

Ekstraksi Gliserin Dari Biodiesel Menggunakan Deep Eutectic Solvent Berbasis Asam Tanat-Cholin Chloride Sebagai Ekstraktan

Pius D. Ola¹, Albert W. Kusuma¹, Febri O. Nitbani¹, Antonius R. B. Ola²

¹Program studi Kimia, Fakultas Sains dan Teknik, Universitas Nusa Cendana Kupang

²UPT Laboratorium Terpadu Biosains Universitas Nusa Cendana Kupang

Article Received: 14 November 2022

Article Accepted: 27 December 2022

Abstract

Biodiesel is a concern for many parties because it is environmentally friendly, non-toxic, and renewable. One of the problems faced in the use of biodiesel as an alternative energy is the process of purification from impurities and by-products such as glycerin which is complicated and expensive. Glycerin can cause saponification, increase ignition delay, incomplete combustion, blockage and increase engine maintenance costs. In this study, deep eutectic solvents (DES) synthesized from choline chloride (ChCl) salts and tannic acid were used as extractants for the extraction of glycerin from biodiesel synthesized through palm oil transesterification with methanol as a trans substituent and KOH as a catalyst. The effect of the composition of the constituent moles of DES and the ratio of biodiesel-DES mass to glycerin content of biodiesel has been studied. The results showed that the higher the content of ChCl salt in DES and the greater the ratio of biodiesel-DES, the lower the glycerin content in biodiesel, with the highest decrease of 65.7693% (glycerin content after extraction of 2.0193%) obtained from the composition of the mole DES 1:47 (Tannic acid:ChCl) and the mass ratio of biodiesel-DES 1:3. The biodiesel produced has not met SNI 1782, which is 0.02%.

Keywords: Deep Eutectic Solvent; Biodiesel; Glycerin; Tanic Acid; Choline Chloride

Abstrak

Biodiesel menjadi perhatian banyak pihak karena sifatnya yang ramah lingkungan, tidak beracun, dan dapat diperbarui. Salah satu masalah yang dihadapi dalam penggunaan biodiesel sebagai energi alternatif yaitu proses pemurnian dari pengotor maupun produk samping seperti gliserin yang rumit dan mahal. Gliserin dapat menyebabkan saponifikasi, meningkatkan *ignition delay*, pembakaran tidak sempurna, penyumbatan dan meningkatkan biaya perawatan mesin. Dalam penelitian ini, *deep eutectic solvent* (DES) yang disintesis dari garam choline chlorida (ChCl) dan asam tanat digunakan sebagai ekstraktan untuk ekstraksi gliserin dari biodiesel yang disintesis melalui transesterifikasi minyak sawit dengan metanol sebagai trans substituen dan KOH sebagai katalis. Pengaruh komposisi mol penyusun DES dan rasio massa biodiesel-DES terhadap kandungan gliserin biodiesel telah diteliti. Hasil penelitian menunjukkan bahwa semakin tinggi kandungan garam ChCl dalam DES dan semakin besar rasio biodiesel-DES maka semakin rendah kandungan gliserin dalam biodiesel, dengan penurunan tertinggi 65,7693% (kandungan gliserin setelah ekstraksi sebesar 2,0193%), diperoleh dari komposisi mol DES 1:47 (Asam tanat:ChCl) dan rasio massa biodiesel-DES 1:3. Biodiesel yang dihasilkan belum memenuhi SNI 1782 yaitu 0,02%.

Kata kunci: Deep Eutectic Solvent; Biodiesel; Gliserin; Asam Tanat; Choline Chloride

Pendahuluan

Penurunan persediaan bahan bakar fosil (minyak bumi) menjadi perhatian banyak pihak mengingat permintaan yang terus meningkat dari tahun ke tahun. Peningkatan populasi dunia dan pendapatan menjadi faktor utama yang mempengaruhi pertumbuhan

permintaan energi. Diperkirakan populasi dunia akan bertambah 8,8 juta pada tahun 2035, yang akan meningkatkan kebutuhan akan energi¹. Selain menjadi perhatian dikarenakan permintaan dan persediaannya, penggunaan bahan bakar fosil menyebabkan beberapa masalah lingkungan seperti pemanasan global, polusi udara, hujan asam, penipisan lapisan ozon dan penggundulan hutan secara berlebihan².

