* 43: 89-98.
- Wilson, Bill. (1998). Lubricants and Functional Fluids from Renewable Sources. *Industrial Lubrication and Tribology.* 50(1): 6-15.
- World Lubricants, 2010. Market Research, Market Share, Market Size, Sales, Demand Forecast, Market Leaders, Company Profiles, Industry Trends.
- Xuedong Wu. 2000. The study of epoxidized rapeseed oil used as a potential biodegradable lubricant. *JAOCS.* Vol.77, 5: 561-563.

- Xuejun L, Huayang H, Yujun W, Shenlin Z. 2007. Transesterification of soybean oil to biodiesel using SrO as a solid base catalyst. *Catal Commun.* 8:1107-1111.
- Yap WK, Karri V. 2011. ANN virtual sensor for emissions prediction and control. *Appl Energy.* 88: 4505-4516.
- Yunus R, Ooi TL, Razi FA, Basri S. 2002. A simple capillary column GC method for analysis of palm oil-based polyol esters. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 79: 1075-1080.
- Yunus R, Fakhru'l-Razi A, Ooi TL, Iyuke SE, Idris A. 2003a. Development of optimum synthesis method for transesterification of palm oil methyl esters and trimethylolpropane to environmentally acceptable palm oil based lubricant. *Journal of Oil Palm Research.* 15(2): 35-41.
- Yunus R, Fakhru'lrazi A, Ooi TL, Iyuke SE, Idris A. 2003b. Preparation and characterization of trimethylolpropane esters from palm kernel oil methyl esters. *Journal of Oil Palm Research.* 15(2): 42-49.
- Zhang L, Sheng B, Xin Z, Liu Q, Sun S. 2010. Kinetics of transesterification of palm oil and dimethyl carbonate for biodiesel production at the catalysis of heterogeneous base catalyst. *Bioresour Technol.* 101: 8144-8150.
- Zhang Y, Dubé MA, McLean DD, Kates M. 2003a. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. *Bioresource Technol.* 89: 1-16.
- Zhang Y, Dubé MA, McLean DD, Kates M. 2003b. Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis. *Bioresource Technol.* 90: 229-240.
- Zhu H, Wu Z, Chen Y, Zhang P, Duan S, Liu, Mao, Z. 2006. Preparation of biodiesel catalyzed by solid super base of calcium oxide and its refining process. *Chinese Journal of Catalysis.* 27(5): 391-39.

Lampiran 1 Prosedur analisis katalis kalsium oksida

Analisa XRD

Derajat kristalinitas kalsium oksida dianalisis dengan difraksi sinar X menggunakan alat difraktometer (XRD). Cara kerja : sebanyak 2 gram sampel ditempatkan pada *holder* dengan diameter 2 cm kemudian dikarakterisasi menggunakan XRD GBC EMMA dengan sumber Cu K α pada panjang gelombang 1,54056 Å dan sudut 2 θ dari 20°-70° dengan kecepatan baca 0,02° per detik. Tegangan yang digunakan sebesar 35 kV dan arus generatornya sebesar 28 mA.

Analisa FTIR

Gugus fungsi katalis kalsium oksida dianalisis dengan menggunakan spektrofotometer *Fourier Transform Infrared* (FTIR) ABB MB3000. Cara kerja : sebanyak 100 mg Sampel ditimbang lalu dicampur dengan kalium bromida (KBr) sebanyak 200 mg dan dibuat pelet. Selanjutnya, sampel dianalisis menggunakan FTIR pada bilangan gelombang 4000 - 400 cm⁻¹.

Analisa SEM-EDS

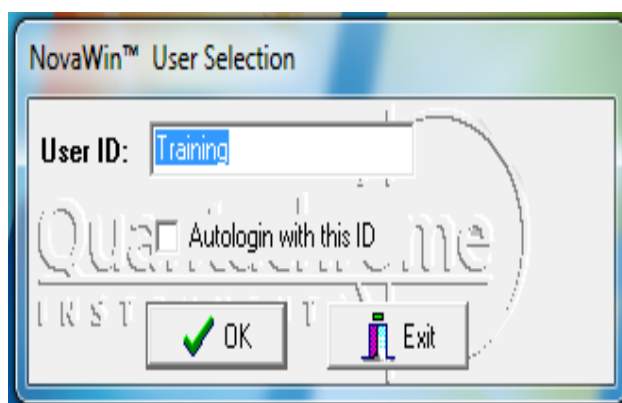
Bentuk morfologi kalsium oksida dianalisis dengan *Scanning Electron Microscope* (SEM) dan untuk mengetahui komponen unsur dari kalsium oksida digunakan *Energy Dispersive Spectroscopy* (EDS).

Analisa BET

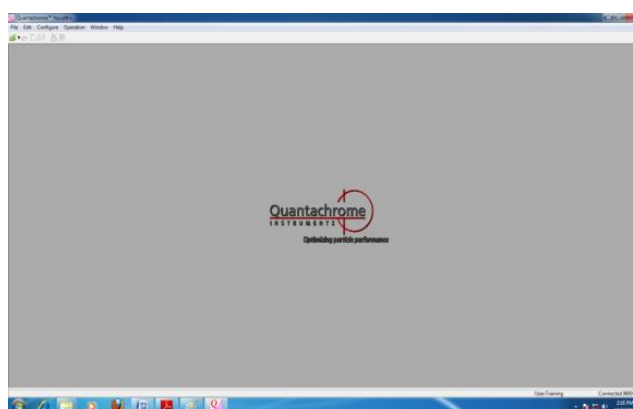
Luas permukaan padatan katalis kalsium oksida dilakukan dengan metode BET (*Brunauer-Emmet-Teller*) menggunakan alat *NOVA 3200e Gas Sorption Analyzer*. Cara kerja :

1. Masukkan steker ke stop-kontak listrik 220 Vac (NOVA, Vacuum Pump, komputer)
2. Bukalah valve utama pada tabung gas nitrogen. Tekanan keluaran = 10 psi.
3. Hidupkan vacuum pump. (switch ada di samping kanan vacuum pump).
4. Hidupkan Nova (switch ada di samping kiri Nova)
5. Hidupkan komputer.
6. Timbanglah sample cell kosong dengan teliti dan dicatat hasilnya.
7. Masukkanlah sampel kedalam sample cell tadi, gonakan corong khusus untuk ini. Maksimum ketinggian sampel didalam cell adalah 1 cm saja.
8. Timbanglah sample cell berisi sampel tersebut dengan teliti dan dicatat hasilnya.
9. Pasangkanlah sample cell dengan sampel tersebut ke dalam heating mantle.
10. Pasangkanlah klem untuk heating mantle ini dengan baik (horizontal).
11. Masukkanlah degassing apparatus pada sample cell tersebut.
12. Tekanlah tombol power untuk heating mantle tersebut.
13. Aturilah suhu pemanas pada 100 °C.
14. Pada tampilan utama alat, tekanlah tombol esc.
15. Pada tampilan alat, tekanlah tombol angka (3) CONTROL PANEL.
16. Pada tampilan berikutnya tekanlah tombol angka (2) DEGAS STATIONS.
17. Pada tampilan berikutnya tekanlah tombol angka (1) YES.
18. Tekanlah tombol angka (2) FLOW DEGAS.

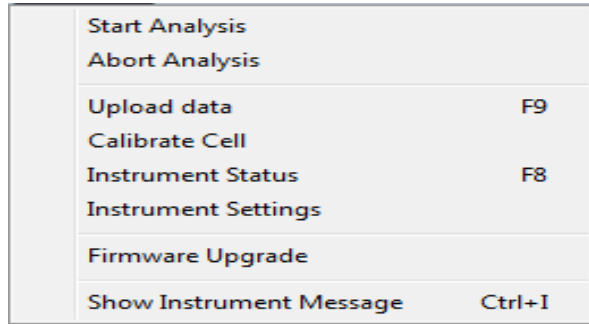
19. Naikkanlah suhu pemanasnya 10 °C setiap 1 menitnya, sampai tercapai suhu targetnya.
20. Tunggulah selama 3 jam pada suhu ini.
21. Setelah 3 jam, turunkan suhu pemanas ke 10 °C.
22. Lepaskanlah sample cell dari heating mantle, ketika suhu tampilannya 100 °C atau lebih rendah lagi, dan diletakkan di luar mantle saja. Pada saat ini gas nitrogen masih mengalir sample cell.
23. Jika suhu yang ditampilkan 30 °C, lepaskanlah degassing apparatus dari sample cell.
24. Timbanglah sample cell ini dengan teliti dan dicatat hasilnya. Maka berat sampel kering dapat dihitung.
25. Masukkanlah filler rod ke dalam sample cell ini.
26. Pasangkanlah sample cell berisi sampel kering, dengan filler rod ini, pada analysis station. O-ring dan sample cell adapter harus cocok dan terpasang dengan baik agar tidak bocor.
27. Pada layar computer, <<NovaWin.
28. Isikanlah nama operator, dan kemudian <OK.



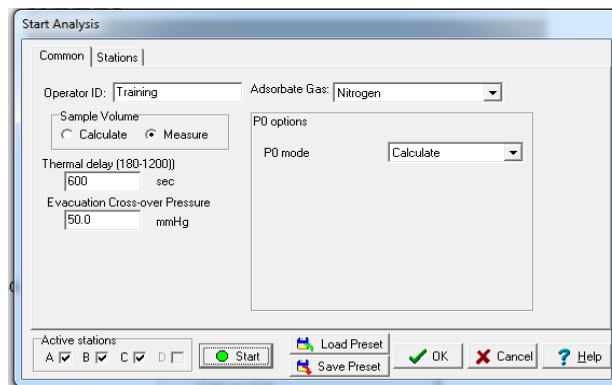
29. Pada tampilan komputer ini < Operation.



30. Kemudian <Start Analysis.

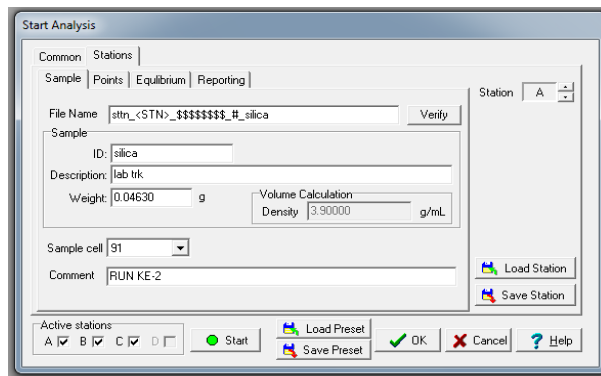


31. Kemudian akan muncul dilayar



Sample volume = measure; thermal delay= 600 sec; evacuation crossover = 50 mmHg; adsorbate gas = nitrogen; Po mode = calculate.

32. Selanjutnya <Stations, maka akan muncul gambar seperti ini



33. <Sample. Isikanlah sample ID; description dan berat sampel keringnya. Pilihlah nomer sample cell yang digunakan dengan cara <↓. Misalnya no 91.

34. <Point. Isikan point analisa yang dikehendaki

35. <Reporting. Isi dengan jam dan suhu outgassing yang dilakukan.

36. Setelah parameter di semua sample sudah diisi. Isi Dewar flask dengan nitrogen cair hingga $\frac{3}{4}$ penuh. Lalu <start. Analisa akan mulai dilakukan.

37. Jika analisa sudah selesai, dewar flask akan kembali ke posisi semula dan akan ada alarm pemberitahuan.

Lampiran 2 Prosedur analisis bahan baku dan produk

Analisa Kadar Air (SNI 01-3555-1998)

Cawan aluminium dipanaskan didalam oven pada suhu 105°C selama 1 jam, kemudian didinginkan dalam desikator selama 30 menit. Bobot cawan kemudian ditimbang. 5 gram sampel ditimbang dalam cawan aluminium yang telah diketahui bobotnya, kemudian dipanaskan didalam oven suhu 105°C selama 1-2 jam. Cawan berisi sampel dikeluarkan dan didinginkan dalam desikator selama 30 menit, kemudian ditimbang. Pemanasan dan penimbangan diulangi sampai diperoleh bobot tetap.

$$\text{Kadar air} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} 100\%$$

Dimana : m_1 = bobot sampel (g), m_2 = bobot sampel setelah pemanasan (g)

Analisa Densitas

Piknometer kosong yang kering dan bersih ditimbang bobotnya. Sampel dimasukkan kedalam piknometer tanpa ada gelembung udara dan bagian luar piknometer harus dalam keadaan bersih lalu ditimbang bobotnya. Kemudian hitung densitas dari sampel.

$$\text{Densitas } (\rho) = \frac{\text{massa}_{\text{piknometer+sampel}} - \text{massa}_{\text{piknometer kosong}}}{\text{volume}_{\text{piknometer}}}$$

Analisa Viskositas Kinematik

Sampel disaring terlebih dahulu sebelum dimasukkan ke dalam viscometer, kemudian ukuran viskometer dipilih yang sesuai dengan kekentalan sampel yang akan diukur. 15 ml sampel dimasukkan ke dalam *ubbelohde viscometer glass* sampai pada tanda batas pengisian. *Viscometer glass* diletakkan ke dalam dudukannya dan dimasukkan ke dalam termostat yang telah diatur suhunya 40°C. Tekan tombol *start* untuk mulai pengukuran. *Stopwatch* dihidupkan pada saat sampel turun dimulai dari batas atas sampai batas bawah. Catat waktu yang tertera pada *display* atau *stopwatch*. Viskositas kinematik dihitung sebagai berikut :

$$\mu = K \times t$$

Dimana : μ = viskositas kinematik (cSt), K = konstanta kapiler pada *ubbelohde viscometer glass* (cSt/s) dan t = waktu pengukuran aliran dalam detik (s).

Analisa Bilangan Asam (SNI-01-3555-1998)

Sebanyak 19-21 ± 0,05 gram contoh metil ester ditimbang ke dalam sebuah labu erlenmeyer 250 ml. 100 ml campuran pelarut (etanol 95 % - toluena 50 %) yang telah dinetralkan ditambahkan ke dalam labu erlenmeyer tersebut. Larutan tersebut dititrasi dengan larutan KOH 0,1 N. titik akhir titrasi (TAT) ditandai dengan berubahnya warna larutan menjadi merah jambu atau warna awal larutan dan tidak berubah selama 15 detik. Cacat volum yang diperoleh dalam mL. Untuk menghitung angka asam dapat menggunakan rumus :

$$\text{Bilangan asam} = \frac{56,1 \times V \times N}{M}$$

Dimana : V = volume larutan KOH dalam alkohol yang dibutuhkan pada titrasi (ml), N = normalitas larutan KOH dalam alkohol dan M = berat contoh metil ester (g)

Asam lemak bebas (ALB) dan bilangan asam dihitung sebagai berikut :

$$\% \text{ ALB} = \frac{28,2 \times V \times N}{w}$$

Dimana normalitas larutan NaOH dinyatakan dengan N, volume larutan NaOH dinyatakan dengan (V) yang digunakan dalam ml dan berat contoh (w). Konversi minyak nyamplung dapat dihitung sebagai berikut : (Kiakalaieh *et al.* 2013).

$$\text{Konversi} = \frac{\text{ALB awal} - \text{ALB akhir}}{\text{ALB awal}} \times 100\%$$

$$\text{Yield} = \frac{\text{mol produk}}{\text{mol reaktan}} \times 100\%$$

Analisa Bilangan Penyabunan (SNI-01-3555-1998)

Sebanyak 4-5 gram contoh metil ester ditimbang ke dalam sebuah labu erlenmeyer 250 ml. 50 ml larutan KOH alkoholik ditambahkan kemudian erlenmeyer tersebut disambungkan dengan kondensor berpendingin dan dididihkan sampai contoh tersabunkan sempurna selama satu jam. Setelah labu dan kondensor cukup dingin, lepaskan kondensor dari labu dan bilas ujung kondensor dengan menggunakan air secukupnya, kemudian ditambahkan 1 ml larutan indikator fenolftalein ke dalam labu, dan dititrasi isi labu dengan larutan HCl 0,5 N sampai warna merah jambu hilang. Lakukan hal yang sama untuk blanko tanpa penambahan sampel. Bilangan penyabunan dapat dirumuskan sebagai berikut :

$$\text{Bilangan penyabunan} = \frac{56,1 (A - B) \times N}{M}$$

Dimana : A = volume HCl 0,5 N untuk titrasi blanko, B = volume HCl 0,5 N untuk titrasi contoh dan N = normalitas HCl

Analisa Komposisi Asam Lemak Bebas Minyak Nyamplung

Komposisi asam lemak bebas minyak nyamplung dianalisis menggunakan kromatografi gas. Persiapan *fatty acid methyl ester* (FAME) ini dilakukan menurut Salimon *et al.* (2006), yaitu 1 ml heksana dimasukkan ke dalam 0,1 ml minyak nyamplung, dan 1 ml larutan natrium metoksida (1,55 g NaOH dalam 50 ml metanol) ditambahkan ke dalam larutan minyak. Larutan diaduk dengan putaran keras menggunakan *vortex stirrer* selama 10 detik kemudian larutan dibiarkan selama 10 menit untuk memisahkan larutan. Persiapan *fatty acid methyl ester* (FAME) yang berwarna jernih dari lapisan berair yang berwarna keruh, lapisan atas dikumpulkan dengan hati-hati. *fatty acid methyl ester* (FAME) diinjeksikan ke kromatografi gas untuk dianalisis.

Analisa Kromatografi Gas (GC-FID)

Analisa kromatografi gas dilakukan untuk mengetahui kandungan dari produk hasil transesterifikasi metil ester menjadi trimetilolpropana ester. Dengan analisa ini, dapat diketahui senyawa-senyawa apa saja yang terdapat dalam produk yang

dihasilkan dan juga konsentrasi masing-masing senyawa tersebut. Sampel diambil secara berkala dalam interval waktu tertentu untuk dapat terus memonitor progres dari reaksi. Sejumlah 10 ml sampel diambil dari labu reaksi dan ditempatkan dalam botol vial sebelum dianalisis. Analisa dilakukan secara kuantitatif menggunakan kromatografi gas (GC-FID). Sekitar $0,03 \pm 0,005$ ml sampel dimasukkan kedalam 2,0 ml sampel botol dan diencerkan dengan 1,0 ml etil asetat dan 0,5 ml BSTFA (*N,O-Bis trimethylsilyl trifluoroacetamide*). Botol kemudian dipanaskan dalam penangas air selama 15 menit pada suhu 40°C . Sampel dibiarkan dingin pada suhu kamar, dan kemudian disuntikkan ke dalam sistem kromatografi gas (GC) (Yunus *et al.* 2002; Hamid *et al.* 2012). Analisis dilakukan menggunakan kromatografi gas HP 5890II dilengkapi dengan sistem inlet kapiler dan detektor ionisasi nyala. Kolom kapiler, HP INNOWAX (30 m - dengan 0,32 mm i.d. dan $0,25 \mu\text{m}$ ketebalan film). Sebuah sistem *split injection* 20 : 1 digunakan dengan gas pembawa helium pada tekanan kepala 0,6 atm. Suhu awal pada 40°C ditahan selama 0,5 menit, meningkat pada $8^{\circ}\text{C}/\text{menit}$ sampai 195°C , naik pada $1^{\circ}\text{C}/\text{menit}$ sampai 225°C ditahan selama 11 menit. Pemrograman suhu ini dimulai pada suhu 50°C dengan laju sebesar $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ untuk mencapai suhu 250°C . Suhu inlet adalah 250°C dan suhu detektor adalah 280°C . Sampel dianalisis untuk menentukan konversi metil ester menjadi senyawa *intermediate* dan produk menggunakan kromatografi gas.

Analisa Bilangan Iod (AOAC 1995)

Bilangan iod merupakan parameter suatu minyak atau lemak yang dinyatakan dalam perbandingan besarnya iod yang diserap per 100 gr sampel. Uji bilangan iod ini dilakukan untuk mengetahui jumlah ikatan rangkap yang ada dalam rantai molekul produk yang telah disintesa. Prosedur percobaannya adalah sebagai berikut : sampel minyak ditimbang sebanyak 0,1-0,5 gram didalam erlenmeyer 500 ml yang tertutup, kemudian ditambahkan 20 ml karbon tetraklorida sebagai pelarut. Sebanyak 25 mL larutan *wijs* ditambahkan dengan menggunakan pipet, Dengan cara yang sama dibuat juga untuk larutan blanko kemudian ke dua erlenmeyer disimpan ditempat gelap pada suhu 25°C selama 30 menit. Setelah 30 menit ditambahkan 20 ml larutan kalium iodida 15 % kemudian dikocok dengan hati-hati. Lalu dititrasi dengan menggunakan larutan natrium tiosulfat 0,1 N sampai warna kuning hampir hilang kemudian ditambahkan indikator pati dan dititrasi kembali dengan larutan natrium tiosulfat 0,1 N. Titik akhrit titrasi (TAT) ditandai dengan berubahnya warna sampel sampel dari ungu menjadi hijau kebiruan. Bilangan iod dihitung sebagai berikut :

$$\text{Bilangan iod} = \frac{(B - S) \times N \times 12,69}{G}$$

Dimana : B = jumlah ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ blanko, S = jumlah ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ contoh, N = normalitas $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, G = berat contoh (gram), dan 12,69 = berat atom iod/10

Analisa Persentase dari Oksigen Oksiran

Untuk menghitung persentase dari oksigen reaktif yang ada sebagai epoksi dalam epoksidasi TMP Ester, analisis persentase oksigen oksiran dihitung menggunakan cara titrasi langsung pada kelompok epoksi dengan menggunakan asam bromida (HBr). Prosentase oksigen oksiran ditentukan secara langsung

dengan menggunakan larutan asam bromid (HBr) didalam asam asetat glasial (Paquot 1979). Bilangan oksiran dapat dihitung sebagai berikut :

$$\text{Bilangan oksiran} = \frac{(V_s \times 1,6 \times V \text{ HBr } 0,1 \text{ N})}{\text{berat sampel}}$$

Dari bilangan oksiran ini, persen relatif konversi menjadi oksiran dapat dihitung sebagai berikut : (Goud *et al.* 2007).

$$\text{Relatif konversi oksiran (\%)} = \frac{OO_{exp}}{OO_{th}} \times 100$$

Dimana : OO_{exp} (g/100 g sampel) adalah nilai oksiran yang diperoleh dari percobaan dan OO_{th} merupakan nilai oksiran teoritis maksimum yang dapat diperoleh. Nilai oksiran teoritis maksimum dihitung sebagai berikut : (Petrovic *et al.* 2002).

$$OO_{th} = \left\{ \frac{\frac{IV_0}{2A_i}}{\left[100 + \left(\frac{IV_0}{2A_i} \right) A_0 \right]} \right\} \times A_0 \times 100$$

Dimana : A_i (126,9) dan A_0 (16,0) adalah masing-masing berat atom iodium dan berat atom oksigen dan IV_0 adalah bilangan iod dari sampel mula-mula.

Viskositas Kinematik (ASTM D 445)

Viskositas merupakan suatu ukuran tahanan yang diberikan oleh suatu bahan cair untuk mengalir pada suhu tertentu. Selama mesin bekerja, suhu didalam mesin semakin lama akan semakin meningkat. Kenaikan suhu menyebabkan viskositas pelumas semakin menurun. Hal ini sangat mempengaruhi gesekan antara bagian mesin yang bergerak. Untuk mengurangi gesekan antar metal yang dapat mengakibatkan keausan pada mesin diperlukan pelumas yang mempunyai indeks viskositas tinggi. Pengujian viskositas pelumas dengan mengamati waktu yang dibutuhkan untuk mengalirkan pelumas dalam kapiler pada suhu tertentu sehingga didapatkan harga viskositas kinematik dari pelumas. Peralatan yang digunakan adalah viskosimeter *tube*, *bath*, termometer, penyangga viskosimeter *tube*, dan *stopwatch*. Cara pengujian viskosimeter adalah mengatur suhu kedua *bath* pada 40°C dan 100°C, kemudian sampel pelumas dimasukkan kedalam viskosimeter *tube* dengan volume tertentu (sesuai dengan kapasitas kapiler), lalu viskosimeter *tube* yang telah diberi penyangga dimasukkan dalam *bath* selama setengah jam agar suhu sesuai dengan suhu *bath*. Sampel dialirkan melalui kapiler dari batas atas ke bawah yang telah ditentukan pada kapiler. Pengujian dilakukan 3 kali baik pada suhu 40°C maupun suhu 100°C. Waktu diamati pada saat sampel mengalir melalui kapiler (apabila waktu pengaliran kurang dari 200 detik, percobaan diulang dengan memilih kapiler yang lebih kecil). Setelah itu menghitung viskositas kinematik dengan mengalirkan waktu aliran melalui kapiler dan faktor kalibrasi dari viskosimeter *tube*. Dengan menggunakan label viskositas maka akan diperoleh indeks viskositas dari viskositas kinematik pada suhu 40°C dan 100°C

Indeks Viskositas (ASTM D2270)

Indeks viskositas (VI) merupakan bilangan empiris yang menunjukkan sifat perubahan viskositas minyak pelumas terhadap perubahan suhu. Minyak

pelumas dengan indeks viskositas (VI) lebih rendah adalah minyak pelumas dengan rentang perubahan viskositas yang lebih besar untuk perbedaan suhu yang sama. Minyak pelumas dengan indeks viskositas tinggi, pelumasannya akan berlangsung lebih baik dengan rentang perbedaan suhu yang lebih lebar. Oleh karena itu, indeks viskositas minyak pelumas dibatasi oleh nilai minimunnya.

Densitas (ASTM D4052)

Densitas adalah perbandingan berat massa (kg) per berat volume (m^3). Densitas suatu pelumas merupakan fungsi dari suhu. Kegunaan dari parameter densitas adalah : sebagai indikator kelarutan aditif pada pelumas dan pendukung adanya fraksi-fraksi kontaminan pada pelumas. Cara kerja : sampel diambil dengan menggunakan *syringe* dengan ukuran volum 2 mL, lalu diinjeksikan dalam alat *digital density meter* kemudian tekan tombol *start* pada alat ditunggu sampai kondisi pengujain *valid* kemudian cacat hasil yang tertera pada layar alat.

Titik Tuang (ASTM D97)

Titik tuang atau *pour point* adalah suhu terendah dimana pelumas masih dapat mengalir pada kondisi tertentu. Peralatan yang digunakan untuk analisa titik tuang adalah alat uji *pour point*, tabung (dilengkapi dengan tutup karet), termometer dan *stopwatch*. Cara pengujian titik tuang adalah sampel pelumas dituang kedalam tabung uji hingga maniskus atas, kemudian tabung uji ditutup dengan karet penutup yang dilengkapi dengan termometer. Tabung uji dimasukkan kedalam jaket pendingin alat uji *pour point*. Penempatan tabung uji sampel pada alat uji *pour point* dimulai dari suhu 0 °C, -17 °C, -34 °C, -54 °C. Amati perubahan yang terjadi. Pemeriksaan *pour point* didapat pada suhu tertinggi dimana pelumas sudah tidak dapat dituang. Artinya jika pada sampel cairan tidak bergerak atau dituang dalam 5 detik maka pada kondisi tersebut merupakan titik tuang (*pour point*). Pengamatan titik tuang ditentukan dengan menambahkan 3°C pada suhu *pour point* pengamatan. ($T = T_0 + 3^\circ\text{C}$).

Titik Nyala (ASTM D92)

Titik nyala atau *flash point* adalah suhu dimana timbul sejumlah uap yang apabila bercampur dengan udara akan membentuk suatu campuran yang mudah menyala. Titik nyala dapat diukur dengan jalan melewati nyala api pada pelumas yang dipanaskan secara teratur. Titik nyala merupakan sifat pelumas yang digunakan untuk prosedur penyimpanan agar aman dari bahaya kebakaran. Semakin tinggi titik nyala suatu pelumas berarti semakin aman dalam penggunaan dan penyimpanan. Peralatan yang digunakan adalah *cleveland open cup*, terdiri dari cawan, pelat pemanas, aplikator api penguji, pemanas dan penyangga tempat termometer, tabung gas, dan korek Api. Cara pengujian titik nyala adalah sampel pelumas dimasukkan ke dalam cawan hingga tanda batas bagian atas, selanjutnya peralatan pengukur suhu dalam posisi vertikal dengan dasar termometer pada jarak $\pm 6,4$ mm dipasang diatas dasar bagian dalam cawan uji dan alat terletak pada titik tengah antara pusat dan tepi cawan uji dalam satu diameter tegak lurus terhadap lingkaran lintasan api penguji dan pada sisi yang berlawanan dengan posisi aplikator api penguji. Sampel dipanaskan perlahan dengan selang waktu tertentu dilewatkan api penguji melintas diatas cawan. Amati perubahan yang

terjadi. Jika mulai muncul asap, amati dengan seksama. Pada saat api dilewatkan dan muncul api yang pertama, maka itulah titik nyala sampel.

Total Acid Number (ASTM D 664)

Total Acid Number (TAN) menunjukkan kadar asam dalam pelumas (satuan mg KOH/g sampel). Parameter *Total Acid Number* (TAN) ini berfungsi untuk menunjukkan sisa umur hidup pelumas terutama untuk pelumas industri. Prosedur percobaannya adalah sebagai berikut : sampel yang akan diuji ditimbang ke dalam gelas titrasi sesuai dengan bobot dan kisaran angka asam yang ada di tabel 2, kemudian tambahkan pelarut ke dalam gelas titrasi. Selanjutnya pasang buret dan elektroda pada *sample charger* dan gelas titrasi percontoh diletakkan pada *sample charger*. Persiapan peralatan dan pengujian sampel : alat Mettler Toledo DL 77 dihidupkan dengan menekan tombol *ON* pada bagian belakang alat, kemudian komputer dihidupkan lalu klik pada layar komputer simbol *LAB-X*. selanjutnya klik *Configuration* pada bagian kanan bawah komputer kemudian klik kanan gambar simbol titrator. Setelah itu, klik simbol *analysis* lalu klik kanan pada gambar titrator dan pilih *methods DL 77*. Dalam bagian *analysis*, klik kanan gambar titrator lalu pilih *oven view* kemudian pilih metoda yang akan dipakai untuk analisa lalu klik *save* kemudian klik kanan *sample series* (isi nama sampel dan bobot sampel) kemudian *save*. Selanjutnya klik simbol *sample* kemudian *run* lalu ceklis tanda *confirm* maka titrasi akan dimulai sampai menemukan titik akhir titrasinya.

Warna (ASTM D1500)

Standar penentuan warna pelumas dari putih air sampai hitam pekat. Parameter warna dapat ditentukan dengan menggunakan alat *Lovibond* dengan ketentuan sebagai berikut :

0-8 (0, 0.5, 1, 1.5, ..., 8.0)

Semakin tinggi angkanya semakin tua warnanya

L = less (kurang), jika warnanya diantara 2 angka

L 2.0 = warna antara 1.5 dan 2.0

Stabilitas Oksidasi (ASTM D2272)

Uji stabilitas oksidasi menggunakan Rbot sesuai ASTM D 2272. Prosedur percobaannya adalah sebagai berikut :

1. Nyalakan *bath* dan atur suhu *bath* 150 ° C
2. Timbang sampel sebanyak 50 g
3. Timbang katalis tembaga seberat 55 g
4. Masukkan katalis tembaga dan sampel dalam gelas khusus, masukkan *aquadest* 5 mL
5. Isi gelas kedalam reaktor tertutup kemudian masukkan gas oksigen dengan tekanan 90 psi dan diputar aksial suhu *bath* konstan pada 150°C. Tekanan Bom tercatat dengan waktu, dan waktu Rbot adalah waktu dimana tekanan maksimum bom telah dijatuhkan pada 175,1 kPa (25,4 psi). Waktu Rbot biasanya bertepatan dengan *inductiontype* periode. Penurunan tekanan yang cepat adalah karena konsumsi jumlah oksigen yang tinggi sebagai akibat dari penipisan antioksidan dan sesuai dengan waktu ketika tingkat oksidasi pelumas dibom di maksimum. Catat *end time*-nya

FTIR

Uji FTIR dilakukan untuk mengetahui gugus-gugus yang terbentuk setelah dilakukan sintesa produk. Uji ini dilakukan untuk mengetahui perubahan gugus yang terjadi dengan modifikasi yang telah dilakukan. *Peak* yang terbentuk menunjukkan gugus yang ada pada struktur molekul dari produk tersebut. Epoksi trimetilolpropana ester teridentifikasi *peak-peak* sebagai berikut :

<i>Wave Number</i>	<i>Functional Group</i>
3473.62	<i>Bonded OH in Carboxylic Acid, Bonded NH atau NH₂, NH₄⁺</i>
2925.79	<i>Aromatic C-H, Bonded OH in Carboxylic acid</i>
2854.54	<i>Aromatic C-H, Bonded OH in Carboxylic acid</i>
1743.28	<i>-COO, Benzene ring, Amino Acid, Sec atau Tiert Amide, P-Amide, Nitrite, C=C Tri substrat, C+C mono atau Di Substrat</i>
1634.43	<i>C=C mono atau Di Substrat, sec or tiert Amide, Amino Acid, P-Amine,</i>
1456.25	<i>-CH₂, CO⁼,</i>
1361.03	<i>CO=, Sulphone or Sulphonamide, -NO₂, NO₃⁻, NH₄⁺, -C-CH₃</i>
1170.68	<i>Ester, Aliphatic Ether, Phenol, Sulphonic Acid. Sulphone atau Sulphone amide</i>
883.46	<i>Epoxide, -NO₂, CO₃⁼, CH₂=CR₂</i>
723.28	<i>Epoxide, 123 subst. Benzene, C-CL, 1:3 subst Benzene</i>

Cara kerja sebagai berikut :

1. Nyalakan alat FTIR selama beberapa waktu untuk memanaskan alat tersebut.
2. Bersihkan sel dengan menggunakan *acetone* untuk menghilangkan kotoran yang tersisa.
3. Siapkan sel dan kemudian buat lapisan tipis di permukaan sel dengan mengoleskan produk secara merata di permukaan sel tersebut.
4. Letakkan sampel dalam sampel *slide* dan tutup.
5. Pilih tombol scan yang tertera pada layar monitor komputer untuk melakukan pengujian
6. Setelah pengujian dilakukan, hasil pengujian akan ditampilkan. Simpan hasil pengujian tersebut dan ulangi percobaan untuk sampel berikutnya

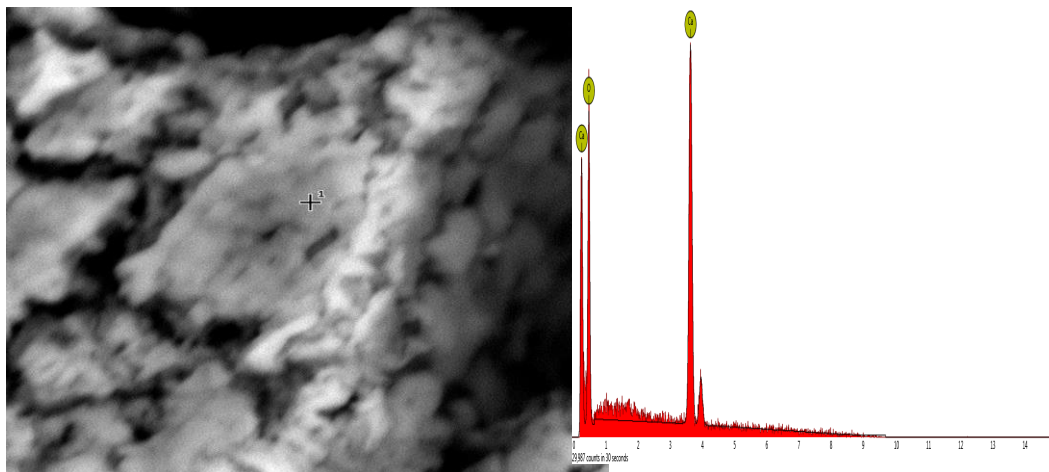
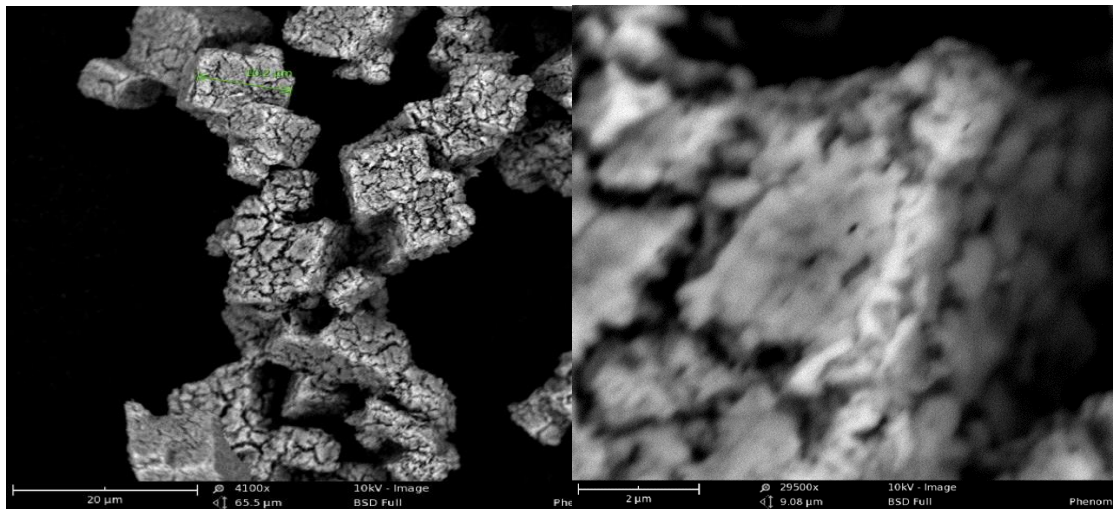
Uji Stabilitas Oksidasi Menggunakan Perubahan Viskositas

Pengukuran perubahan viskositas dilakukan pada saat viskositas pelumas sebelum oksidasi dan viskositas pelumas setelah oksidasi setelah dilakukan pemanasan.

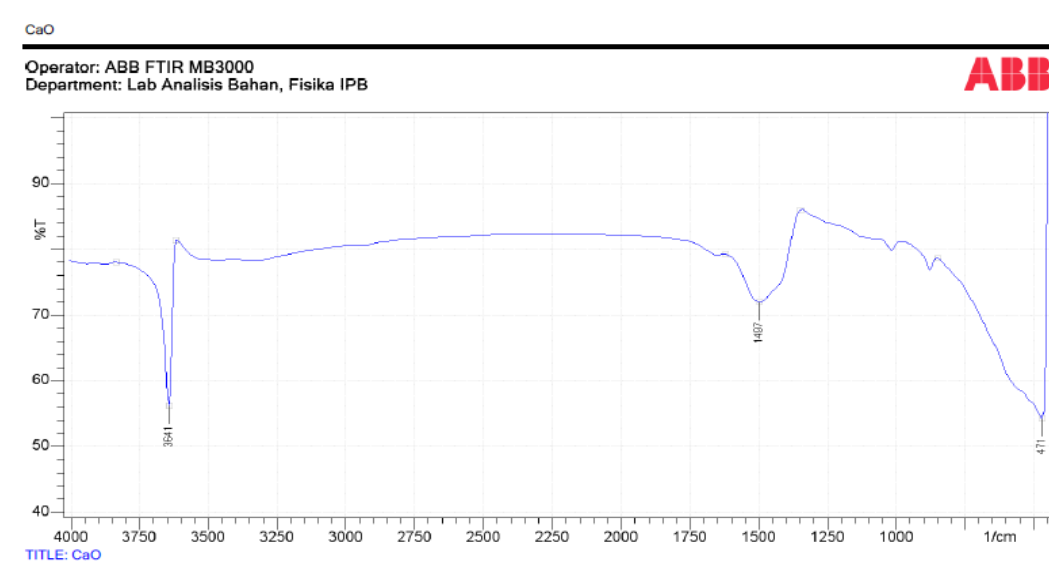
$$\% \text{ Perubahan viskositas} = \frac{\text{Viskositas setelah oksidasi} - \text{Viskositas sebelum oksidasi}}{\text{Viskositas sebelum oksidasi}} \times 100$$

Lampiran 3 Hasil analisis kalsium oksida

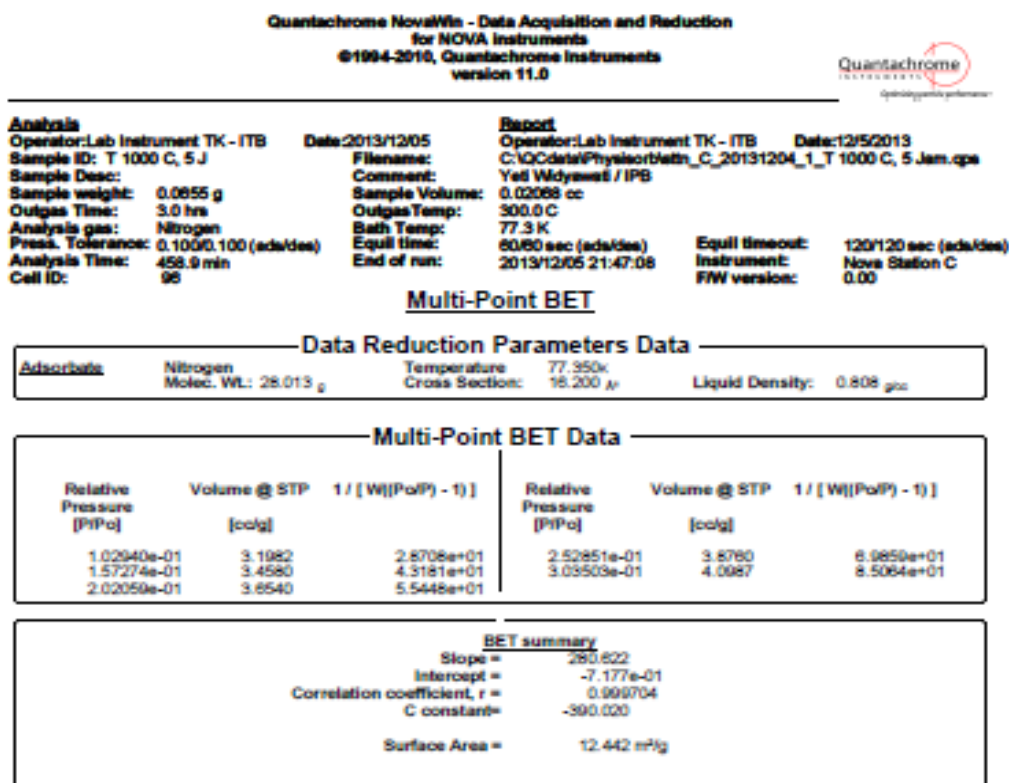
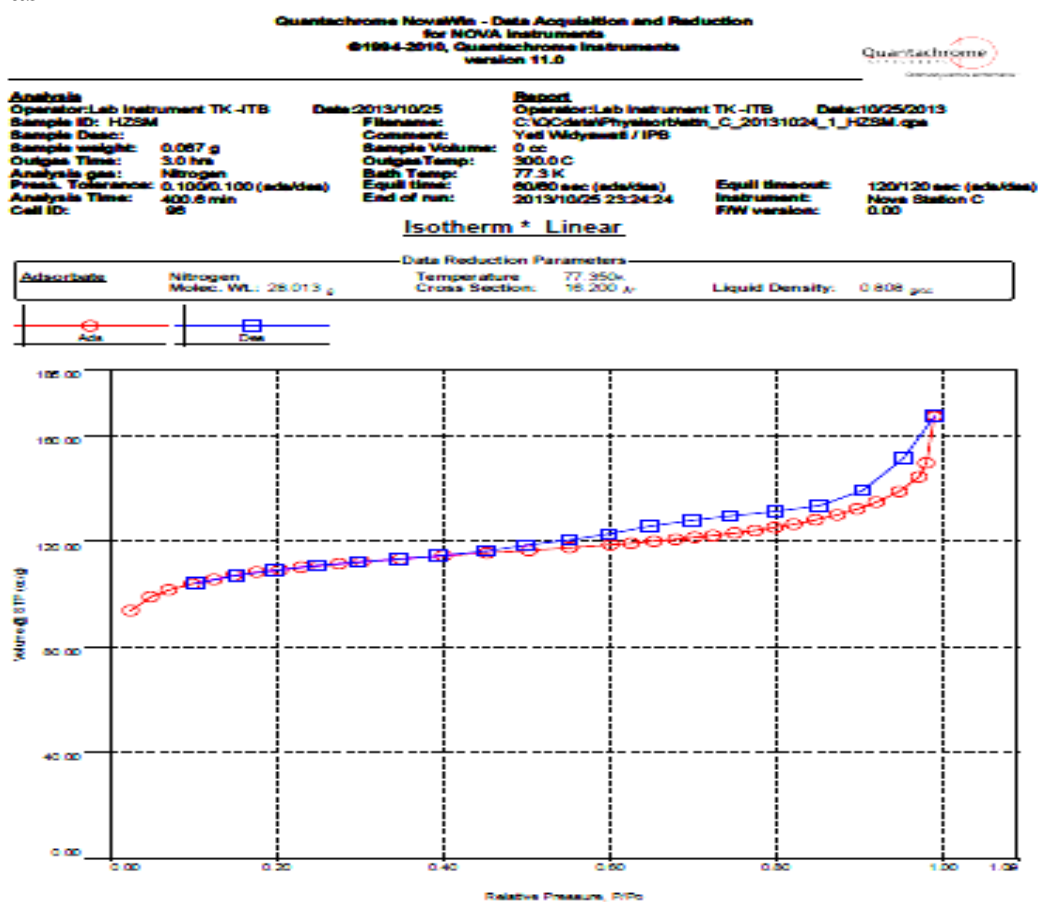
Hasil SEM-EDS



Hasil FTIR



Hasil BET



Lampiran 4 Hasil GC minyak nyamplung

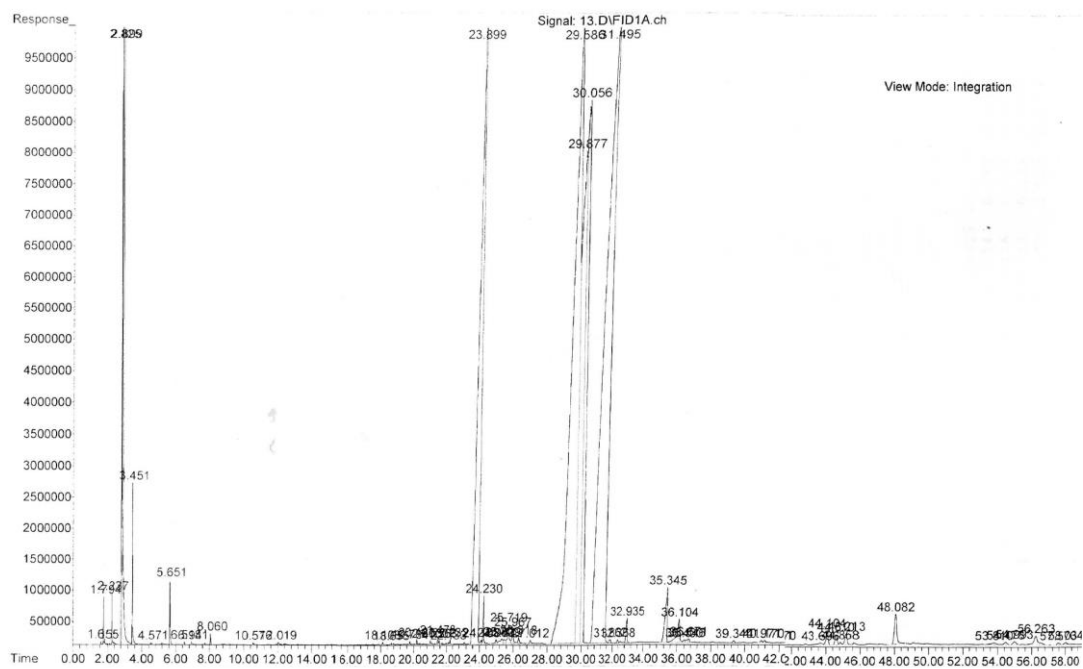
Kondisi Alat GC

Instrument : Agilent Technologies Gas Chromatograph 7890B with Auto Sampler and Flame Ion Detector and Mass Hunter data system

Column : HP Innowax . Capillary Column
Length (m) 30 X 0.250 (mm) I.D X 0.25 (µm) Film Thickness

Suhu injektor : 250 °C
Suhu detektor : 250 °C
Gas pembawa : He
Flow Column : 1.5 ml/menit
Injection volume : 1 µL

File : D:\MassHunter\FID\1\data\140317-a\13.D
Operator : RGT
Acquired : 17 Mar 2014 23:37 using AcqMethod Petrolab.M
Instrument : MSD CHEM
Sample Name : 704 nyamplung
Misc Info :
Vial Number: 13



Jenis asam lemak	Nilai (%)
Asam miristat (C14)	0,09
Asam palmitat (C 16)	15,89
Asam stearat (C 18)	12,3
Asam oleat (C 18:1)	48,49
Asam linoleat (C 18:2)	21,30
Asam linolenat (C 18:3)	0,27
Asam arachidat (C 20)	0,94
Asam erukat (C 20:1)	0,72

Lampiran 5 Contoh perhitungan

Menghitung kadar ALB (rumus ALB dapat dilihat pada Lampiran 1)

Normalitas NaOH = 0,1 N

BM FFA = 282 gr/mol

Berat sampel = 5,1058 gram

$$\% \text{ ALB} = \frac{282 \times 4,65 \times 0,1}{10 \times 5,1058} = 2,56$$

Menghitung *yield* metil ester (rumus dapat dilihat pada Lampiran 1)

Minyak nyamplung hasil esterifikasi	500
BM Minyak	885,46
Berat Jenis Minyak	0,943
BM Gliserol	92,09
Berat Jenis Gliserol	1,24
Kadar ALB mula-mula	2,56%
Kadar ME mula-mula	23,5%
Kadar TG sebagai triolein	74,5%

Data -data dan perhitungan *yield* metil ester

Suhu	Minyak	Metil ester	Gliserol sisa
40	351,27	82,55	52,00
50	351,27	136,90	64,16
60	351,27	151,43	40,77
70	351,27	149,12	56,23

Massa minyak mula-mula = $500 \times 885,46 \times 74,5 \% = 351,27$ gram

Gliserol sisa = 52 gram

Metil ester = 82,55 gram

Yield ME = $82,55/351,27 \times 100 \%$

= 23,5 %

Lampiran 6 Rancangan percobaan optimasi proses *in-situ* epoksidasi

No.	X_1	X_2	X_3	X_4	Y
1.	-1	-1	-1	-1	
2.	+1	-1	-1	-1	
3.	-1	+1	-1	-1	
4.	+1	+1	-1	-1	
5.	-1	-1	+1	-1	
6.	+1	-1	+1	-1	
7.	-1	+1	+1	-1	
8.	+1	+1	+1	+1	
9.	-1	-1	-1	+1	
10.	+1	-1	-1	+1	
11.	-1	+1	-1	+1	
12.	+1	+1	-1	+1	
13.	-1	-1	+1	+1	
14.	+1	-1	+1	+1	
15.	-1	+1	+1	+1	
16.	+1	+1	+1	+1	
17.	0	0	0	0	
18.	0	0	0	0	
19.	0	0	0	0	
20.	-2	0	0	0	
21.	+2	0	0	0	
22.	0	-2	0	0	
23.	0	+2	0	0	
24.	0	0	-2	0	
25.	0	0	+2	0	
26.	0	0	0	-2	
27.	0	0	0	+2	
28.	0	0	0	0	
29.	0	0	0	0	
30.	0	0	0	0	

Lampiran 7 Data ordo satu optimasi proses transesterifikasi metil ester terhadap *yield*

No	Suhu reaksi (°C)	Waktu reaksi (menit)	Rasio molar (mol/mol)	Katalis CaO (% b/b)	Yield (%)
1.	120	240	3,8	2	69.92
2.	140	240	3,8	2	67.29
3.	120	360	3,8	2	62.95
4.	140	360	3.8	2	60.06
5.	120	240	4,0	2	58.46
6.	140	240	4,0	2	70.05
7.	120	360	4,0	2	69.22
8.	140	360	4,0	4	70.33
9.	120	240	3,8	4	75.12
10.	140	240	3,8	4	62.95
11.	120	360	3,8	4	69.12
12.	140	360	3,8	4	56.69
13.	120	240	4,0	4	60.11
14.	140	240	4,0	4	62.16
15.	120	360	4,0	4	71.83
16.	140	360	4,0	4	73.62
17.	130	300	3,9	3	78.99
18.	130	300	3,9	3	79.00
19.	120	240	3,8	2	69.92

Lampiran 8 Koefisien regresi model ordo satu untuk *yield*

Term	Coefisien	SE Coefisien	T	P
<i>constant</i>	68.1973	1.538	44.339	0.000
X ₁	-0.2430	1.640	-0.148	0.886
X ₂	1.0904	1.640	0.665	0.528
X ₃	1.3373	1.640	0.815	0.442
X ₄	-0.7766	1.698	-0.457	0.661
X ₁ X ₂	-0.0981	1.640	-0.060	0.954
X ₁ X ₃	3.5224	1.640	2.147	0.069
X ₁ X ₄	-2.7289	1.698	-1.607	0.152
X ₂ X ₃	4.3974	1.640	2.681	0.032
X ₂ X ₄	-0.1039	1.698	-0.061	0.953
X ₃ X ₄	-1.2334	1.698	-0.726	0.491

Lampiran 9 Analisis varian model ordo satu untuk *yield*

<i>Source</i>	<i>DF</i>	<i>Seq SS</i>	<i>Adj SS</i>	<i>Adj MS</i>	<i>F</i>	<i>P</i>
<i>Regression</i>	10	510.920	510.920	51.092	1.32	0.368
<i>Linear</i>	4	28.032	44.838	11.210	0.29	0.876
X ₁	1	11.515	0.851	0.851	0.02	0.886
X ₂	1	3.764	17.141	17.141	0.44	0.528
X ₃	1	8.573	25.786	25.786	0.66	0.442
X ₄	1	4.180	8.116	8.116	0.21	0.661
<i>Interaction</i>	6	482.888	482.888	80.481	2.07	0.181
X ₁ X ₂	1	9.630	0.139	0.139	0.00	0.954
X ₁ X ₃	1	131.099	178.888	178.888	4.61	0.069
X ₁ X ₄	1	52.150	100.208	100.208	2.58	0.152
X ₂ X ₃	1	269.421	278.800	278.800	7.19	0.032
X ₂ X ₄	1	0.117	0.145	0.145	0.00	0.953
X ₃ X ₄	1	20.471	20.471	20.471	0.53	0.491
<i>Residual Error</i>	8	271.580	271.580	38.797		
<i>Lack of fit</i>	6	266.167	266.167	53.233	19.67	0.049
<i>Pure error</i>	2	5.414	5.414	2.707	1.32	
<i>Total</i>	18	782.500	510.920	51.092	0.29	0.368

Hasil analisis ragam (Lampiran 9) menunjukkan bahwa uji parameter regresi diperoleh $p\text{-value} = 0,368$ atau lebih besar dari derajat signifikansi $\alpha = 5\%$, hal ini berarti variabel-variabel independen x_i tidak mewakili model. Nilai koefisien determinasi (R^2) model ordo satu untuk R-sq dan R-sq adj adalah 0,6529 dan 0,1571. Karena model ordo satu yang diperoleh tidak tepat digunakan untuk menduga respon perolehan relatif konversi oksiran, dan tidak memenuhi syarat model yang baik. maka analisa dilanjutkan eksperimennya pada pendugaan model ordo dua.

Lampiran 10 Data ordo dua optimasi proses transesterifikasi terhadap *yield*

No	Suhu reaksi (°C)	Waktu reaksi (menit)	Rasio molar (mol/mol)	Katalis CaO (% b/b)	Yield (%)
1.	120	240	3,8	2	69.92
2.	140	240	3,8	2	67.29
3.	120	360	3,8	2	62.95
4.	140	360	3,8	2	60.06
5.	120	240	4,0	2	58.46
6.	140	240	4,0	2	70.05
7.	120	360	4,0	2	69.22
8.	140	360	4,0	4	70.33
9.	120	240	3,8	4	75.12
10.	140	240	3,8	4	62.95
11.	120	360	3,8	4	69.12
12.	140	360	3,8	4	56.69
13.	120	240	4,0	4	60.11
14.	140	240	4,0	4	62.16
15.	120	360	4,0	4	71.83
16.	140	360	4,0	4	73.62
17.	130	300	3,9	3	78.99
18.	130	300	3,9	3	79.00
19.	130	300	3,9	3	79.32
20.	110	300	3,9	3	71.28
21.	150	300	3,9	3	70.44
22.	130	180	3,9	3	55.11
23.	130	420	3,9	3	59.61
24.	130	300	3,7	3	57.62
25.	130	300	4,1	3	62.54
26.	130	300	3,9	1	79.81
27.	130	300	3,9	5	78.08
28.	130	300	3,9	3	79.10
29.	130	300	3,9	3	79.00
30.	130	300	3,9	3	78.80

Lampiran 11 Koefisien regresi model ordo dua untuk *yield*

<i>Term</i>	<i>Coefisien</i>	<i>SE Coefisien</i>	<i>T</i>	<i>P</i>
<i>Constant</i>	79.0347	0.2704	292.303	0.000
X_1	-0.6481	0.2779	-2.332	0.034
X_2	2.0186	0.2779	7.263	0.000
X_3	2.4200	0.2779	8.707	0.000
X_4	-0.9632	0.2820	-3.416	0.004
X_1^2	-8.2437	0.5069	-16.264	0.000
X_2^2	-21.7437	0.5069	-42.898	0.000
X_3^2	-19.0215	0.5069	-37.528	0.000
X_4^2	-0.1563	0.5069	-0.308	0.762
X_1X_2	-0.9442	0.6898	-1.369	0.191
X_1X_3	13.5378	0.6898	19.625	0.000
X_1X_4	-9.8369	0.7044	-13.965	0.000
X_2X_3	17.0378	0.6898	24.699	0.000
X_2X_4	0.6631	0.7044	0.941	0.361
X_3X_4	-3.8549	0.7044	-5.473	0.000

Lampiran 12 Analisis varian model ordo dua untuk relatif *yield*

<i>Source</i>	<i>DF</i>	<i>Seq SS</i>	<i>Adj SS</i>	<i>Adj MS</i>	<i>F</i>	<i>P</i>
<i>Regression</i>	14	1871.69	1871.69	133.692	304.78	0.000
<i>Linear</i>	4	40.77	59.75	14.939	34.06	0.000
X_1	1	9.70	2.39	2.385	5.44	0.034
X_2	1	11.68	23.14	23.140	52.75	0.000
X_3	1	19.37	33.26	33.257	75.82	0.000
X_4	1	0.02	5.12	5.120	11.67	0.004
<i>Square</i>	4	1360.36	1313.62	328.405	748.67	0.000
X_1^2	1	27.47	116.03	116.031	264.52	0.000
X_2^2	1	681.97	807.23	807.232	1840.26	0.000
X_3^2	1	650.50	617.76	617.764	1408.32	0.000
X_4^2	1	0.41	0.04	0.042	0.10	0.762
<i>Interaction</i>	6	470.56	470.56	78.426	178.79	0.000
X_1X_2	1	8.72	0.82	0.822	1.87	0.191
X_1X_3	1	134.01	168.94	168.939	385.13	0.000
X_1X_4	1	47.17	85.55	85.548	195.02	0.000
X_2X_3	1	266.42	267.59	267.585	610.02	0.000
X_2X_4	1	1.10	0.39	0.389	0.89	0.361
X_3X_4	1	13.14	13.14	13.138	29.95	0.000
<i>Residual Error</i>	15	6.58	6.58	0.439		
<i>Lack-of-Fit</i>	10	1.02	1.02	0.114	0.12	0.997
<i>Pure Error</i>	5	5.56	5.56	0.926		0.000
<i>Total</i>	29	1878.27				

Matriks ordo dua hasil optimasi pengaruh konsentrasi asam asetat, konsentrasi hidrogen peroksida, suhu, dan waktu reaksi terhadap bilangan oksiran dapat dilihat pada Lampiran 10. Signifikansi model ordo dua, dapat dilihat *p-value* dari regresi pada Lampiran 12. Nilai *p-value* = 0,000 lebih kecil dari derajat signifikansi $\alpha = 5\%$, hal ini berarti variabel-variabel independen x_i memberikan sumbangan yang berarti dalam model. Prosedur uji lain yang juga dilakukan adalah:

Uji kesesuaian model regresi (*Lack of Fit*)

Hipotesisnya:

H0: Model regresi cocok (tidak ada *lack of fit*)

H1: Model regresi tidak cocok (ada *lack of fit*).

Dari uji *Lack of Fit* terhadap model diperoleh *p-value* = 0,997 atau > derajat signifikansi $\alpha = 5\%$ sehingga tidak ada alasan untuk menolak H0. Artinya model regresi cocok.

Uji parameter regresi secara serentak

Uji parameter secara serentak (simultan) ini dilakukan untuk mengetahui apakah terdapat pengaruh antara variabel respon (*yield*) dengan faktor yang dipilih secara keseluruhan/serentak.

Hipotesisnya:

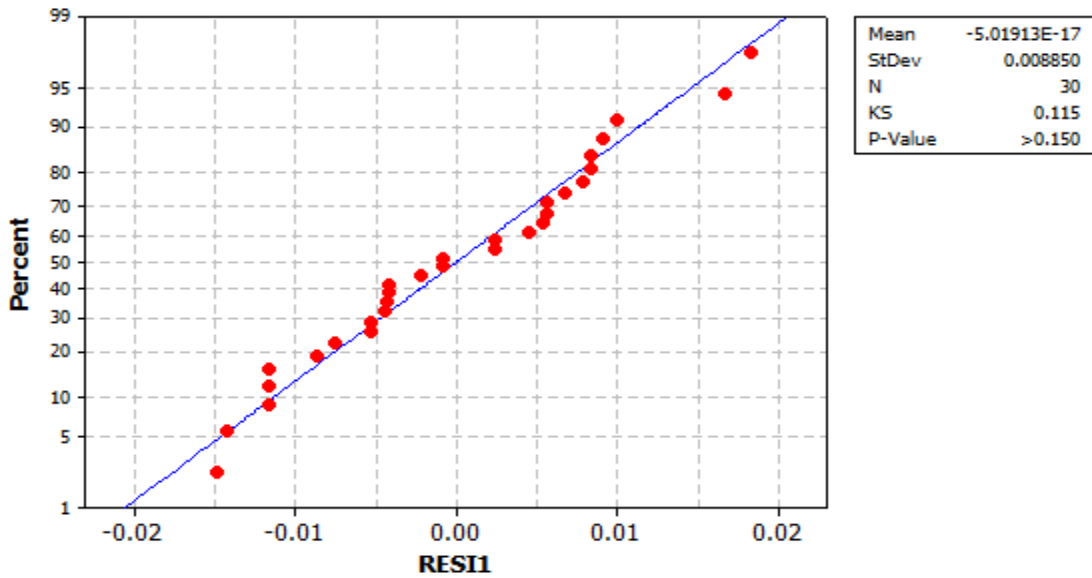
H0: $\beta_i = 0, i = 1, 2, 3, \dots, k$

H1: paling tidak ada satu β_i yang tidak sama dengan nol.

Dari Lampiran 12 terlihat bahwa F-hitung = 304,78, sedangkan F-tabel = $F(14;29;0.05) = 2,06$. Karena F-hitung > F-tabel maka diambil keputusan untuk menolak H0. Artinya variabel-variabel independen x_i memberikan sumbangan yang berarti terhadap model. Pada Lampiran 12 juga diketahui bahwa *p-value* untuk model kuadrat (*square*) adalah $0,000 < \alpha = 5\%$, maka model yang tepat adalah model kuadrat. Nilai koefisien determinasi (R^2) untuk model ordo dua yaitu sebesar R-sq dan R-sq adj 0,9715 dan 0,9449. Model ordo dua untuk TAN yang diperoleh adalah sebagai berikut:

$$Y_{\text{yield}} = 79,035 - 0,648X_1 + 2,019X_2 + 2,420X_3 - 0,963X_4 - 8,244X_1^2 - 21,744X_2^2 - 19,022 X_3^2 - 0,156X_4^2 - 0,944X_1 X_2 + 13,538X_1 X_3 - 9,837X_1 X_4 + 17,038X_2X_3 - 0,663X_2 X_4 - 3,855X_3X_4$$

Pengujian asumsi kenormalan residual dilakukan dengan uji *Kolmogorov Smirnov*. Hasil pengujian dengan derajat signifikansi $\alpha = 5\%$ diperlihatkan pada Gambar 71.



Gambar 71 Uji kenormalan residual

Uji kenormalan residual

Hipotesisnya:

H₀: Residual berdistribusi normal

H₁: Residual tidak berdistribusi normal

Nilai statistik *Kolmogorov Smirnov* (KS-hitung) adalah 0,115, sementara nilai *Kolmogorov Smirnov* dari Tabel (KS-tabel) untuk $\alpha = 0,05$ dan jumlah pengamatan 30 adalah 0,242. Karena KS-hitung < KS-tabel maka H₀ diterima. Artinya residual dari model yang diperoleh telah berdistribusi normal. Rata-rata dan standar deviasi residual masing-masing sebesar $-5,01913 \times 10^{-17}$ dan 0,008850, rata-rata residual sangat kecil dan mendekati nol. Gambar 35 dan 36 memperlihatkan permukaan respon terhadap *yield*.

Lampiran 13 Data ordo satu optimasi proses *in-situ* epoksidasi TMP ester terhadap relatif konversi oksiran

No	CH ₃ COOH gmol	H ₂ O ₂ gmol	Suhu (°C)	Waktu (jam)	OOexp	Relatif konversi oksiran (%)
1.	0,65	1,5	80	3	2,9129	80,0299
2.	1,25	1,5	80	3	2,4938	68,5131
3.	0,65	2,5	80	3	3,4438	94,6134
4.	1,25	2,5	80	3	3,0281	83,1945
5.	0,65	1,5	100	3	2,5531	70,1444
6.	1,25	1,5	100	3	2,7906	76,6695
7.	0,65	2,5	100	3	3,0281	83,1945
8.	1,25	2,5	100	3	2,7669	76,0170
9.	0,65	1,5	80	5	3,4200	93,9609
10.	1,25	1,5	80	5	3,3844	92,9821
11.	0,65	2,5	80	5	3,2656	89,7196
12.	1,25	2,5	80	5	2,7550	75,6907
13.	0,65	1,5	100	5	3,2063	88,0883
14.	1,25	1,5	100	5	3,3844	92,9821
15.	0,65	2,5	100	5	3,1469	86,4571
16.	1,25	2,5	100	5	2,9094	79,9320
17.	0,95	2,0	90	4	3,5625	97,8759
18.	0,95	2,0	90	4	3,5625	97,8759
19.	0,95	2,0	90	4	3,5506	97,5497

Lampiran 14 Koefisien regresi model ordo satu untuk relatif konversi oksiran

<i>Term</i>	<i>Coefisien</i>	<i>SE Coefisien</i>	<i>T</i>	<i>P</i>
<i>constant</i>	85.5522	1.992	42.944	0.000
X ₁	-2.5142	2.171	-1.158	0.280
X ₂	0.3405	2.171	0.157	0.879
X ₃	-1.5762	2.171	-0.726	0.489
X ₄	4.2148	2.171	1.941	0.088
X ₁ X ₂	-2.3796	2.171	-1.096	0.305
X ₁ X ₃	2.2287	2.171	1.027	0.335
X ₁ X ₄	0.4343	2.171	0.200	0.846
X ₂ X ₃	-0.6260	2.171	-0.288	0.780
X ₂ X ₄	-4.8673	2.171	-2.242	0.055
X ₃ X ₄	0.9645	2.171	0.444	0.669

Lampiran 15 Analisis varian model ordo satu untuk relatif konversi oksiran

<i>Source</i>	<i>DF</i>	<i>Seq SS</i>	<i>Adj SS</i>	<i>Adj MS</i>	<i>F</i>	<i>P</i>
<i>Regression</i>	10	1000.27	1000.27	100.027	1.33	0.351
<i>Linear</i>	4	426.98	426.98	106.744	1.42	0.312
X ₁	1	101.14	101.14	101.138	1.34	0.280
X ₂	1	1.86	1.86	1.855	0.02	0.879
X ₃	1	39.75	39.75	39.751	0.53	0.489
X ₄	1	284.23	284.23	284.231	3.77	0.088
<i>Interaction</i>	6	573.30	573.30	95.549	1.27	0.368
X ₁ X ₂	1	90.60	90.60	90.601	1.20	0.305
X ₁ X ₃	1	79.47	79.47	79.475	1.05	0.335
X ₁ X ₄	1	3.02	3.02	3.018	0.04	0.846
X ₂ X ₃	1	6.27	6.27	6.270	0.08	0.780
X ₂ X ₄	1	379.05	379.05	379.048	5.03	0.055
X ₃ X ₄	1	14.88	14.88	14.884	0.20	0.669
<i>Residual Error</i>	8	603.26	603.26	75.407		
<i>Lack of fit</i>	6	603.19	603.19	100.531	2833.42	0.000
<i>Pure error</i>	2	0.07	0.07	0.035		
<i>Total</i>	18	1603.53				

Hasil analisis ragam (Lampiran 15) menunjukkan bahwa uji parameter regresi diperoleh $p\text{-value} = 0,351$ atau lebih besar dari derajat signifikansi $\alpha = 5\%$, hal ini berarti variabel-variabel independen x_i tidak mewakili model. Nilai koefisien determinasi (R^2) model ordo satu untuk R-sq dan R-sq adj adalah 0,66238 dan 0,1535. Karena model ordo satu yang diperoleh tidak tepat digunakan untuk menduga respon perolehan relatif konversi oksiran, dan tidak memenuhi syarat model yang baik. maka analisa dilanjutkan eksperimennya pada pendugaan model ordo dua.

Lampiran 16 Data ordo dua optimasi proses *in-situ* epoksidasi TMP ester terhadap relatif konversi oksiran

No	CH ₃ COOH gmol	H ₂ O ₂ gmol	Suhu (°C)	Waktu (jam)	OOexp	Relatif Konversi Oksiran (%)
1.	0,65	1,5	80	3	2,9129	80,0299
2.	1,25	1,5	80	3	3,0281	83,1946
3.	0,65	2,5	80	3	3,4437	94,6135
4.	1,25	2,5	80	3	3,0281	83,1946
5.	0,65	1,5	100	3	2,5531	70,1445
6.	1,25	1,5	100	3	2,7906	76,6695
7.	0,65	2,5	100	3	3,1825	87,4359
8.	1,25	2,5	100	3	3,0400	83,5208
9.	0,65	1,5	80	5	3,4200	93,9609
10.	1,25	1,5	80	5	3,3843	92,9822
11.	0,65	2,5	80	5	3,2656	89,7197
12.	1,25	2,5	80	5	2,7550	75,6908
13.	0,65	1,5	100	5	3,2062	88,0884
14.	1,25	1,5	100	5	3,3843	92,9822
15.	0,65	2,5	100	5	3,1468	86,4571
16.	1,25	2,5	100	5	2,9093	79,9321
17.	0,95	2	90	4	3,5625	97,8760
18.	0,95	2	90	4	3,5625	97,8760
19.	0,95	2	90	4	3,5506	97,5497
20.	0,35	2	90	4	3,2300	88,7409
21.	1,55	2	90	4	2,9687	81,5633
22.	0,95	1	90	4	3,3843	92,9822
23.	0,95	3	90	4	3,2656	89,7197
24.	0,95	2	70	4	2,7906	76,6695
25.	0,95	2	110	4	2,6718	73,4070
26.	0,95	2	90	2	2,96875	81,5633
27.	0,95	2	90	6	3,2656	89,7197
28.	0,95	2	90	4	3,5625	97,8760
29.	0,95	2	90	4	3,5268	96,8972
30.	0,95	2	90	4	3,5031	96,2447

Lampiran 17 Koefisien regresi model ordo dua untuk relatif konversi oksiran

<i>Term</i>	<i>Coefisien</i>	<i>SE Coefisien</i>	<i>T</i>	<i>P</i>
<i>Constant</i>	97.2395	0.3788	256.707	0.000
X ₁	-6.1465	0.4430	-13.875	0.000
X ₂	-1.8055	0.4451	-4.056	0.001
X ₃	-1.8644	0.4430	-4.209	0.001
X ₄	0.0931	0.4430	0.210	0.836
X ₁ ²	-12.1831	0.7129	-17.090	0.000
X ₂ ²	-22.2970	0.7029	-8.253	0.000
X ₃ ²	-11.6938	0.7129	-31.278	0.000
X ₄ ²	-15.4664	0.7129	-16.404	0.000
X ₁ X ₂	6.0602	1.1567	-13.371	0.000
X ₁ X ₃	-2.7487	0.9254	6.549	0.000
X ₁ X ₄	5.1283	0.9254	-2.970	0.010
X ₂ X ₃	-23.4189	1.1567	4.433	0.000
X ₂ X ₄	4.5920	1.1567	-20.245	0.000
X ₃ X ₄	-22.2970	0.9254	4.962	0.000

Lampiran 18 Analisis varian model ordo dua untuk relatif konversi oksiran

<i>Source</i>	<i>DF</i>	<i>Seq SS</i>	<i>Adj SS</i>	<i>Adj MS</i>	<i>F</i>	<i>P</i>
<i>Regression</i>	14	1884.56	1884.56	134.611	157.19	0.000
<i>Linear</i>	4	243.04	194.15	48.538	56.68	0.000
X ₁	1	55.93	164.85	164.855	192.51	0.000
X ₂	1	0.08	14.09	14.090	16.45	0.001
X ₃	1	50.11	15.17	15.168	17.71	0.001
X ₄	1	136.91	0.04	0.038	0.04	0.836
<i>Square</i>	4	1055.22	1055.22	263.805	308.05	0.000
X ₁ ²	1	101.52	250.13	250.127	292.08	0.000
X ₂ ²	1	0.19	58.33	58.329	68.11	0.000
X ₃ ²	1	723.08	837.79	837.788	978.31	0.000
X ₄ ²	1	230.44	230.44	230.436	269.09	0.000
<i>Interaction</i>	6	586.30	586.30	97.716	114.11	0.000
X ₁ X ₂	1	153.09	153.09	153.095	178.77	0.000
X ₁ X ₃	1	36.73	36.73	36.725	42.89	0.000
X ₁ X ₄	1	7.56	7.56	7.555	8.82	0.010
X ₂ X ₃	1	16.83	16.83	16.832	19.65	0.000
X ₂ X ₄	1	351.00	351.00	351.004	409.88	0.000
X ₃ X ₄	1	21.09	21.09	21.087	24.62	0.000
<i>Residual Error</i>	15	12.85	12.85	0.856		
<i>Lack-of-Fit</i>	10	10.56	10.56	1.056	2.31	0.184
<i>Pure Error</i>	5	2.29	2.29	0.458	157.19	0.000
<i>Total</i>	29	1897.40				

Matriks ordo dua hasil optimasi pengaruh konsentrasi asam asetat, konsentrasi hidrogen peroksida, suhu, dan waktu reaksi terhadap bilangan oksiran dapat dilihat pada Lampiran 32. Signifikansi model ordo dua, dapat dilihat *p-value* dari regresi pada Lampiran 32. Nilai *p-value* = 0,000 lebih kecil dari derajat signifikansi $\alpha = 5\%$, hal ini berarti variabel-variabel independen x_i memberikan sumbangan yang berarti dalam model. Prosedur uji lain yang juga dilakukan adalah:

Uji kesesuaian model regresi (*Lack of Fit*)

Hipotesisnya:

H0: Model regresi cocok (tidak ada *lack of fit*)

H1: Model regresi tidak cocok (ada *lack of fit*).

Dari uji *Lack of Fit* terhadap model diperoleh *p-value* = 0,184 atau > derajat signifikansi $\alpha = 5\%$ sehingga tidak ada alasan untuk menolak H0. Artinya model regresi cocok.

Uji parameter regresi secara serentak

Uji parameter secara serentak (simultan) ini dilakukan untuk mengetahui apakah terdapat pengaruh antara variabel respon (bilangan oksiran) dengan faktor yang dipilih secara keseluruhan/serentak.

Hipotesisnya:

H0: $\beta_i = 0, i = 1, 2, 3, \dots, k$

H1: paling tidak ada satu β_i yang tidak sama dengan nol.

Dari Lampiran 32 terlihat bahwa F-hitung = 157.19, sedangkan F-tabel = $F(14;29;0.05) = 2,06$. Karena F-hitung > F-tabel maka diambil keputusan untuk menolak H0. Artinya variabel-variabel independen x_i memberikan sumbangan yang berarti terhadap model. Pada Tabel 31 juga diketahui bahwa *p-value* untuk model kuadrat (*square*) adalah $0,000 < \alpha = 5\%$, maka model yang tepat adalah model kuadrat. Nilai koefisien determinasi (R^2) untuk model ordo dua yaitu sebesar R-sq dan R-sq adj 0,9932 dan 0,9869. Model ordo dua untuk relatif konversi oksiran yang diperoleh adalah sebagai berikut:

$$Y_{\text{Relatif konversi Oksiran}} = 97,2395 - 6,1465X_1 - 1,8055X_2 - 1,8644X_3 + 0,0931X_4 - 12,1831X_1^2 - 22,2970 X_2^2 - 11,6938 X_3^2 - 15,4664X_4^2 + 6,0602X_1X_2 - 2,7487X_1X_3 + 5,1283X_1X_4 - 23,4189X_2X_3 + 4,5920X_2X_4 - 22,2970X_3X_4$$

Uji kenormalan residual

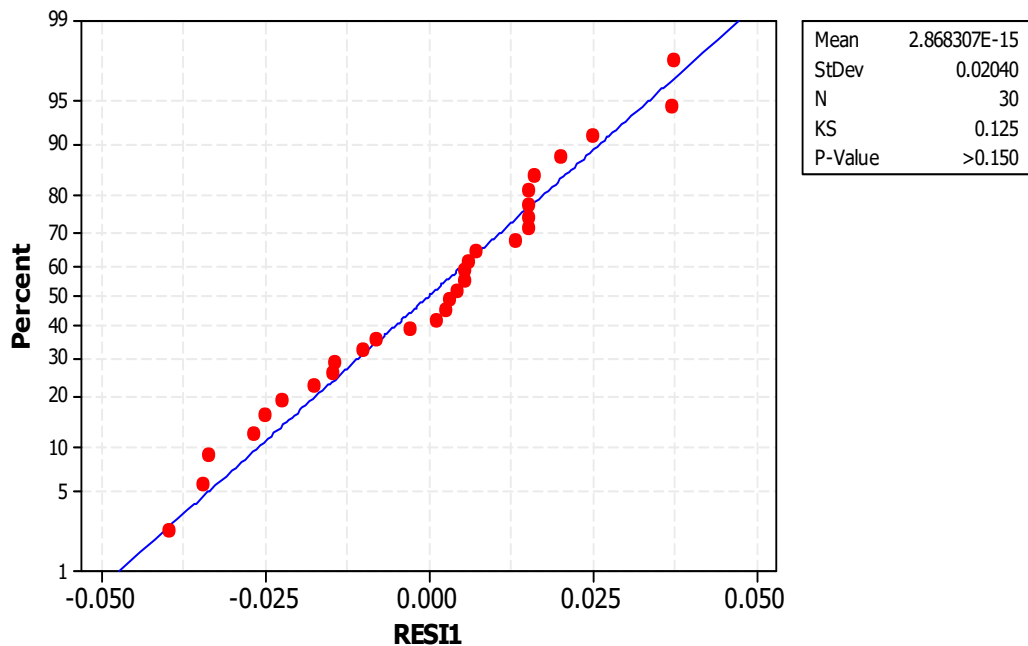
Hipotesisnya:

H0: Residual berdistribusi normal

H1: Residual tidak berdistribusi normal

Nilai statistik *Kolmogorov Smirnov* (KS-hitung) adalah 0,125, sementara nilai *Kolmogorov Smirnov* dari Tabel (KS-tabel) untuk $\alpha = 0,05$ dan jumlah pengamatan 30 adalah 0,242. Karena KS-hitung < KS-tabel maka H0 diterima. Artinya residual dari model yang diperoleh telah berdistribusi normal. Rata-rata dan standar deviasi residual masing-masing sebesar $2,868307 \times 10^{-15}$ dan 0,02040, rata-rata residual sangat kecil dan mendekati nol. Pengujian asumsi

kenormalan residual dilakukan dengan uji *Kolmogorov Smirnov*. Hasil pengujian dengan derajat signifikansi $\alpha = 5\%$ diperlihatkan pada Gambar 72.



Gambar 72 Uji kenormalan residual

Lampiran 19 Perhitungan data kinetika TMP ester

Reaksi : $3 \text{ ME} + \text{TMP} \leftrightarrow \text{TE} + 3 \text{ Metanol}$

Digunakan eksep 20% ME, maka aktual ME = $1,2 \times 3 = 3,6 \text{ mol}$

Apabila digunakan ME 200 gram, maka mol ME = $200/297 = 0,6734 \text{ mol}$

Secara stoikiometri mol ME = $1/1,2 \times 0,6734 = 0,5612 \text{ mol}$

Maka TMP sebagai reaktan = $1/3 \times 0,5612 = 0,1871 \text{ mol}$

$$= 0,1871 \times 134,17$$

$$= 25,6987 \text{ gram}$$

Experimen 4

TMP : ME = 1: 3,9

Massa ME = $3,9/3,8 \times 316,6666 = 324,9999 \text{ gram}$

Massa TMP = 37,6459 gram

Katalis 3% = 10, 8794 gram

Membuat larutan standar

ME mula-mula = 0,6734 mol

TE = $1/3 (\text{ME mula-mula} - \text{ME sisa})$

ME bereaksi = $0,7 \times 0,6734 = 0,4732 \text{ mol}$

ME sisa = $0,6734 - 0,4732 \text{ mol}$

$$= 0,2028 \text{ mol} \times 296 \text{ g/mol}$$

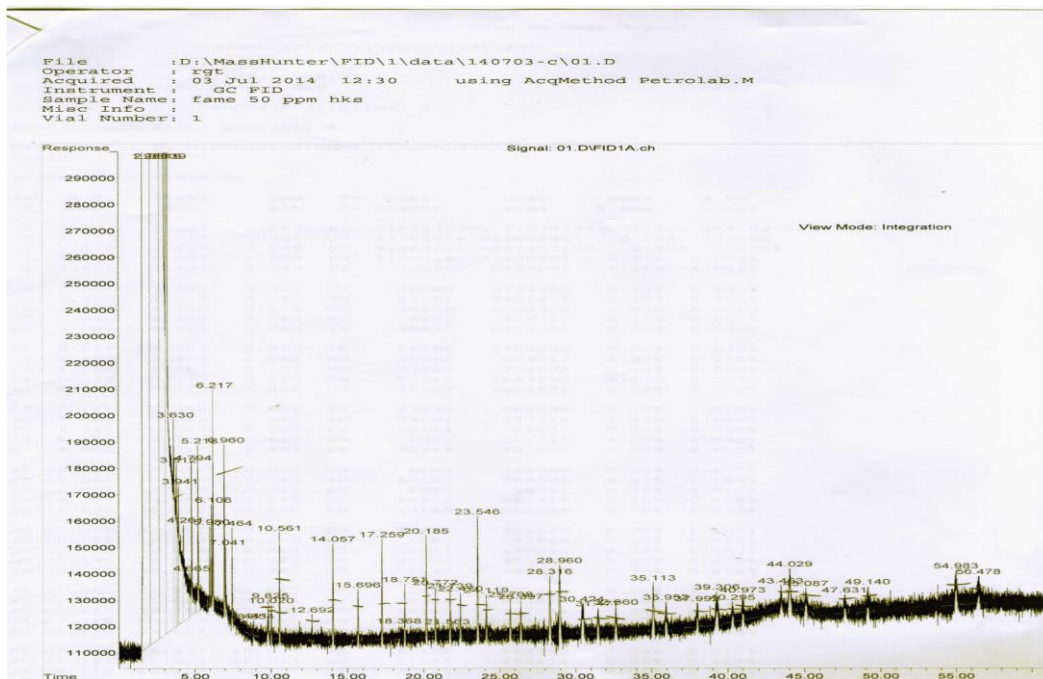
$$= 60,03 \text{ gram (ini yang akan terdeteksi di GC)}$$

Konsentrasi larutan reaksi (V = 250 ml)

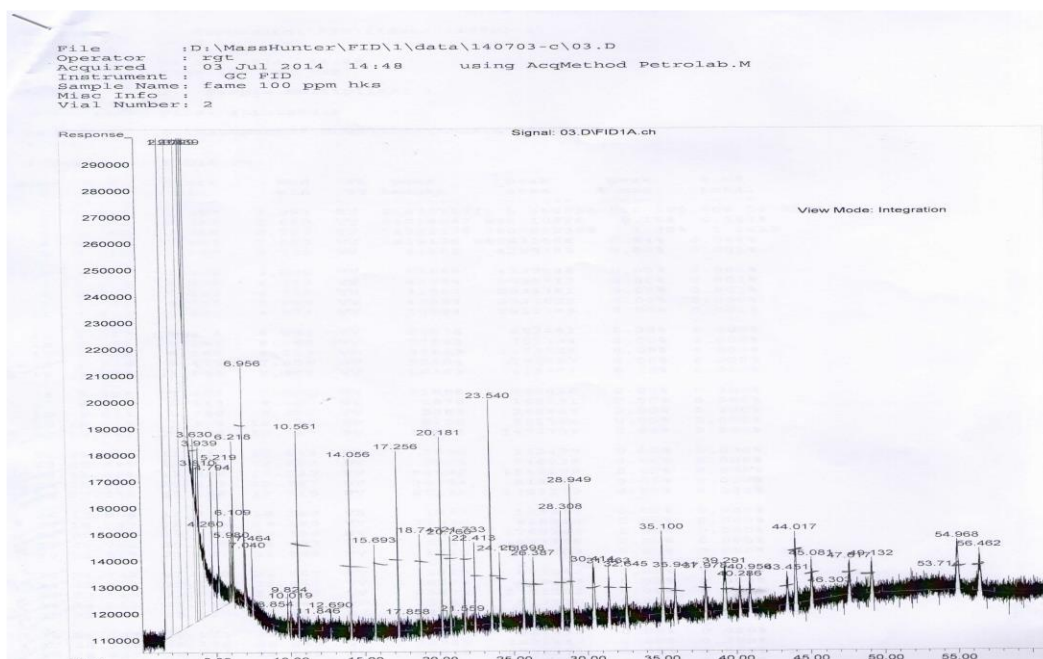
$$\begin{aligned} \text{Konsentrasi} &= (60,03 \times 1000 \text{ ml}) / 250 \text{ ml} \\ &= 240,12 \text{ mg/ml} \times 1000 \text{ ml/l} \\ &= 240,12 \times 10^3 \text{ ppm} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Dalam 250 ml terdapat } 240,12 \times 10^3 \text{ ppm} \\ \text{konsentrasi maksimal yang akan terbaca} &= 240,12 \times 10^3 \text{ ppm} / 1 \times 10^3 \text{ ppm} \\ &= 240,12 \text{ ppm} \end{aligned}$$

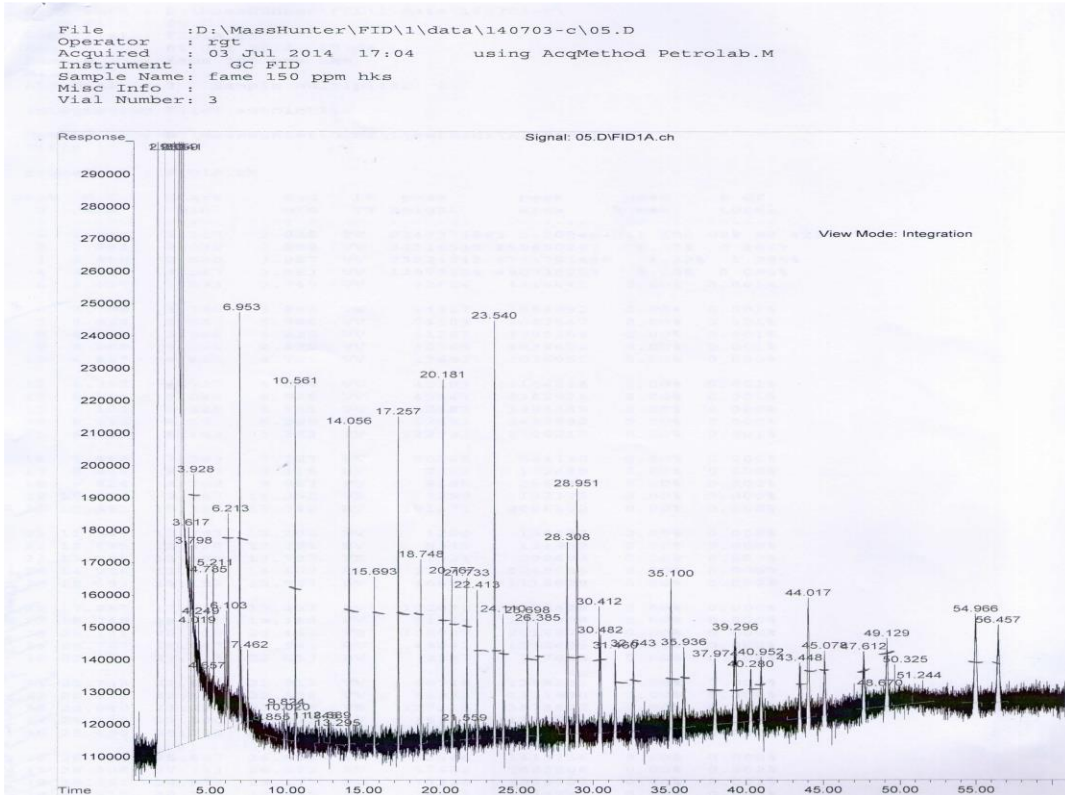
Akan dibuat konsentrasi standar ME : 50, 100, 150, 200, 250, dan 300 ppm



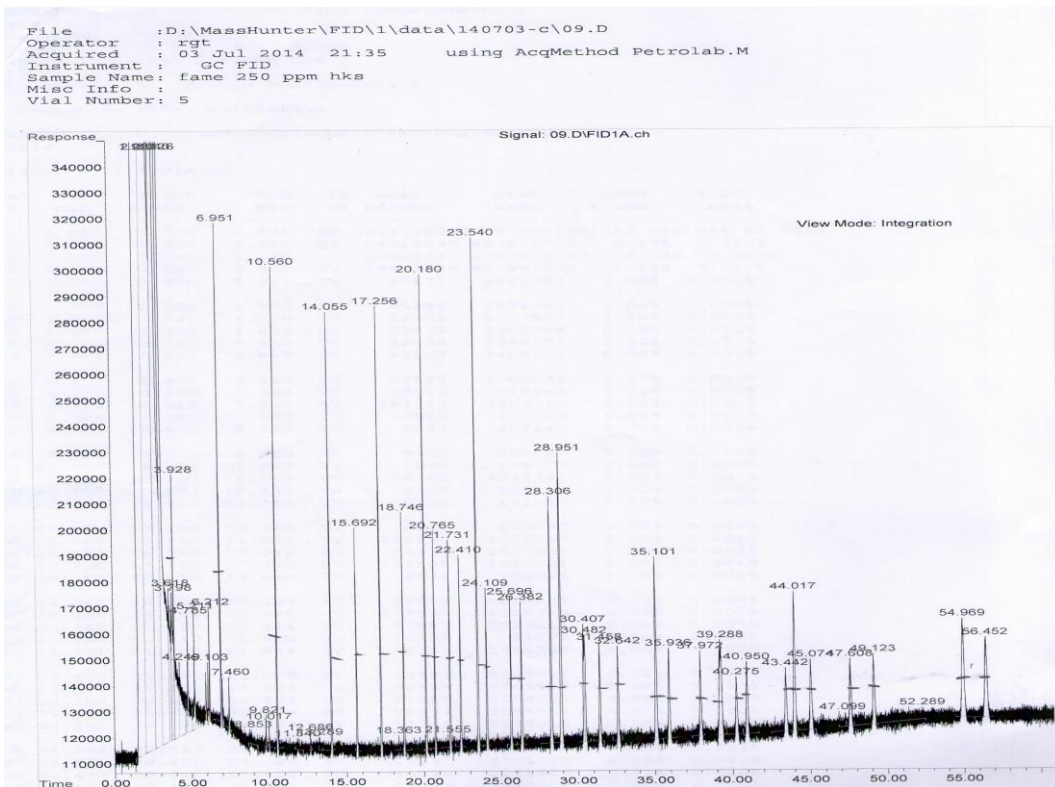
Gambar 73 Kromatogram ME 50 ppm



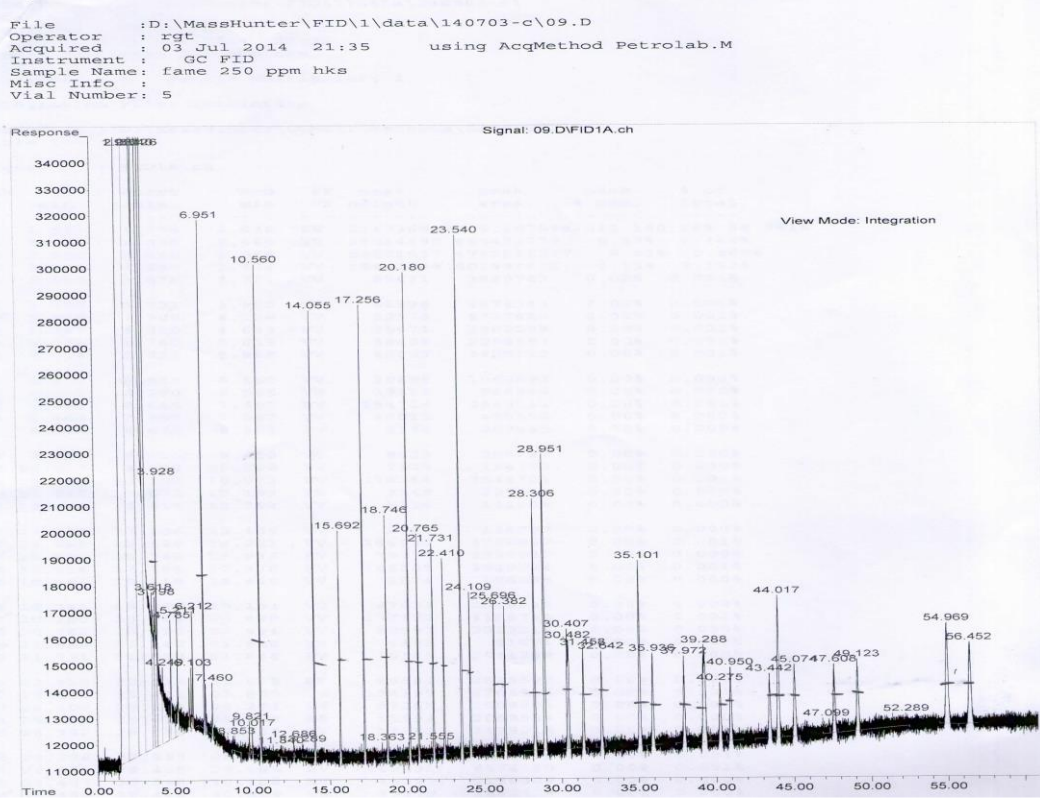
Gambar 74 Kromatogram ME 100 ppm



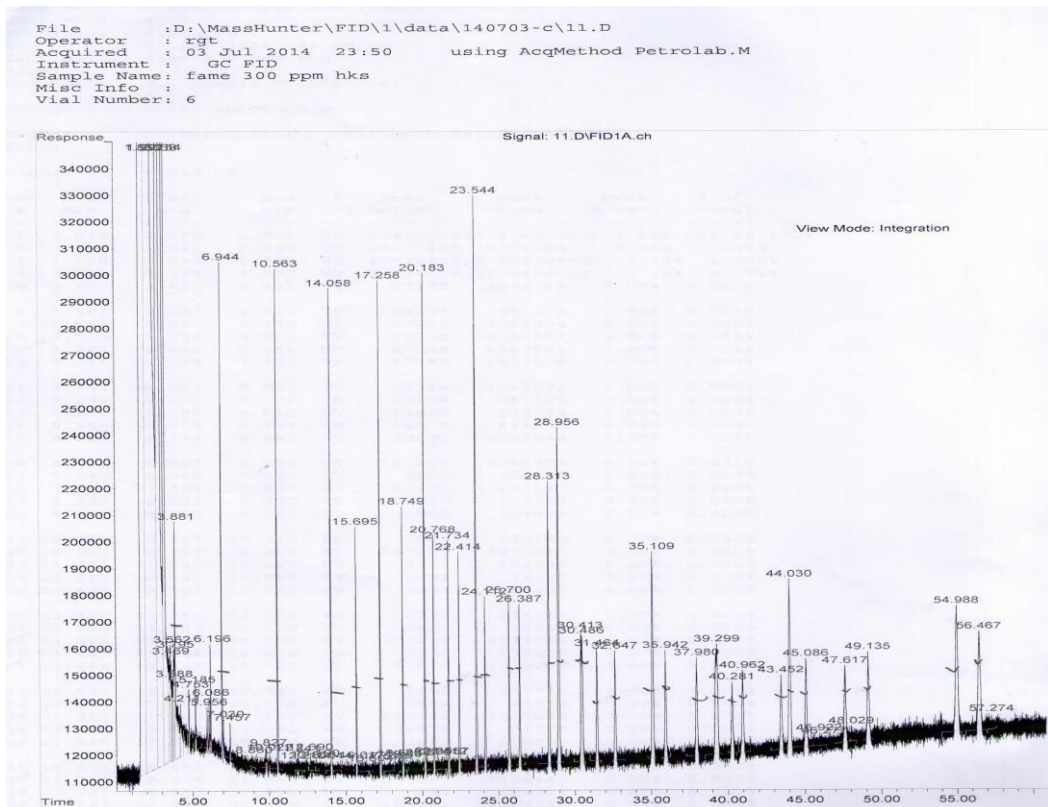
Gambar 75 Kromatogram ME 150 ppm



Gambar 76 Kromatogram ME 200 ppm



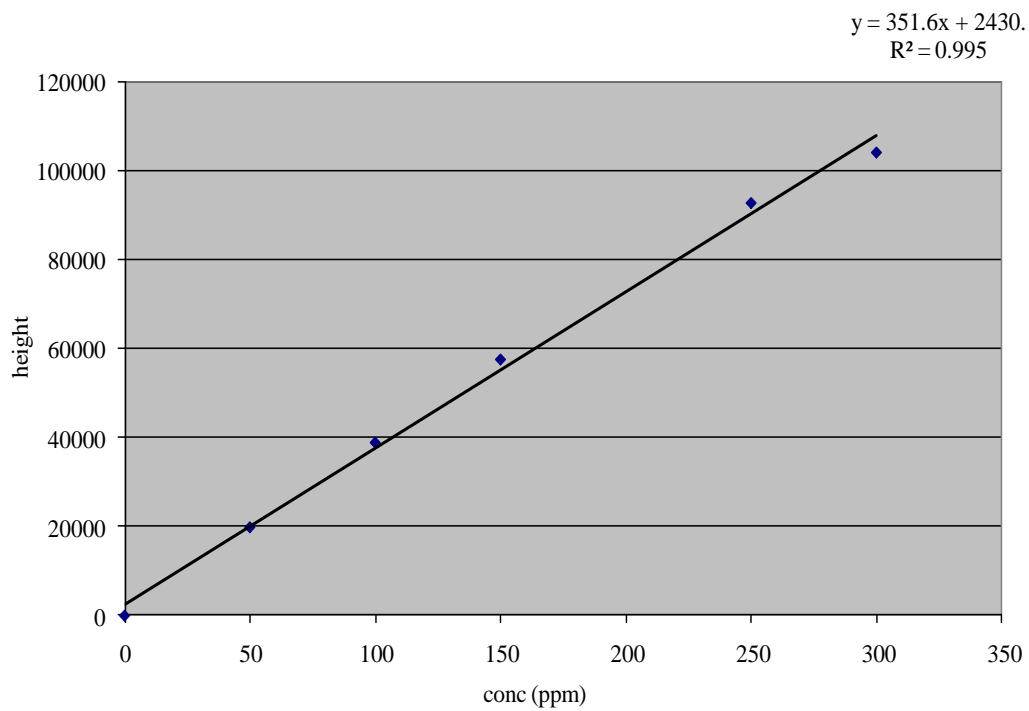
Gambar 77 Kromatogram ME 250 ppm



Gambar 78 Kromatogram ME 300 ppm

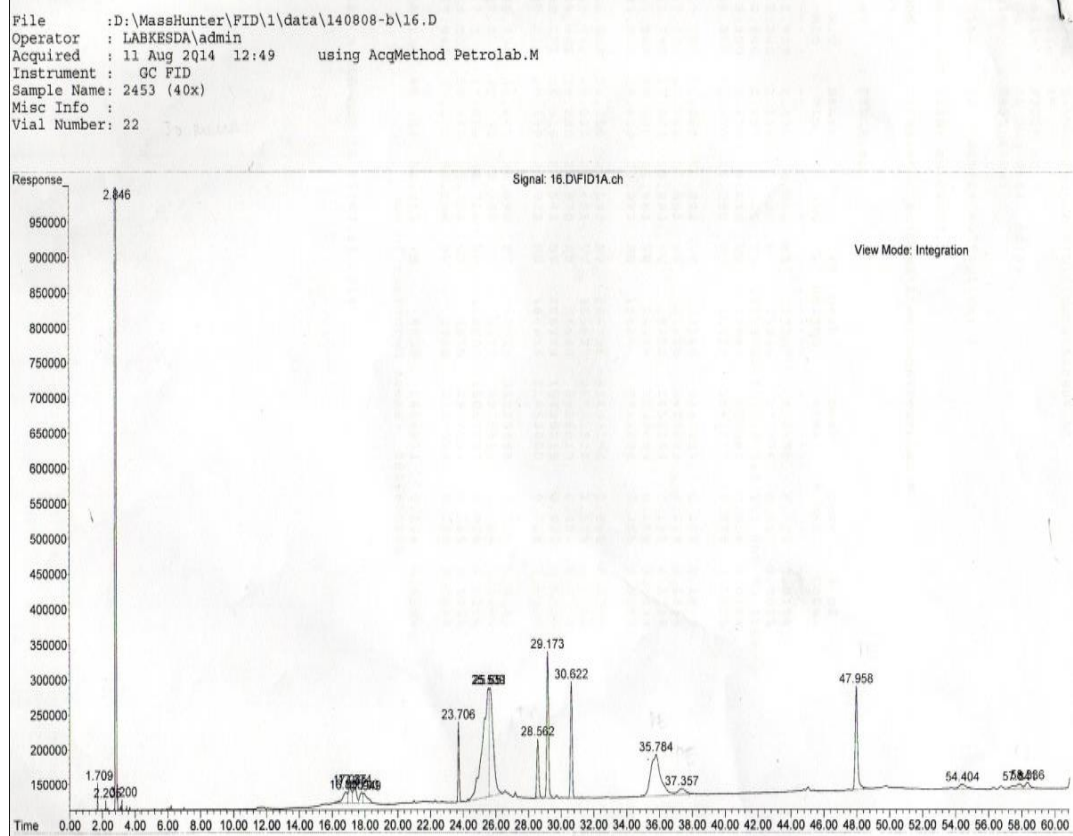
Calibration Curve Of Metil Oleic

No	Concentration (ppm)	Height Oleic Acid	Measure Conc	% Diff
1	0	0	0	0
2	50	19883	49.63510708	0.72978584
3	100	38935	103.8201416	3.82014163
4	150	57628	156.9841586	4.65610572
5	250	92826	257.0893888	2.83575552
6	300	104185	289.3950684	3.5349772

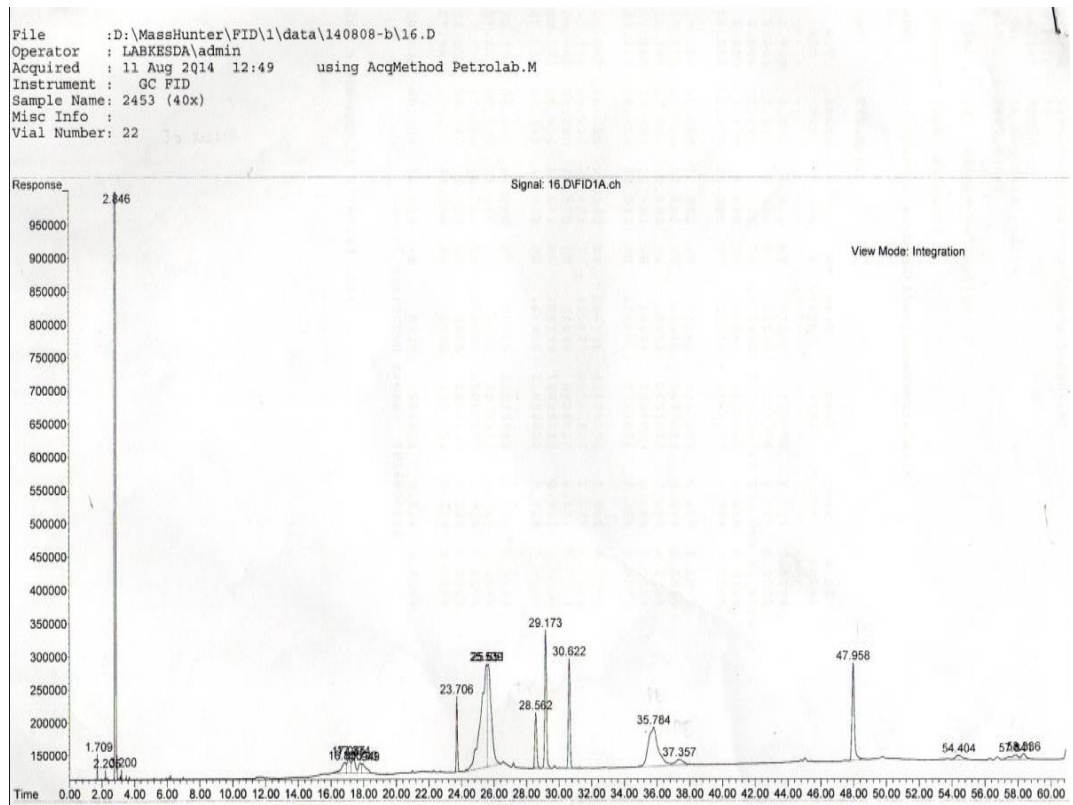


Gambar 79 Kurva Kalibrasi Metil oleat

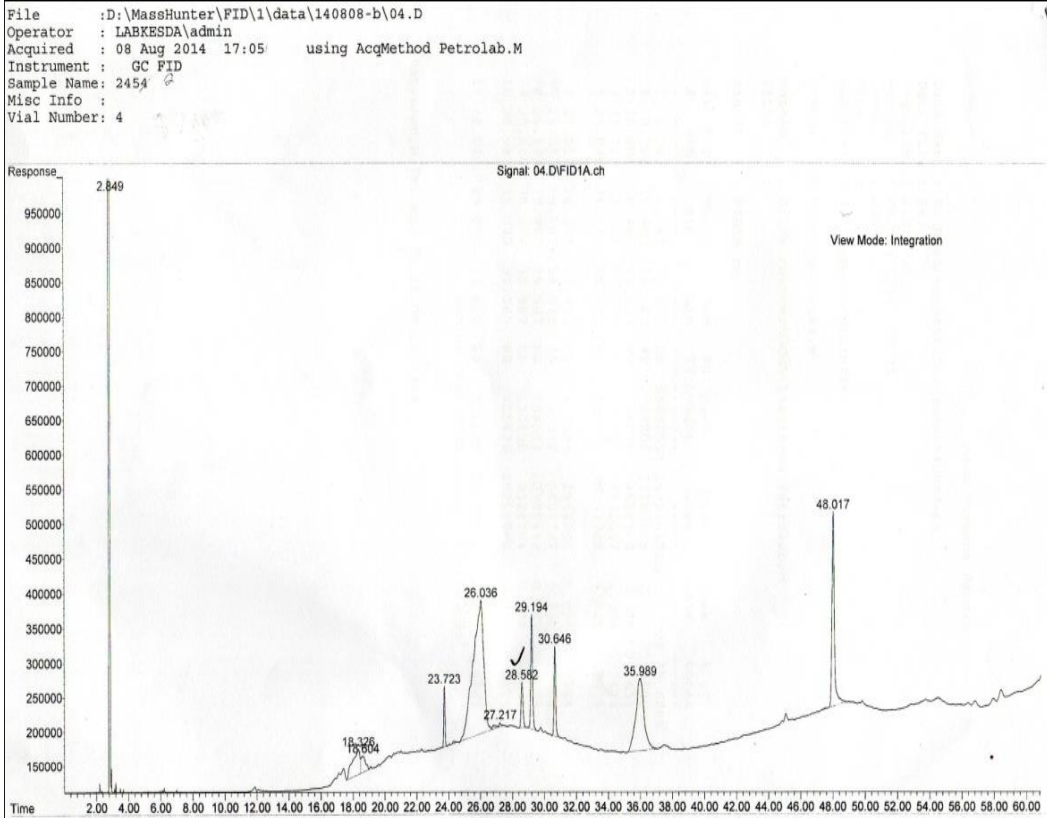
Hasil GC TMP Ester



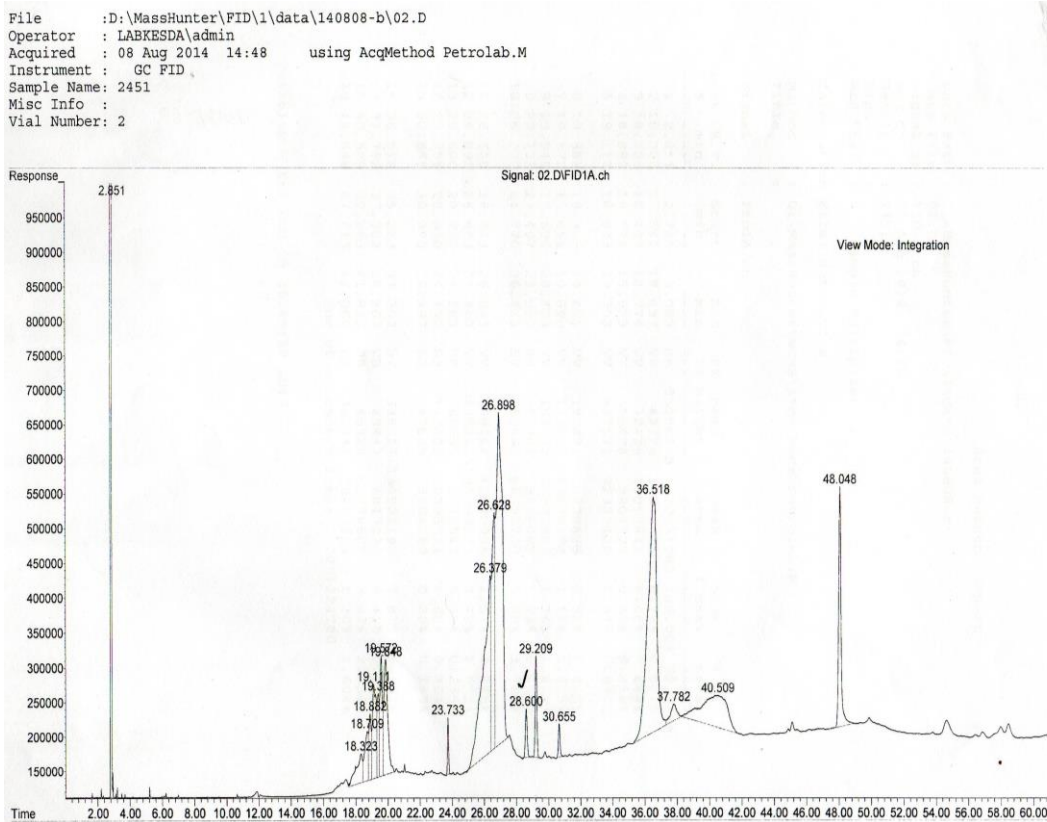
Gambar hasil GC pada waktu 60 menit



Gambar hasil GC pada waktu 90 menit

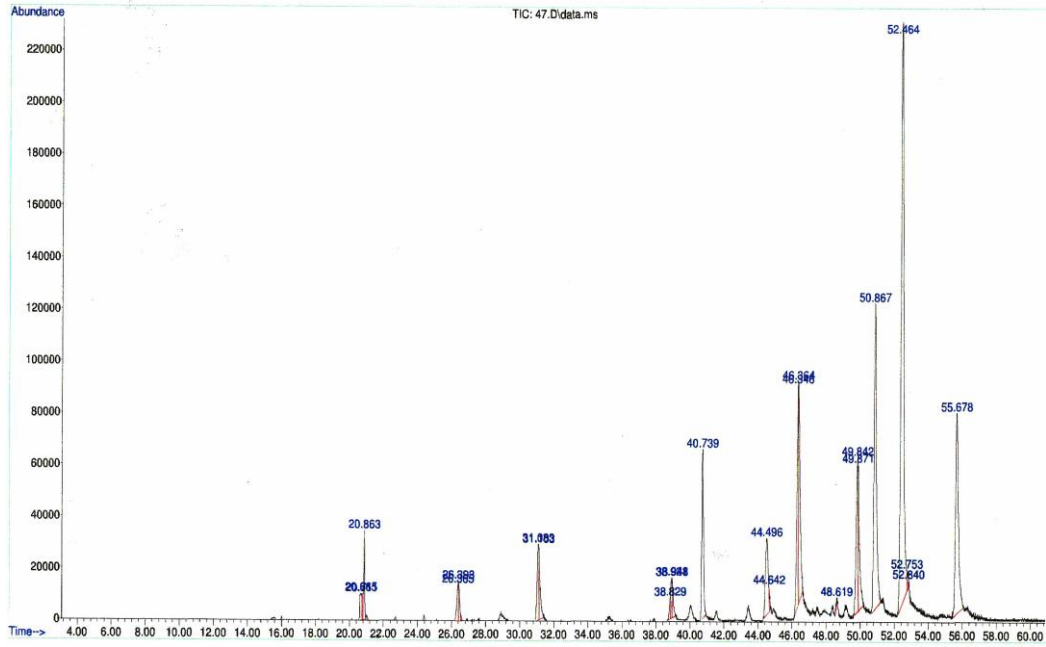


Gambar hasil GC pada waktu 180 menit



Gambar hasil GC pada waktu 240 menit

File :C:\msdchem\1\data\140910-a\47.D
Operator : taz
Acquired : 12 Sep 2014 14:20 using AcqMethod PetrolabFFA.M
Instrument : GC MS D
Sample Name: 52.02.09/1430 petrolab(3012)
Misc Info :
Vial.Number: 10



Gambar hasil GC pada waktu 300 menit

Lampiran 20 Hasil perhitungan parameter kinetika pada suhu 110°C

t (menit)	gmol/L					
	[Ca]	[Cb]	[Cc]	[Cd]	[Ce]	[Cf]
0	1,094276	0,280583	0	0	0	0
15	0,978092	0,156388	0,104445	0,116222	0,004866	0,000668
30	0,905533	0,091753	0,151812	0,189096	0,012881	0,003722
60	0,812533	0,034832	0,182563	0,284230	0,025601	0,015991
90	0,747815	0,014412	0,185852	0,353061	0,031982	0,032214
180	0,610365	0,001458	0,180192	0,510228	0,034888	0,077980
300	0,473167	0,000126	0,202839	0,684004	0,035497	0,115757
360	0,408645	0,000046	0,232593	0,771667	0,037235	0,126188

% A	% B	% C	% D	% E	% F	Konversi (%)
79,591833	20,408166	0	0	0	0	0
71,882462	11,493370	7,675940	8,541460	0,357657	0,049109	44,263179
66,838897	6,772493	11,205530	13,957504	0,950836	0,274736	67,298973
59,932221	2,569249	13,465833	20,964778	1,888374	1,179543	87,585622
54,771424	1,055595	13,612199	25,858902	2,342431	2,359446	94,863399
43,131916	0,103096	12,733402	36,055638	2,465393	5,510551	99,480035
31,306697	0,008337	13,420703	45,256563	2,348689	7,659008	99,955091
25,923081	0,002938	14,754964	48,951946	2,362116	8,004951	99,983489

Parameter	Nilai	% [Produk]	gmol/L
k ₁	0,033399	[A]	25,923081
k ₂	-0,004424	[B]	0,002938
k ₃	0,006174	[C]	14,754964
k ₄	0,014600	[D]	48,951946
k ₅	0,024646	[E]	2,362116
k ₆	0,002495	[F]	8,004951
		Total	100
SSE	5,3587E-10		
RMSE	6,8608E-04		
χ^2	2,1435E-09		
R ²	0,9896		

Lampiran 21 Hasil perhitungan parameter kinetika pada suhu 120°C

t (menit)	gmol/L					
	[Ca]	[Cb]	[Cc]	[Cd]	[Ce]	[Cf]
0	1,094276	0,280583	0	0	0	0
15	0,977858	0,153904	0,105720	0,116444	0,002815	0,001688
30	0,904507	0,089030	0,154458	0,189933	0,005641	0,008008
60	0,809828	0,032933	0,188187	0,285363	0,009245	0,025923
90	0,744746	0,013370	0,193873	0,351822	0,012275	0,043702
180	0,607066	0,001279	0,193788	0,498376	0,021674	0,083357
300	0,471635	0,000104	0,231879	0,662063	0,038283	0,104731
360	0,407430	0,000037	0,278631	0,750606	0,047095	0,104674

% A	% B	% C	% D	% E	% F	Konversi (%)
79,591833	20,408166	0	0	0	0	79,591833
71,984343	11,329571	7,82517	8,571967	0,207287	0,124311	71,984343
66,922200	6,587114	11,428025	14,052684	0,417429	0,592545	66,922200
59,921520	2,436840	13,92453	21,114894	0,684073	1,918139	59,921520
54,769209	0,983309	14,257571	25,873308	0,902723	3,213877	54,769209
43,190897	0,091060	13,787412	35,457942	1,542066	5,930620	43,190897
31,261094	0,006932	15,369529	43,883102	2,537522	6,941819	31,261094
25,649135	0,002360	17,540796	47,253248	2,964852	6,589605	25,649135

Parameter	Nilai	% [Produk]	gmol/L
k ₁	0,033716	[A]	25,649135
k ₂	-0,005162	[B]	0,002360
k ₃	0,004964	[C]	17,540796
k ₄	0,013468	[D]	47,253248
k ₅	0,110729	[E]	2,9648525
k ₆	0,027847	[F]	6,5896057
		Total	100
SSE	5,4748E-10		
RMSE	7,2864E-04		
χ^2	2,1899E-09		
R ²	0,9999		

Lampiran 22 Hasil perhitungan parameter kinetika pada suhu 130°C

t (menit)	gmol/L					
	[Ca]	[Cb]	[Cc]	[Cd]	[Ce]	[Cf]
0	1,094276	0,280583	0	0	0	0
15	0,962867	0,137134	0,124549	0,131394	0,003323	0,000070
30	0,895421	0,071639	0,177937	0,198720	0,009826	0,000421
60	0,824756	0,021609	0,212873	0,268488	0,025072	0,002167
90	0,780548	0,007074	0,217298	0,310660	0,040338	0,005250
180	0,665888	0,000338	0,201566	0,410857	0,082412	0,020665
300	0,495320	0,000012	0,171138	0,536402	0,140205	0,049135
360	0,400256	0,000003	0,147994	0,593468	0,176664	0,064231

% A	% B	% C	% D	% E	% F	Konversi (%)
79,591833	20,408166	0	0	0	0	0
70,833448	10,088336	9,162521	9,6660152	0,244476	0,005201	51,125161
66,133165	5,291116	13,141935	14,676905	0,725757	0,031119	74,467512
60,869088	1,594864	15,710575	19,815127	1,850399	0,159944	92,298235
57,343907	0,519740	15,964044	22,823042	2,963531	0,385734	97,478629
48,192435	0,024517	14,588010	29,734995	5,964425	1,495616	99,879264
35,577875	0,000927	12,292545	38,528693	10,070676	3,529282	99,995399
28,949165	0,000265	10,703934	42,923450	12,777522	4,645661	99,998694

Parameter	Nilai	% [Produk]	gmol/L
k ₁	41,6092	[A]	28,949165
k ₂	-5,2283	[B]	0,000265
k ₃	3,1359	[C]	10,703934
k ₄	-,7,0854	[D]	42,923450
k ₅	3,9573	[E]	12,777522
k ₆	0,8443	[F]	4,6456618
		Total	100
SSE	3,12E-10		
RMSE	5,31E-04		
χ^2	1,25E-09		
R ²	0,999		

Lampiran 23 Hasil perhitungan parameter kinetika pada suhu 140°C

t (menit)	gmol/L					
	[Ca]	[Cb]	[Cc]	[Cd]	[Ce]	[Cf]
0	1,094276	0,280583	0	0	0	0
15	0,958628	0,129529	0,132432	0,135735	0,001151	0,000304
30	0,894791	0,064294	0,189973	0,200099	0,002507	0,001498
60	0,835027	0,017366	0,235422	0,262280	0,003601	0,005540
90	0,802017	0,005047	0,253828	0,298554	0,003590	0,010416
180	0,714785	0,000163	0,293980	0,395710	0,002316	0,026959
300	0,536875	0,000004	0,379881	0,578111	-0,001169	0,059952
360	0,381853	0,000001	0,447922	0,720910	-0,005092	0,091561

% A	% B	% C	% D	% E	% F	Konversi (%)
79,591833	20,408166	0	0	0	0	0
70,602598	9,539761	9,753617	9,996832	0,084802	0,022387	53,835854
66,125816	4,751433	14,039229	14,787481	0,185290	0,110748	77,085353
61,433397	1,277696	17,320159	19,296104	0,264998	0,407643	93,810418
58,394164	0,367532	18,480995	21,737479	0,261427	0,758401	98,200931
49,848541	0,011391	20,501944	27,596488	0,161527	1,880106	99,941785
34,555616	0,000226	24,450842	37,209766	-0,075255	3,858803	99,998750
23,324197	0,000052	27,359806	44,034290	-0,311070	5,592723	99,999697

Parameter	Nilai	% [Produk]	gmol/L
k ₁	0,041609	[A]	23,324197
k ₂	-0,005228	[B]	0,000052
k ₃	0,003136	[C]	27,359806
k ₄	-0,007085	[D]	44,034290
k ₅	0,003957	[E]	0,311070
k ₆	0,000844	[F]	5,592723
		Total	100
SSE	1,1379E-09		
RMSE	6,4620E-04		
χ^2	4,5517E-09		
R ²	0,999		

Lampiran 24 Hasil perhitungan parameter kinetika pada suhu 150°C

t (menit)	Gmol					
	[Ca]	[Cb]	[Cc]	[Cd]	[Ce]	[Cf]
0	1,094276	0,280583	0	0	0	0
15	0,955433	0,122335	0,137116	0,138836	0,000827	0,000023
30	0,894323	0,057647	0,194676	0,199895	0,002431	0,000138
60	0,840291	0,013983	0,239263	0,253570	0,006287	0,000715
90	0,810394	0,003604	0,257729	0,282672	0,010419	0,001771
180	0,722937	0,000091	0,300129	0,364208	0,024212	0,007594
300	0,536561	0,000001	0,389824	0,527111	0,053366	0,020386
360	0,383938	0,0000003	0,462905	0,652094	0,081921	0,027863

% A	% B	% C	% D	% E	% F	Konversi (%)
79,591833	20,408166	0	0	0	0	0
70,533895	9,031296	10,122504	10,249460	0,061112	0,001730	56,399621
66,289802	4,272971	14,429938	14,816841	0,180238	0,010208	79,454551
62,054797	1,032684	17,669433	18,725926	0,464361	0,052796	95,016207
59,300389	0,263786	18,859317	20,684459	0,762477	0,129569	98,715220
50,940723	0,006444	21,148209	25,663393	1,706110	0,535119	99,967407
35,132519	0,000094	25,524594	34,513722	3,494264	1,334805	99,999490
23,866025	0,000019	28,774730	40,534901	5,092338	1,731984	99,999889

Parameter	Nilai	% [Produk]	gmol/L
k ₁	0,047307	[A]	23,866025
k ₂	-0,007290	[B]	0,000019
k ₃	0,000712	[C]	28,774730
k ₄	-0,011768	[D]	40,534901
k ₅	0,005240	[E]	5,092338
k ₆	0,002461	[F]	1,731984
		Total	100
SSE	1,3971E-09		
RMSE	2,6464E-04		
χ^2	5,5882E-09		
R ²	0,999		

Lampiran 25 Perhitungan Relatif konversi oksiran

Diketahui :

A_i	:	126,9
A_o :	:	16
[IV ₀] Double Bonds	:	59,9173
[IV] Double Bonds	:	22,7749
[IV _x] Double Bonds	:	0,6198944
% Theoretical Epoxy (OO _{the})	:	3,63981
Ratio of [H ₂ O ₂ /EU]	:	2
Ratio of [CH ₃ COOH/EU]	:	0,95
[EU]	:	4,721615
OO _{th}	:	3,63981

Data bilangan oksiran pada suhu 60°C

t (menit)	gmol/L			Bilangan oksiran	% Epoksi TMP Ester
	[C]	[E]	[F]		
0	0	4721615	0	0	0
30	4,332465	4,231858	0,489745	0,412417	11,330745
60	4,315095	3,753603	0,967965	0,815128	22,394813
90	4,295607	3,331132	1,390379	1,170845	32,167767
120	4,274996	2,957854	1,763582	1,485121	40,802176
180	4,231180	2,336244	2,384991	2,008413	55,179085
240	4,184672	1,849904	2,871079	2,417751	66,425212
300	4,137454	1,468625	3,252066	2,738582	75,239706
360	4,091210	1,168968	3,551399	2,990651	82,165052

Data bilangan oksiran pada suhu 70°C

t (menit)	gmol/L			Bilangan oksiran	% Epoksi TMP Ester
	[C]	[E]	[F]		
0	0	4,721615	0	0	0
30	4,324218	4,160238	0,561364	0,472727	12,987710
60	4,305123	3,622082	1,099480	0,925878	25,437543
90	4,283628	3,155633	1,565867	1,318624	36,227842
120	4,260776	2,751211	1,970206	1,659121	45,582628
180	4,211992	2,096006	2,625197	2,210691	60,736461
240	4,160650	1,601998	3,118936	2,626472	72,159611
300	4,109397	1,228481	3,492147	2,940755	80,794200
360	4,060248	0,945098	3,775192	3,179109	87,342737

Data bilangan oksiran pada suhu 80°C

t (menit)	[C]	gmol/L [E]	[F]	Bilangan oksiran	% Epoksi TMP Ester
0	0	4,721615	0	0	0
30	4,324791	4,135502	0,586099	0,493557	13,559976
60	4,305383	3,578148	1,143413	0,962874	26,453985
90	4,283541	3,098083	1,623414	1,367085	37,559256
120	4,260283	2,684454	2,036959	1,715333	47,127016
180	4,210624	2,020408	2,700786	2,274346	62,485302
240	4,158301	1,525855	3,195069	2,690584	73,921026
300	4,106410	1,156411	3,564204	3,001435	82,461329
360	4,057175	0,879406	3,840872	3,234418	88,862301

Data bilangan oksiran pada suhu 90°C

t (menit)	[C]	gmol/L [E]	[F]	Bilangan oksiran	% Epoksi TMP Ester
0	0	4,721615	0	0	0
30	4,303981	4,046096	0,675504	0,568845	15,628440
60	4,280825	3,417948	1,303607	1,097774	30,160210
90	4,254800	2,890154	1,831330	1,542173	42,369603
120	4,227021	2,446450	2,274942	1,915740	52,632986
180	4,167910	1,758911	2,962243	2,494520	68,534368
240	4,107532	1,270585	3,450279	2,905498	79,825549
300	4,049693	0,922124	3,798412	3,198662	87,879937
360	3,997993	0,672126	4,048055	3,408888	93,655671

Lampiran 26 Contoh perhitungan reaktor dari nilai k

Suhu 110°C

Ca0	:	0.4000000000	kmole/L
Cb0	:	0.1025641026	kmole/L
v0	:	25	dm ³ /minute
k0	:	6.817202287	dm ³ /kmole.minute
θ _b	:	3.9	
Fa0	:	10	
Fb0	:	2.564102564	
x	:	0.6266	
Ca	:	0.14936	
Cb	:	0.019017436	
rNett	:	0.000431977	
Volume	:	18224.71757	dm ³

Suhu 120°C

Ca0	:	0.4000000000	kmole/L
Cb0	:	0.1025641026	kmole/L
v0	:	25	dm ³ /minute
k0	:	6.914857875	dm ³ /kmole.minute
θ _b	:	3.9	
Fa0	:	10	
Fb0	:	2.564102564	
x	:	0.6277	
Ca	:	0.14892	
Cb	:	0.018870769	
rNett	:	0.000430955	
Volume	:	18300.02391	dm ³
		18.30002391	m ³

Suhu 130°C

Ca0	:	0.4000000000	kmole/L
Cb0	:	0.1025641026	kmole/L
v0	:	25	dm ³ /minute
k0	:	5.973053934	dm ³ /kmole.minute
θ _b	:	3.9	
Fa0	:	10	
Fb0	:	2.564102564	
x	:	0.6342	
Ca	:	0.14632	
Cb	:	0.018004103	
rNett	:	0.000336883	
Volume	:	23652.59082	dm ³
		23.65259082	m ³

Suhu 140°C

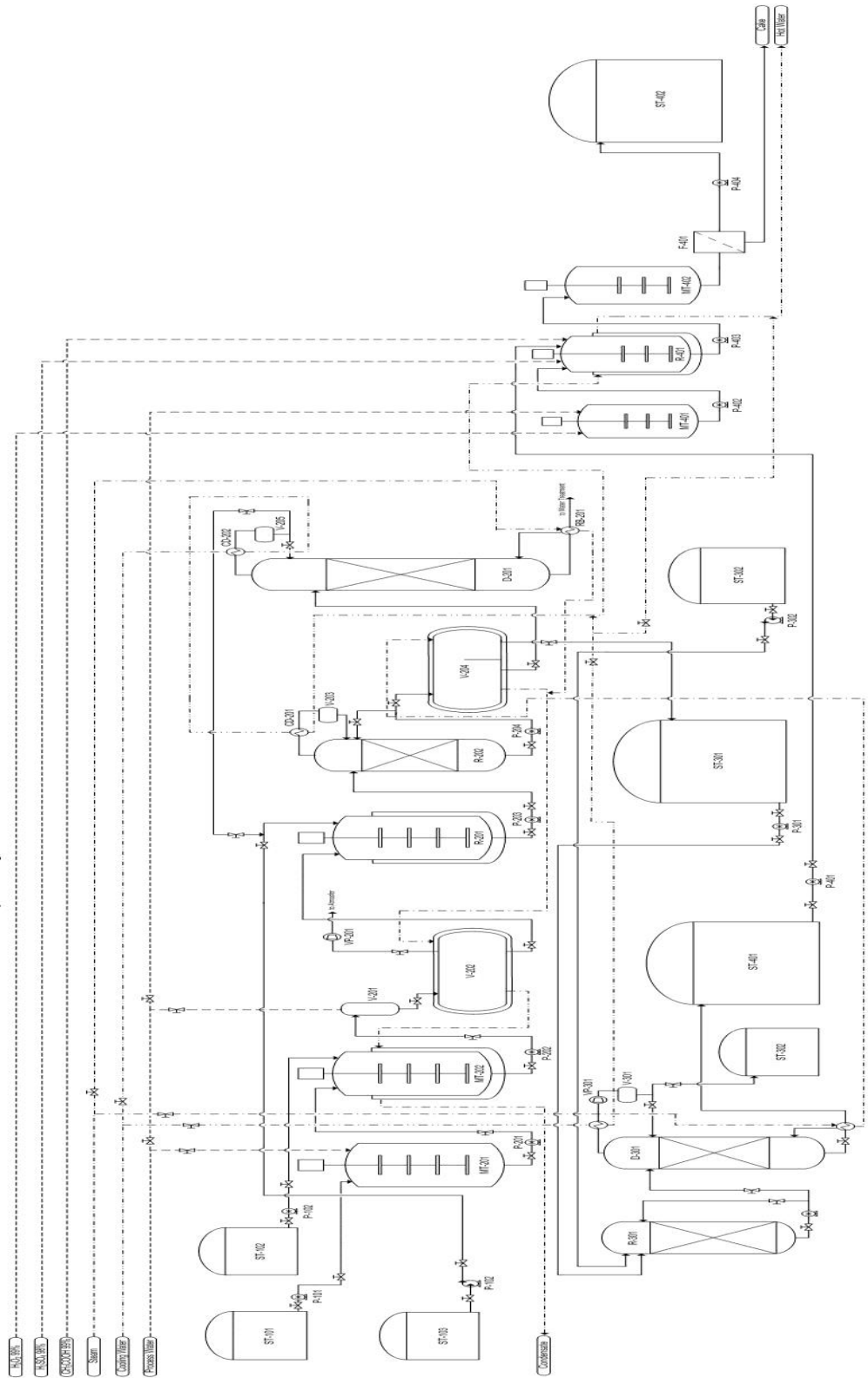
Ca0	:	0.4000000000	kmole/L
Cb0	:	0.1025641026	kmole/L
v0	:	25	dm ³ /minute
k0	:	5.066950044	dm ³ /kmole.minute
θ _b	:	3.9	
Fa0	:	10	
Fb0	:	2.564102564	
x	:	0.651	
Ca	:	0.1396	
Cb	:	0.015764103	
rNett	:	0.000217306	
Volume	:	37639.19551	dm ³
		37.63919551	m ³

Suhu 150°C

Ca0	:	0.4000000000	kmole/L
Cb0	:	0.1025641026	kmole/L
v0	:	25	dm ³ /minute
k0	:	4.924970237	dm ³ /kmole.minute
θ _b	:	3.9	
Fa0	:	10	
Fb0	:	2.564102564	
x	:	0.6491	
Ca	:	0.14036	
Cb	:	0.016017436	
rNett	:	0.000218136	
Volume	:	37386.63677	dm ³
		37.38663677	m ³

Lampiran 27 Flowsheet pembuatan epoksi TMP ester

Process Flow Diagram of Epoxidized Trimethylolpropane Ester
Capacity 35.0000 Ton/Year



Lampiran 28 Perhitungan analisis finansial produksi epoksi TMP ester

No.	Peralatan	Bahan konstruksi	Kapasitas	Harga IDR (2016)	Jumlah	Total Harga IDR (2016)
1	Rectangular Tank Screw	Cast Iron	8 m ³	135.000000	1	24,545,455
2	Presser Nyamplung Seed Belt	SS 304	9 m ³	337.256.000	2	122,638,545
3	Conveyor - Opening Head	Cast Iron	9 m ³	423.000.000	2	153,818,182
4	Cyclinder, Flat Bottom, Torispherical Head	SS 304	8 m ³	227.500.000	1	41,363,636
5	Cyclinder, Flat Bottom, Torispherical Head	SS 304	9 m ³	371.306.000	1	67,510,182
6	Cyclinder, Flat Bottom, Torispherical Head	SS 304	10 m ³	260.000.000	1	47,272,727
7	Cyclinder, Torispherical Flat/Bottom, Agitator	SS 316	10 m ³	564.330.000	1	102,605,455
8	Jacketed Cyclinder, Torispherical Flat/Bottom, Agitator, Vertical	SS 316	10 m ³	663.000.000	1	120,545,455
9	Cycliner, Torispherical Dish Ends Jacketed	SS 316	2.5 m ³	124.267.000	1	22,594,000
10	Horizontal Cycliner, Elliptical Dish Ends 2:1	SS 316	10 m ³	1.695.954.000	1	308,355,273
11	Liquid Ring, Multi Stage	Cast Iron	10 m ³	309.579.113	1	56,287,111

No.	Peralatan	Bahan konstruksi	Kapasitas	Harga IDR (2016)	Jumlah	Total Harga IDR (2016)
12	Jacketed Cylinder, Torispherical Flat/Bottom, Agitator, Packed Bed	SS 316	10 m ³	1.870.700.000	1	340,127,273
13	Catalytic Reactor, Recycle Flow Shell & Tube	SS 316	10 m ³	2.625.422.225	1	477,349,495
14	Heat Exchangers	SS 316	20 m ²	48.100.000	1	8,745,455
15	Jacketed Horizontal Cycliner, Elliptical Dish Ends 2:1	SS 316	5 m ³	132.353.000	1	24,064,182
16	Jacketed Horizontal Cycliner, Elliptical Dish Ends 2:1	SS 316	10 m ²	1.695.954.000	1	308,355,273
17	Packed Distillation Shell & Tube	SS 304	10 m ³	168.870.000	1	30,703,636
18	Heat Exchangers	SS 316	20 m ²	55.900.000	1	10,163,636
19	Horizontal Cycliner, Elliptical Dish Ends 2:1	SS 316	5 m ³	48.100.000	1	8,745,455
20	Shell & Tube Heat Exchangers	SS 316	40 m ²	80.002.000	1	14,545,818
21	Cylinder, Flat Bottom, Torispherical Head	SS 304	10 m ³	371.306.000	1	67,510,182
22	Cylinder, Flat Bottom, Torispherical	SS 304	5 m ³	169.000.000	1	30,727,273

No.	Peralatan	Bahan konstruksi	Kapasitas	Harga IDR (2016)	Jumlah	Total Harga IDR (2016)
23	Cyclinder, Flat Bottom, Torispherical Head Jacketed	SS 304	3 m ³	149.500.000	1	27,181,818
24	Cyclinder, Torispherical Flat/Bottom, Agitator, Packed	SS 316	8 m ³	1.737.541.000	1	315,916,545
25	Distillation Liquid Ring,	SS 304	9 m ³	145.990.000	1	26,543,636
26	Multi Stage Horizontal Cycliner,	SS 316	9 m ³	309.579.113	1	56,287,111
27	Elliptical Dish Ends 2:1	SS 316	5 m ³	48.100.000	1	8,745,455
28	Cyclinder, Flat Bottom, Torispherical Head	SS 316	8 m ³	252.655.000	1	45,937,273
29	Cyclinder, Torispherical Flat/Bottom, Agitator Jacketed	SS 316	3 m ³	491,699,000	1	89,399,818
30	Cyclinder, Torispherical Flat/Bottom, Agitator,	SS 316	3 m ³	2.505.772.150	1	455,594,936
31	Cyclinder, Torispherical Flat/Bottom, Agitator	SS 316	3 m ³	249.989.999	1	45,452,727
32	Leaf Filter Cyclinder,	SS 316	10 m ²	460.408.000	1	83,710,545
33	Flat Bottom, Torispherical Positive	SS 316	5 m ³	156.000.000	1	28,363,636
34	Displacement Pump	SS 316	9 kW	169.000.000	2	61,454,545

No.	Peralatan	Bahan konstruksi	Kapasitas	Harga IDR (2016)	Jumlah	Total Harga IDR (2016)
35	Positive Displacement Pump	SS 316	9 kW	169.000.000	2	61,454,545
36	Centrifugal Pump	SS 304	8 kW	133.900.000	2	48,690,909
37	Positive Displacement Pump	SS 316	10 kW	169.000.000	2	61,454,545
38	Positive Displacement Pump	SS 316	10 kW	169.000.000	2	61,454,545
39	Positive Displacement Pump	SS 316	10 kW	169.000.000	2	61,454,545
40	Positive Displacement Pump	SS 316	10 kW	169.000.000	2	61,454,545
41	Positive Displacement Pump	SS 316	8 kW	183.300.000	2	66,654,545
42	Centrifugal Pump	SS 304	5 kW	133.900.000	2	48,690,909
43	Positive Displacement Pump	SS 316	8 kW	162.500.000	2	59,090,909
44	Positive Displacement Pump	SS 316	5 kW	162.500.000	2	59,090,909
45	Positive Displacement Pump	SS 316	5 kW	162.500.000	2	59,090,909
46	Positive Displacement Pump	SS 316	5 kW	162.500.000	2	59,090,909
47	Positive Displacement Pump	SS 316	5 kW	162.500.000	2	59,090,909
Total						4.399.925.382

Total harga peralatan proses sebesar Rp. 4.399.925.382. Harga total peralatan utilitas sebesar Rp. 1.759.970.153. Sehingga total harga peralatan proses dan peralatan utilitas (EC) sebesar Rp. 6.159.895.535.

Capital Investment

1. Fixed Capital Investment (FCI)

FCI adalah biaya yang diperlukan untuk mendirikan fasilitas-fasilitas pabrik secara fisik (belum beroperasi). *Fixed Capital Investment* terdiri biaya langsung (*direct cost*) dan biaya tidak langsung (*indirect cost*). *Direct Cost (DC)* atau biaya langsung adalah biaya yang diperlukan untuk pembangunan pabrik. Biaya ini meliputi:

i. Biaya Pembelian Alat (Purchase Equipment Delivered, E)

Adalah biaya pembelian peralatan pabrik dari tempat pembelian sampai ke lokasi pabrik. Biaya ini terdiri dari:

Biaya transportasi sampai di pelabuhan	= 10 % EC
	= Rp. 615.989.553
Asuransi pengangkutan	= 7 % EC
	= Rp 431.192.687
Transportasi ke lokasi	= 5 % EC
	= Rp. 307.994.777
Total Pembelian alat (E)	= Rp. 1.355.177.018

ii. Biaya Pemasangan Alat (*Equipment Installation Cost*)

Pemasangan peralatan meliputi biaya pekerja, pondasi, penyangga, podium, biaya konstruksi dan faktor lain yang berhubungan langsung dengan pemasangan peralatan. Meliputi pemasangan, pengecatan, dan isolasi peralatan. Besarnya biaya pemasangan sekitar 25 - 55 % dari biaya peralatan, diambil sebesar 55 %.

Pemasangan	= 55% E
	= Rp 3.387.942.544

iii. Biaya Instrumentasi dan Kontrol (*Instrumentation and Control Cost*)

Biaya total instrumentasi tergantung pada jumlah kontrol yang diperlukan dan sekitar 6 – 30 % dari harga total peralatan, diambil sebesar 30 %.

Instrumentasi	= 30% E
	= Rp. 2.236.042.079

iv. Biaya Perpipaian (*Piping Cost*)

Meliputi biaya pekerja pembungkus pipa, *valve*, *fitting*, pipa, penyangga, dan lainnya yang termasuk dalam pemancangan lengkap semua pipa yang digunakan secara langsung dalam proses. Besarnya biaya perpipaian sekitar 10 - 80 % dari biaya peralatan, diambil sebesar 80 %.

Perpipaan	= 80 % E
	= Rp 406.553.105

v. Biaya instalasi listrik (*Electrical Installation*)

Biaya untuk instalasi listrik meliputi pekerja instalasi utama dan material untuk daya dan lampu, dengan penerangan gedung termasuk biaya servis. Besarnya sekitar 10 – 40 % dari total biaya peralatan, diambil sebesar 40 %.

Listrik	= 10 % E
	= Rp 135.517.702

vi. Biaya Bangunan (*Building Including Services*)

Biaya untuk bangunan termasuk servis terdiri biaya pekerja, material, dan persediaan yang terlibat dalam pemancangan semua gedung yang berhubungan dengan pabrik. Besarnya sekitar 10 – 70 % dari biaya total alat, diambil sebesar 10 %.

$$\begin{aligned} \text{Bangunan} &= 10 \% \text{ E} \\ &= \text{Rp } 135.517.702 \end{aligned}$$

vii. Pengembangan Lahan (*Yard Improvement*)

Biaya ini meliputi biaya untuk pagar, sekolah dasar, fasilitas olahraga jalan raya, jalan alternatif, pertamanan, dan lainnya. Dalam industri kimia nilainya sekitar 40 – 100 % dari total biaya peralatan diambil sebesar 100%.

$$\begin{aligned} \text{Yard improvement} &= 100 \% \text{ E} \\ &= \text{Rp } 1.355.177.018 \end{aligned}$$

viii. Tanah (*Land*)

Biaya untuk tanah dan survey tergantung pada lokasi properti dan dapat bervariasi oleh faktor biaya per hektar. Untuk industri jumlahnya sekitar 4 – 8 % dari total biaya alat, diambil sebesar 4 %.

$$\begin{aligned} \text{Tanah} &= 4 \% \text{ E} \\ &= \text{Rp } 54.207.081 \end{aligned}$$

ix. *Service Facilities*

Biaya ini meliputi perawatan fasilitas-fasilitas yang ada di dalam pabrik. Dalam industri kimia nilainya sekitar 40 – 100 % dari total pembelian alat diambil sebesar 60 %.

$$\begin{aligned} \text{Service facilities} &= 60 \% \text{ E} \\ &= \text{Rp. } 813.106.211 \end{aligned}$$

$$\text{Total Direct Cost (DC)} = \text{Rp } 8.727.339.993$$

b. *Indirect Cost (IC)* atau biaya tidak langsung meliputi :i. Biaya teknik dan supervisi (*Engineering and Supervision Cost*)

Biaya untuk desain konstruksi dan teknik, gambar, akuntansi, konstruksi dan biaya teknik, travel, reproduksi, komunikasi, dan biaya kantor pusat. Besarnya sekitar 5 - 30 % dari biaya langsung, diambil sebesar 5 %.

$$\begin{aligned} \text{Teknik dan supervisi} &= 10 \% \text{ DC} \\ &= \text{Rp. } 872.733.999 \end{aligned}$$

ii. Biaya konstruksi (*Construction Cost*)

Biaya ini bervariasi pada situasi yang berbeda-beda, namun dapat diperkirakan sekitar 6 - 30 % dari biaya langsung, diambil sebesar 6 %.

$$\begin{aligned} \text{Konstruksi} &= 10 \% \text{ DC} \\ &= \text{Rp. } 872.733.999 \end{aligned}$$

iii. Biaya Tak Terduga (*Contingencies*)

Faktor biaya tak terduga biasanya dilibatkan dalam estimasi investasi modal untuk menjamin kejadian yang tak terduga, seperti badai, banjir, perubahan

harga, perubahan desain yang kecil, kesalahan dalam estimasi, dan biaya tak terduga lainnya. Biaya ini berkisar 5 - 15% dari total FCI, diambil sebesar 5 %.

Biaya tak terduga = 10 % FCI

iv. Biaya Jasa Kontraktor (*Contractor's Fee*)

Biaya ini bervariasi pada situasi yang berbeda-beda, Namun dapat diperkirakan sekitar 2 – 8 % dari biaya langsung. Diambil sebesar 2 %.

Biaya jasa kontraktor = 5 % DC
= Rp. 436.367.000

v. *Plant Start-up*

Sebelum pabrik beroperasi, kemungkinan akan ada perubahan-perubahan yang bertujuan untuk mengoptimalkan kondisi desain. Perubahan tersebut meliputi, material, peralatan, dan kerugian jika pabrik hanya beroperasi dengan kapasitas menurun, diambil sebesar 6 % dari modal tetap (FCI).

Plant start-up = 6 % FCI

Total *Indirect Cost* = Rp. 10.909.174.992 + 16 % FCI

Fixed Capital Investment (FCI)

FCI = Direct Cost + Indirect Cost
= Rp. 8.727.339.993 + 16 % FCI
FCI = Rp. 12.987.113.085

2. *Working Capital Investment (WCI)*

Working capital untuk industri pabrik terdiri dari jumlah total uang yang diinvestasikan untuk : stok bahan baku dan persediaan, stok produk akhir dan produk semi akhir dalam proses yang sedang dibuat, uang diterima (*account receivable*), uang ditangan untuk pembayaran biaya operasi, seperti gaji, upah, dan bahan baku, uang terbayar (*account payable*), pajak terbayar (*taxes payable*). WCI yang diperlukan pada pabrik epoksi TMP ester sebesar Rp. 2.291.843.486.

Total Production Cost

1. Manufacturing Cost (MC)

Merupakan biaya yang dikeluarkan untuk proses pembuatan produk. *Manufacturing Cost* terdiri *Direct Manufacturing Cost*, *Fixed Charges* and *Plant Overhead*.

a. Direct Manufacturing Cost

Merupakan biaya yang berhubungan langsung dengan operasi manufaktur atau pembuatan suatu produk, yang terdiri :

i. Bahan Baku (*Raw Material*)

Dalam industri kimia, salah satu biaya utama dalam operasi produksi adalah untuk bahan baku yang terlibat dalam proses. Jumlah bahan baku yang harus

disuplai persatuan waktu atau per satuan produk dapat ditentukan dari proses perhitungan neraca massa.

Biaya Bahan Baku Proses per Tahun

Bahan Baku	Harga 2016 (Rp./kg)	Biaya Total (Rp./Tahun)
Biji nyamplung	1.000	37.620.000.000
H ₃ PO ₄	15.000	3.564.000.000
CH ₃ OH	17.500	10395.000.000
H ₂ SO ₄	7.000	5.266.800.000
H ₂ O ₂	34.000	8.078.400.000
CH ₃ COOH	50.000	38.808.000.000
C ₂ H ₆ CaO ₂	1.250.000	25.000.000
CaO	200.000	232.520.000
Total		103.989.720.000

ii. *Pekerja operasi (Operating Labor)*

Dalam industri kimia, salah satu biaya utama dalam operasi produksi adalah biaya pekerja operasi yang nilainya sebesar 10 % - 20 % dari TPC, diambil 10 %.

$$\begin{aligned} \text{Pekerja Operasi (OL)} &= 10 \% \text{ TPC} \\ &= 0,1 \text{ TPC} \end{aligned}$$

iii. *Direct Supervisory*

Sejumlah supervisor langsung dan pekerja pencatat selalu diperlukan untuk operasi manufaktur, Jumlah kebutuhan pegawai ini berhubungan erat dengan jumlah pekerja operasi, kompleksitas operasi, dan standar kualitas produk. Besarnya biaya *direct supervisory* 10 % - 25% dari OL, diambil 10 %.

$$\begin{aligned} \text{Direct supervisory} &= 10 \% \text{ OL} \\ &= 10 \% \times 0,1 \text{ TPC} \\ &= 1 \% \text{ TPC} = 0,010 \text{ TPC} \end{aligned}$$

iv. *Utilitas (Utilities)*

Biaya untuk utilitas terdiri dari : biaya pengolahan air, biaya pembangkit *steam*, biaya pembangkit listrik dan bahan bakar.

Biaya Bahan Kebutuhan Utilitas per Tahun :

Komponen	Kebutuhan (L/Tahun)	Harga 2015 (Rp./L)	Biaya Total (Rp./Tahun)
NaOH	207.791	6.000	1.246.746.000
Klorin	1.163.617	6.500	7.563.510.500
Alum	249.480	2.500	623.700.000
Asam Sulfat	17.820	4.500	80.190.000
NaPO ₄	125.570	1.750	219.747.500
Dispersant	1.592.855	1.450	2.309.639.750
Hidrazin	1.859.616	1.300	2.417.500.800
Bahan bakar	869.101	5.500	4.780.055.500
Fuel Oil	67.871.294	3.000	174.613.882.000
Total			186.464.701.761

v. Perawatan dan perbaikan (*Maintenance and Repair*)

Biaya perawatan dan perbaikan meliputi biaya untuk pekerja, material, dan supervisor. Biaya tahunan perawatan dan perbaikan untuk industri kimia berkisar 2 – 10 % dari *fixed capital investment*, diambil sebesar 5 %.

$$\begin{aligned} \text{Perawatan} &= 10 \% \text{ FCI} \\ &= \text{Rp. } 1.298.711.309 \end{aligned}$$

vi. *Operating Supplies*

Dalam beberapa operasi manufaktur, persediaan macam-macam dibutuhkan untuk menjaga fungsi proses secara efisien. Misalnya grafik, pelumas tes bahan kimia, penjagaan persediaan dan lainnya. Biaya tahunan untuk tipe tersebut sekitar 10 - 20 % dari *maintenance and repair*, diambil sebesar 15 %.

$$\begin{aligned} \text{Operating supplies} &= 15 \% \text{ MR} \\ &= \text{Rp. } 194.806.696 \end{aligned}$$

vii. Laboratorium (*Laboratory charges*)

Biaya tes laboratorium untuk kontrol operasi dan untuk kontrol kualitas produk dimasukkan dalam biaya ini. Biaya ini umumnya dihitung dengan memperkirakan jam pekerja yang terlibat dan mengalikannya dengan tingkat yang sesuai. Perhitungan cepat nilainya berkisar 10 – 20 % dari *operating labor*, diambil sebesar 10 %.

$$\begin{aligned} \text{Laboratorium} &= 10 \% \text{ Operating labor} \\ &= 10 \% \times 0,1 \text{ TPC} \\ &= 0,01 \text{ TPC} \end{aligned}$$

viii. *Patent dan Royalty*

Biaya yang dipersiapkan untuk pembayaran patent dan royalty, karena pabrik beroperasi berdasarkan proses yang telah dipatenkan. Dan telah terdapat pabrik dengan proses yang serupa di Jepang. Besarnya biaya untuk pembayaran paten dan royalty sekitar 0 – 6 % dari total ongkos produksi (TPC), diambil sebesar 1 %.

$$\begin{aligned} \text{Patent dan royalty} &= 1 \% \text{ TPC} \\ &= 0,01 \text{ TPC} \end{aligned}$$

$$\text{Jadi Total Direct Manufacturing Cost} = \text{Rp. } 152.278.612.004 + 0,13 \text{ TPC}$$

b. Fixed Charges/Fixed Manufacturing Cost (FMC)

FMC merupakan biaya pengeluaran yang berkaitan dengan *initial fixed capital investment* dan harganya tetap dari tahun ke tahun serta tidak tergantung pada jumlah produksi.

i. Depresiasi (*Depreciasi*)

Merupakan penurunan nilai atau harga dari peralatan atau bangunan seiring berjalannya waktu pemakaian atau penggunaan. Depresiasi ini terdiri dari : depresiasi mesin dan peralatan dan depresiasi bangunan.

$$\begin{aligned} \text{Depresiasi mesin dan peralatan} &= 10 \% \text{ FCI} \\ &= \text{Rp. } 1.302.776.840 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Depresiasi bangunan} &= 3 \% \text{ building cost} \\ &= \text{Rp. } 22.360.420 \end{aligned}$$

$$\text{Total depresiasi} = \text{Rp. } 7.165.272.618$$

ii. Pajak lokal (*Local Taxes*)

Nilai pajak lokal properti tergantung pada lokasi utama pabrik dan peraturan/hukum daerah tersebut. Nilai *local taxes* sebesar 1 - 4 % dari *fixed capital investment*, diambil sebesar 1 %.

$$\begin{aligned} \text{Local taxes} &= 1 \% \text{ FCI} \\ &= \text{Rp. } 129.871.131 \end{aligned}$$

iii. Asuransi (*Insurance*)

Tingkat asuransi tergantung pada tipe proses yang terjadi/berlangsung pada operasi manufaktur dan tingkat ketersediaan fasilitas keamanan atau perlindungan. Nilainya sekitar 0,4 – 1 % dari *fixed capital investment*, diambil sebesar 1 %.

$$\begin{aligned} \text{Asuransi} &= 1\% \text{ FCI} \\ &= \text{Rp. } 129.871.131 \end{aligned}$$

iv. Finance (*Interest*)

Bunga dipertimbangkan sebagai kompensasi yang dibayarkan untuk penggunaan modal yang dipinjam. Tingkat bunga tahunan sebesar 0 - 10% dari modal investasi total (TCI), diambil sebesar 5 %.

$$\begin{aligned} \text{Finance} &= 5 \% \times \text{TCI} \\ &= \text{Rp. } 763.947.829 \end{aligned}$$

Jadi, Total *Fixed Charges* (FC) = Rp. 2.326.466.930

c. *Plant Overhead*

Merupakan biaya untuk keperluan seperti rumah sakit dan pelayanan kesehatan, perawatan umum pabrik, pelayanan keselamatan, fasilitas rekreasi, pensiun, kontrol laboratorium, pengepakan, perlindungan pabrik, fasilitas pengiriman dan penerimaan barang dan sebagainya. Nilai *plant overhead* sekitar 5 – 15 % dari TPC, diambil sebesar 10 %.

$$\begin{aligned} \text{Plant overhead} &= 10 \% \text{ TPC} \\ \text{Manufacturing cost} &= \text{Direct manufacturing cost} + \text{Fixed charges} + \text{Plant overhead} \\ &= \text{Rp. } 185.069.706.163 + 23 \% \text{ TPC} \end{aligned}$$

2. *General Expenses*

Merupakan biaya umum yang termasuk dalam operasi perusahaan. Terdiri dari biaya administrasi, biaya distribusi dan pemasaran, biaya riset dan pengembangan, serta biaya bunga.

a. Biaya Administrasi (*Administrative Cost*)

Biaya administratif termasuk gaji eksekutif dan upah sekretaris, persediaan kantor, penjaga gedung kantor, pengetik dan komunikasi umum.

Daftar Gaji Karyawan

Jabatan	Gaji (Rp./Bulan)	Jumlah	Gaji Total (Rp./Tahun)
Direktur Utama	30.000.000	1	360.000.000
Direktur (Produksi + Utama)	20.000.000	2	480.000.000
Manager	15.000.000	2	360.000.000
Staff Ahli	7.500.000	4	360.000.000
Kepala Seksi	6.000.000	12	864.000.000
Sekretaris Direktur	4.000.000	3	144.000.000
Karyawan <i>Shift</i> , terdiri dari :			
Kepala regu	3.000.000	12	432.000.000
Proses	2.750.000	26	858.000.000
Karyawan Utilitas	2.750.000	36	1.188.000.000
Quality Control	2.750.000	4	132.000.000
Keamanan	1.500.000	12	216.000.000
Karyawan non <i>Shift</i> , terdiri dari :			
Kepegawaian	2.500.000	2	60.000.000
DIKLAT	2.500.000	2	60.000.000
Humas	2.500.000	2	60.000.000
Rumah Tangga	1.500.000	5	90.000.000
Keuangan	2.500.000	4	120.000.000
Akunting	2.500.000	2	60.000.000
Impor	2.500.000	2	60.000.000
Ekspor	2.500.000	2	60.000.000
Lokal	2.500.000	2	60.000.000
Pemeliharaan	2.000.000	4	96.000.000
Litbang	2.500.000	4	120.000.000
Pemasaran	2.500.000	4	120.000.000
Distribusi	2.500.000	2	60.000.000
Dokter	5.000.000	2	120.000.000
Cleaning Service	1.500.000	6	108.000.000
Perawat	2.000.000	3	72.000.000
Supir	1.500.000	6	108.000.000
Total Administrative Cost			6.828.000.000

(Sumber: <http://duniainfo100.blogspot.com/2015/02/daftar-standar-gaji-perusahaan.html>)

b. Biaya Pemasaran dan Distribusi (*Distribution and Marketing Cost*)

Biaya pemasaran dan distribusi tergantung pada barang utama yang dihasilkan, produk lain yang dijual perusahaan, lokasi pabrik, dan kebijakan perusahaan. Dalam industri kimia besarnya biaya ini sekitar 2-20 % dari biaya total produksi (TPC), diambil sebesar 10 %.

Pemasaran dan distribusi = 10 % TPC

c. Biaya Riset dan Pengembangan (*Research and Development Cost*)

Biaya ini termasuk gaji dan upah semua pekerja yang berhubungan langsung dengan tipe pekerjaan tersebut, biaya tetap dan operasi semua mesin dan peralatan

yang terlibat, biaya untuk barang dan persediaan, dan biaya lain-lain. Dalam industri kimia, biaya ini sekitar 2 – 5 % dari TPC, diambil sebesar 3 %.

Biaya *Research and Development* = 3% x TPC

General Expenses = Administrative Cost + Distribution and Selling Cost +
Research and Development Cost + Financing (interest)
= Rp. 39.619.094.159 + 13 % TPC

Total Production Cost (TPC)

TPC = Manufacturing Cost + General Expenses
= Rp. 185.069.706.163 + 36 % TPC
= Rp. 252.239.185.835

Perincian TCI dan TPC Pabrik Epoksi TMP Ester

<i>Fixed Capital Investment</i>	<i>Cost (Rp.)</i>
1. Direct Cost (DC)	
- <i>Purchased Equipment Delivered</i>	7.453.473.597
- <i>Purchased Equipment Installation</i>	18.633.683.992
- <i>Instruments and Controls</i>	2.236.042.079
- <i>Piping</i>	5.962.778.877
- <i>Electrical Installation</i>	745.347.360
- <i>Buildings and Service</i>	745.347.360
- <i>Yard Improvement</i>	7.453.473.597
- <i>Service Facilities</i>	4.472.084.158
- <i>Land</i>	298.138.944
<i>Total Direct Cost</i>	48.000.369.963
2. Indirect Cost (IC)	
- <i>Engineering and Supervisor</i>	4.800.036.996
- <i>Construction Cost</i>	4.800.036.996
- <i>Contractor's Fee</i>	7.142.912.197
- <i>Contingencies</i>	2.400.018.498
- <i>Plant Start Up</i>	4.285.747.318
	4.285.747.318
<i>Total Indirect Cost (IC)</i>	23.428.752.006
<i>Fixed Capital Investment (FCI)</i>	71.429.121.969
<i>Working Capital Investment (WCI)</i>	12.605.139.171
<i>Total Cost Investment (TCI)</i>	84.034.261.140
Manufacturing Cost	
1. Direct Manufacturing Cost	
- <i>Raw Material</i>	103.989.720.000
- <i>Utilities</i>	46.795.374.000
- <i>Maintenance and Repair Cost</i>	7.142.912.197
- <i>Operating Labor</i>	27.909.845.491
- <i>Direct Supervisory</i>	2.790.984.549
- <i>Laboratory Charges</i>	2.790.984.549
- <i>Patents and Royalties</i>	2.790.984.549
<i>Total Direct Manufacturing Cost</i>	195.282.242.164

<i>Fixed Capital Investment</i>	<i>Cost (Rp.)</i>
2. <i>Fixed Charges</i>	
- <i>Depreciation</i>	7.165.272.618
- <i>Local Taxes</i>	714.291.220
- <i>Insurance</i>	714.291.220
- <i>Finance</i>	4.201.713.057
<i>Total Fixed Charges</i>	12.795.568.114
3. <i>Plant Overhead Cost (POC)</i>	27.909.845.491
<i>Total Manufacturing Cost</i>	235.987.655.769
General Expenses	
- <i>Administrative Cost</i>	6.828.000.000
- <i>Distribution and Selling Cost</i>	27.909.845.491
- <i>Research and Development Cost</i>	8.372.953.647
<i>Total General Expenses</i>	43.110.799.138
<i>Total Product Cost</i>	279.098.454.907

Profitability Analysis

Analisis kelayakan diperuntukkan untuk mengetahui apakah suatu pabrik layak untuk didirikan dilihat dari segi ekonominya. Untuk itu perlu diketahui harga penjualan dari produk yang dihasilkan. Analisis kelayakan ekonomi dapat diketahui dengan dua metode, yaitu : metode analisis kelayakan linier dan metode analisis kelayakan *discounted cash flow*.

Harga Penjualan Produk Epoksi TMP Ester

Produk	Produksi (kg/jam)	Harga 2015 (Rp./liter)	Pendapatan (Rp./Tahun)
Epoksi TMP Ester	4.419	35.000	270.592.958.882
Total Penjualan			270.592.958.882

Profit :

<i>Sales</i>	= Rp. 270.592.958.882
Total Cost (TPC)	= Rp. 252.239.185.835
<i>Profit before tax (P_b)</i>	= Rp. 18.353.773.047
<i>Taxes</i>	= 20 % P _b
	= Rp. 3.670.754.609
<i>Profit after Tax (P_a)</i>	= Rp. 14.683.018.437

Analisa Ekonomi Metode Linear

Percent return on Investment (ROI)

Percent Return on Investment (ROI) adalah perkiraan keuntungan yang dapat diperoleh setiap tahun, didasarkan pada kecepatan pengembalian modal tetap yang diinvestasikan.

ROI before Taxes :

$$\begin{aligned} ROI_b &= (P_b / TCI) \times 100 \% \\ &= 33,68 \% \end{aligned}$$

ROI after Taxes :

$$\begin{aligned} ROI_a &= (P_a / TCI) \times 100 \% \\ &= 26,94 \% \end{aligned}$$

(Layak didirikan untuk pabrik beresiko rendah, minimum 11 %, Mulyono P 1997)

Pay Out Time (POT)

Pay Out Time adalah jumlah tahun yang telah berselang sebelum diperoleh suatu penerimaan melebihi investasi awal atau jumlah tahun yang diperlukan untuk kembalinya capital investment oleh profit sebelum dikurangi depresiasi.

POT before Taxes :

$$\text{POT}_b = [\text{FCI} / (\text{P}_b + 10 \% \text{ FCI})] \times 100 \% \\ = 1,7 \text{ Tahun}$$

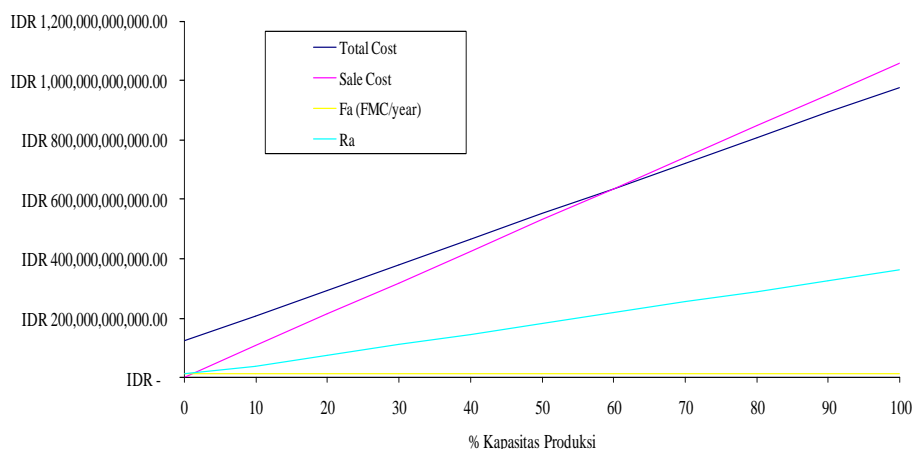
POT after Taxes :

$$\text{POT}_a = [\text{FCI} / (\text{P}_a + 10 \% \text{ FCI})] \times 100 \% \\ = 2,3 \text{ Tahun}$$

(Layak didirikan untuk pabrik beresiko rendah, maksimum 5 tahun, Mulyono 1997)

Break Even Point (BEP)

Break Even Point (BEP) merupakan persentase kapasitas pabrik terhadap kapasitas penuhnya, dimana pada presentase kapasitas tersebut, pabrik mengalami tingkat biaya dan penghasilan jumlahnya sama. Dengan *Break Even Point* dapat ditentukan tingkat harga jual dan jumlah unit yang dijual secara minimum dan berapa harga serta unit penjualan yang harus dicapai agar mendapat keuntungan. Grafik BEP dapat dilihat pada Gambar 81.



Gambar 80 Grafik BEP

Titik perpotongan antara garis *Sale's* dengan garis *Total Cost* disebut dengan *Break Even Point* (BEP). Pengoperasian pabrik di bawah persentase produksi BEP, akan mengakibatkan pabrik rugi, tetapi, di atas presentase produksi BEP, pabrik akan untung.

$$\text{BEP} = [(\text{F}_a + 30 \% \text{ R}_a) / (\text{S}_a - \text{V}_a - 70 \% \text{ R}_a)] \times 100 \%$$

Keterangan :

F_a = Biaya tetap per tahun (*Annual Fixed Expenses*)

R_a = Biaya regulasi per tahun (*Annual Regulated Expenses*)

V_a = Biaya variable per tahun (*Annual Variable Expenses*)

S_a = Penjualan per tahun (*Annual Sales Expenses*)

Didapatkan BEP sebesar 60 % (Berdasarkan Muharto 2011, untuk pabrik beresiko rendah, nilai BEP berkisar antara 60 – 70 % dan hasil hitungan menunjukkan bahwa pabrik Epoksi TMP Ester berada pada interval nilai BEP tersebut yang dinyatakan layak untuk didirikan)

Biaya pada Perhitungan BEP dan SDP

Jenis Biaya	Jumlah (Rp)
Fixed Manufacturing Cost (Fa)	12.795.568.114
Variable Cost (Va)	
1. Raw Materials	103.989.720.000
2. <i>Utilities</i>	46.795.374.000
Total	150.785.094.000
Regulated Cost (Ra)	
1. Operating Labor	27.909.845.491
2. Plant Overhead Cost	27.909.845.491
3. Direct Supervisory	2.790.984.549
4. Laboratory Charges	2.790.984.549
5. General Expenses	43.110.799.138
6. Maintenance and Repair Cost	7.142.912.197
7. Operating Supplies	1.071.436.830
Total	112.726.808.244
Sales Expenses (Sa)	307.401.692.800

Shut Down Point (SDP)

Shut Down Point (SDP) merupakan presentase kapasitas pabrik terhadap kapasitas penuhnya, dimana pada kapasitas tersebut menutup pabrik lebih baik dibandingkan mengoperasikannya. Hal tersebut dikarenakan produksi menurun sampai di bawah BEP dan pada kondisi, dimana *Fixed Expenses* lebih kecil dibandingkan selisih antara *Total Cost* dengan *Total Sale's*.

$$\begin{aligned} \text{SDP} &= [(30 \% R_a) / (S_a - V_a - 70 \% R_a)] \times 100 \% \\ &= 54 \% \end{aligned}$$

Total Cost dihitung dengan persamaan berikut (Mulyono P 1997) :

$$T_c = [V_a + (0,7 \times R_a)] \times r_a + F_a + (0,3 \times R_a)$$

pada saat $r_a = 0$, maka $T_c = F_a + (0,3 \times R_a)$

r_a merupakan kapasitas produksi tahunan

Untuk menarik garis *Regulated Cost* (Ra), pada saat pabrik belum berproduksi ($r_a = 0$), menurut Mulyono P 1997, nilainya sekitar 30 % dari nilai Ra total (1/3 bagian Ra).

2. Analisis Ekonomi Metode *Discounted Cash Flow* (DCF)

Pada metode DCF ini, akan dipertimbangkan *time value* dari uang dan berdasarkan pada jumlah investasi yang belum dikembalikan atau tersisa pada masing-masing akhir tahun selama umur pabrik. Prosedur *trial and error* digunakan untuk menentukan *a rate of return* yang dapat digunakan untuk *cash flow* tahunan sehingga investasi awal (mula-mula) berkurang mejadi nol selama umur pabrik. Dengan demikian *rate of return* dengan metode DCF ekuivalen dengan bunga bank maksimum, dimana uang dapat dipinjam untuk

membiayai pabrik pada kondisi dimana *cash flow netto* ke pabrik selama umur pabrik hanya akan cukup untuk membayar uang pokok dan bunga yang terakumulasi pada uang pokok yang belum dilunasi (Mulyono P 1977).

a. Usia ekonomi pabrik dihitung dengan persamaan:

$$n = \frac{FCI - Salvage\ value}{depresiasi}$$

$$= 9,952\ tahun = 10\ tahun$$

b. Nilai bunga (*interest*, *i*) dihitung dengan persamaan :

$$(FCI + WCI) (1 + i)^n = \{(1 + i)^{n-1} + (1 + i)^{n-2} + \dots + 1\} \cdot (CF) \cdot (WCI + SV)$$

Keterangan : FCI = Rp. 12.987.113.085

WCI = Rp.2.291.843.486

CF = Keuntungan setelah pajak + depresiasi
= Rp. 15.985.795.277

3. Analisa ekonomi *Discounted Cash Flow* (DCF)

Diketahui data :

- TCI = Rp 15.278.956.571
- Modal sendiri = 70 % TCI (asumsi)
= Rp. 10.695.269.600
- Modal pinjaman = Rp. 4.583.686.971
- TPC = Rp 252.239.185.835
- Depresiasi = Rp 1.302.776.840
- Hasil penjualan = Rp 270.592.958.882
- Bunga Bank = 13 % (rata-rata dan dianggap tetap)
- Pajak = 20 %
- Usia pabrik = 10 tahun
- Kapasitas produksi =
 - Tahun pertama sebesar 70%
 - Tahun kedua sebesar 90%
 - Tahun ketiga dan seterusnya sebesar 100%
- Masa konstruksi = 2 tahun

Pada tahun ke-2 dikeluarkan biaya sebesar 70 % TCI terdiri dari :

- Biaya 70 % TCI = Rp 10.695.269.600
- Biaya sendiri digunakan seluruhnya = Rp. 10.695.269.600

Pada tahun ke-1

Dikeluarkan biaya sebesar 30 % TCI sebesar Rp. 23.485.624.370 semua adalah pinjaman dari bank, jadi total hutang pada awal tahun ke-1 adalah :

$$\text{Hutang tahun ke-1} = 30\% \text{ TCI}$$

$$= \text{Rp. } 25.210.278.342$$

$$\text{Bunga bank pada awal tahun ke 0} = 15\% \times \text{Rp. } 25.210.278.342$$

$$= \text{Rp. } 3.781.541.751$$

Pada tahun ke-0

$$\text{Total pinjaman pada awal tahun ke-0 (akhir masa konstruksi)}$$

$$= \text{Total hutang tahun ke-1} + \text{Bunga bank awal tahun ke 0}$$

$$= \text{Rp. } 25.210.278.342 + \text{Rp. } 3.781.541.751$$

$$= \text{Rp. } 28.991.820.093$$

Jadi total investasi adalah jumlah pengeluaran ditahun ke-2, tahun ke-1, dan tahun ke 0 yaitu sebesar

$$\begin{aligned}
 &= \text{Total pinjaman sampai tahun 0} + \text{Modal sendiri} \\
 &= \text{Rp. 4.583.686.971} + \text{Rp. 10.695.269.600} \\
 &= \text{Rp. 15.966.599.617}
 \end{aligned}$$

Hasil perhitungan *Discount Cash Flow* (DCF)

Tahun ke	Kapasitas Produksi	Hasil Penjualan (Rp.)	Biaya Produksi (Rp.)
-2			
-1			
0			
1	70%	Rp 189.415.071.218	Rp 176.567.430.085
2	90%	Rp 243.533.662.994	Rp 227.015.267.252
3	100%	Rp 270.592.958.882	Rp 252.239.185.835
4	100%	Rp 270.592.958.882	Rp 252.239.185.835
5	100%	Rp 270.592.958.882	Rp 252.239.185.835
6	100%	Rp 270.592.958.882	Rp 252.239.185.835
7	100%	Rp 270.592.958.882	Rp 252.239.185.835
8	100%	Rp 270.592.958.882	Rp 252.239.185.835
9	100%	Rp 270.592.958.882	Rp 252.239.185.835
10	100%	Rp 270.592.958.882	Rp 252.239.185.835

Lanjutan perhitungan *Discount Cash Flow* (DCF)

Tahun ke	Kapasitas Produksi	Laba		
		Laba Kotor	Pajak	Laba bersih
-2				
-1				
0				
1	70%	Rp 12.847.641.133	Rp 2.569.528.227	Rp 10.278.112.906
2	90%	Rp 16.518.395.742	Rp 3.303.679.148	Rp 13.214.716.594
3	100%	Rp 18.353.773.047	Rp 3.670.754.609	Rp 14.683.018.437
4	100%	Rp 18.353.773.047	Rp 3.670.754.609	Rp 14.683.018.437
5	100%	Rp 18.353.773.047	Rp 3.670.754.609	Rp 14.683.018.437
6	100%	Rp 18.353.773.047	Rp 3.670.754.609	Rp 14.683.018.437
7	100%	Rp 18.353.773.047	Rp 3.670.754.609	Rp 14.683.018.437
8	100%	Rp 18.353.773.047	Rp 3.670.754.609	Rp 14.683.018.437
9	100%	Rp 18.353.773.047	Rp 3.670.754.609	Rp 14.683.018.437
10	100%	Rp 18.353.773.047	Rp 3.670.754.609	Rp 14.683.018.437

Lanjutan perhitungan *Discount Cash Flow* (DCF)

Tahun ke	Kapasitas Produksi	Depresiasi	<i>Net Cash Flow</i>		<i>Cumulative Cash Flow</i>	
-2						
-1					Rp	(4.583.686.971)
0					Rp	(15.966.509.617)
1	70%	Rp 1.302.776.840	Rp	11.580.889.746	Rp	(4.385.619.871)
2	90%	Rp 1.302.776.840	Rp	14.517.493.433	Rp	10.131.873.562
3	100%	Rp 1.302.776.840	Rp	15.985.795.277	Rp	26.117.668.839
4	100%	Rp 1.302.776.840	Rp	15.985.795.2	Rp	42.103.464.116
5	100%	Rp 1.302.776.840	Rp	15.985.795.2	Rp	58.089.259.393
6	100%	Rp 1.302.776.840	Rp	15.985.795.2	Rp	74.075.054.670
7	100%	Rp 1.302.776.840	Rp	15.985.795.2	Rp	90.060.849.947
8	100%	Rp 1.302.776.840	Rp	15.985.795.2	Rp	106.046.645.224
9	100%	Rp 1.302.776.840	Rp	15.985.795.2	Rp	122.032.440.501
10	100%	Rp 1.302.776.840	Rp	15.985.795.2	Rp	138.018.235.778

Lanjutan perhitungan *Discount Cash Flow* (DCF)

Tahun ke	Kapasitas Produksi	Trial for i =13%		Trial for i = 30%	
		Discount Factor	Present Value	Discount Factor	Present Value
-2					
-1			Rp (4.583.686.971)		
0			Rp (15.966.509.617)		
1	70%	0.8696	Rp 10.070.338.909	0.7692	Rp 8.908.376.728
2	90%	0.7561	Rp 10.977.310.725	0.5917	Rp 8.590.232.801
3	100%	0.6575	Rp 10.510.919.883	0.4552	Rp 7.276.192.661
4	100%	0.5718	Rp 9.139.930.333	0.3501	Rp 5.597.071.278
5	100%	0.4972	Rp 7.947.765.507	0.2693	Rp 4.305.439.445
6	100%	0.4323	Rp 6.911.100.441	0.2072	Rp 3.311.876.496
7	100%	0.3759	Rp 6.009.652.557	0.1594	Rp 2.547.597.304
8	100%	0.3269	Rp 5.225.784.832	0.1226	Rp 1.959.690.234
9	100%	0.2843	Rp 4.544.160.724	0.0943	Rp 1.507.454.026
10	100%	0.2472	Rp 3.951.444.108	0.0725	Rp 1.159.580.020

Lanjutan perhitungan *Discount Cash Flow* (DCF)

Tahun ke	Kapasitas Produksi	Trial for i = 50%		Trial for i =69%	
		Discount Factor	Present Value	Discount Factor	Present Value
-2					
-1					
0					
1	70%	0.6667	Rp 7.720.593.164	0.5407	Rp 6261.586.337
2	90%	0.4444	Rp 6.452.219.304	0.2923	Rp 4.244.011.290
3	100%	0.2963	Rp 4.736.531.934	0.1581	Rp 2.526.745.991
4	100%	0.1975	Rp 3.157.687.956	0.0855	Rp 1.366.167.758
5	100%	0.1317	Rp 2.105.125.304	0.0462	Rp 738.663.225
6	100%	0.0878	Rp 1.403.416.869	0.0250	Rp 399.382.401
7	100%	0.0585	Rp 935.611.246	0.0135	Rp 215.939.141
8	100%	0.0390	Rp 623.740.831	0.0073	Rp 116.754.550
9	100%	0.0260	Rp 415.827.221	0.0039	Rp 63.127.162
10	100%	0.0173	Rp 277.218.147	0.0021	Rp 34.131.762

Lanjutan perhitungan *Discount Cash Flow* (DCF)

Tahun ke	Kapasitas Produksi	Net Present Value	Pinjaman	Modal Sendiri
-2				
-1				Rp 10.695.269.600
0			Rp 4.583.686.971	
1	70%	Rp 6.261.586.337		
2	90%	Rp 10.505.597.627		
3	100%	Rp 13.032.343.618		
4	100%	Rp 14.398.511.376		
5	100%	Rp 15.137.174.600		
6	100%	Rp 15.536.557.001		
7	100%	Rp 15.752.496.143		
8	100%	Rp 15.869.250.693		
9	100%	Rp 15.932.377.855		
10	100%	Rp 15.966.509.617		

Lanjutan perhitungan *Discount Cash Flow* (DCF)

Tahun ke	Kapasitas Produksi	Bunga Pinjaman	Total Pinjaman	Pengembalian Hutang
-2				
-1		-		
0			Rp 4.583.686.971	-
1	70%	Rp 687.553.046	Rp 5.271.240.017	-
2	90%	Rp 790.686.003	Rp 6.061.926.020	-
3	100%	Rp 909.288.903	Rp 1.821.525.689	Rp 5.149.689.233
4	100%	Rp 273.228.853	0	Rp 2.094.754.543
5	100%			
6	100%			
7	100%			
8	100%			
9	100%			
10	100%			

RIWAYAT HIDUP

Penulis dilahirkan di Jakarta pada tanggal 30 Agustus 1972 sebagai anak kedua dari tiga bersaudara dari pasangan Sugianto dan Chairia. Penulis menyelesaikan pendidikan dasar dan menengah di Jakarta. Pendidikan sarjana di tempuh pada Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknologi Industri Universitas Jayabaya, lulus pada tahun 1997. Pada tahun 2004 penulis mendapatkan beasiswa dari Kementerian Pendidikan Republik Indonesia diperoleh untuk melanjutkan studi S2 pada program studi Teknologi Industri Pertanian, Sekolah Pascasarjana IPB dan menamatkannya pada tahun 2007. Kesempatan untuk melanjutkan ke program doktor pada program studi Teknologi Industri Pertanian, Sekolah Pascasarjana IPB dengan beasiswa dari Kementerian Pendidikan Republik Indonesia diperoleh pada tahun 2010.

Penulis memulai karir sebagai staf pengajar pada Program Studi Teknik Kimia Fakultas Teknologi Industri Universitas Jayabaya pada tahun 1999. Selagi menempuh S3 penulis memperoleh hibah desentralisasi program disertasi doktor dari Kementerian Pendidikan Republik Indonesia tahun anggaran 2014.

Selama menempuh pendidikan S3 penulis mengikuti beberapa seminar dan simposium antara lain. Beberapa karya ilmiah yang merupakan bagian dari program S3 penulis juga telah dan akan diterbitkan pada jurnal ilmiah nasional maupun internasional, sebagai berikut :

1. Widyawati Y, Suryani A, Romli M, Sukardi. 2014. Synthesis of Trimethylolpropane Esters of Calophyllum Methyl Esters : Effect of Temperature and Molar Ratio. *Int. Journal of Renewable Energy Development*, 3(3), 188-192. (telah terbit).
2. Widyawati Y, Suryani A, Romli M, Sukardi. 2015. Transesterification of Calophyllum Oil by Calcium Oxide Catalyst : Optimization and kinetic Model. *Jurnal Teknologi Pertanian* (akan terbit pada volume 25 tahun 2015).