Biodiesel menjadi salah satu alternatif pengganti bahan bakar fosil, selain angin, air, panas bumi, hidrogen dan nuklir, mengingat sifatnya yang ramah lingkungan, tidak beracun, memiliki sifat yang mirip dengan bahan bakar fosil, dan dapat diperbaharui³. Biodiesel diperoleh dari konversi trigliserida menjadi alkil ester melalui reaksi transesterifikasi, dengan gliserin dan beberapa kontaminan (seperti residu katalis, kelebihan alkohol, logam, gliserida tak terkonversi/terkonversi sebagian dan sabun) terkandung di dalamnya. Gliserin dalam biodiesel terbentuk sebagai produk samping transesterifikasi yang membentuk fase berbeda dari biodiesel. Keberadaan gliserin dalam biodiesel membatasi aplikasinya sebagai bahan bakar.

Gliserin dalam biodiesel akan mempengaruhi performa mesin⁴. Gliserin memiliki kemampuan untuk mengikat air, yang dapat menyebabkan saponifikasi dan mendukung pertumbuhan mikroorganisme yang terakumulasi sebagai sedimen yang dapat menyebabkan penyumbatan pada filter⁵. Selain itu adanya gliserida yang tak terkonversi atau terkonversi sebagian dapat mengalami hidrolisis, dengan adanya air, menghasilkan asam lemak yang dapat merusak permukaan tangki bahan bakar. Gliserin dapat mengalami polimerisasi dengan ikatan rangkap tak jenuh dari biodiesel, akibatnya viskositas akan meningkat sehingga meningkatkan *ignition delay* dan pembakaran menjadi tidak sempurna. Pembakaran tidak sempurna dapat menghasilkan *particulate matter* dan gas CO yang berbahaya bagi lingkungan. Gliserin juga memiliki viskositas yang tinggi, yang dapat menyebabkan penyumbatan pada filter dan saluran bahan bakar. Selain mempengaruhi performa mesin, gliserin juga dapat meningkatkan biaya perawatan mesin. European Norm (EN) 14214 dan American Society for Testing and Materials (ASTM) 6721 mengatur batas kandungan gliserin dalam biodiesel sebesar 0,02 mol% dan 0,02 wt%⁶.

Pemisahan gliserin dari biodiesel menjadi salah satu faktor dalam usaha komersialisasi biodiesel sebagai alternatif bahan bakar. Fase gliserin dapat dipisahkan dari biodiesel dengan cara dekantasi, namun pemisahan dengan cara ini tidak efektif mengingat gliserin memiliki afinitas terhadap biodiesel. Gomes et al⁷, menyatakan dekantasi terbilang efektif dari sisi biaya, namun membutuhkan waktu yang lama untuk menghasilkan pemisahan yang baik. Metode konvensional yang sering digunakan untuk ekstraksi gliserin yaitu pencucian basah (*wet washing*) dan pencucian kering (*dry washing*). Pencucian basah menghasilkan air limbah yang berbahaya bagi lingkungan dan membutuhkan biaya yang cukup besar. Pencucian kering memiliki bidang sentuh yang rendah dan melibatkan tambahan proses dalam produksi biodiesel yang dapat meningkatkan biaya produksi. Faccini et al⁸, mempelajari kemampuan adsorpsi beberapa adsorbent dalam pemurnian biodiesel. Diketahui magnesol (1%) dan silica (2%) menghasilkan biodiesel dengan kandungan gliserin 0,03 wt%,. Berrios dan Skelton⁹, menggunakan magnesol untuk

pemurnian biodiesel dan dihasilkan biodisel dengan kandungan gliserin 0,03 wt%. Hasil penelitian di atas menunjukkan bahwa kadar gliserin hasil pemurnian belum memenuhi standar. Oleh karena itu perlu dicari bahan lain untuk mengekstraksi gliserin dari biodiesel.

DES menjadi perhatian banyak pihak mengingat kepolarnya yang dapat divariasikan berdasarkan komponen penyusun dan rasio komponen tersebut. Wang et al¹⁰, dalam studinya mengenai pemanfaatan DES dalam pemisahan CO₂, diketahui kapasitas maksimum dan kemampuan absorpsi DES dipengaruhi oleh jenis *hydrogen bond acceptor* (HBA) dan *hydrogen bond donor* (HBD). Stabilitas termal yang tinggi, volatilitas dan tekanan uap rendah, tidak beracun serta mudah disintesis menjadikan DES sebagai alternatif beberapa pelarut berbahaya yang sering digunakan dalam proses ekstraksi¹¹. Pembentukan DES melibatkan interaksi komponen penyusunnya melalui ikatan hidrogen. Keberadaan ikatan hidrogen ini, membuat DES memiliki afinitas terhadap gliserin¹². Prinsip ekstraksi gliserin dari biodiesel menggunakan DES yaitu ekstraksi cair-cair. Ekstraksi cair-cair dapat dilakukan dengan peralatan sederhana, serta memberikan efisiensi dan selektivitas yang tinggi, dengan jenis ekstraktan menjadi faktor utama¹³.

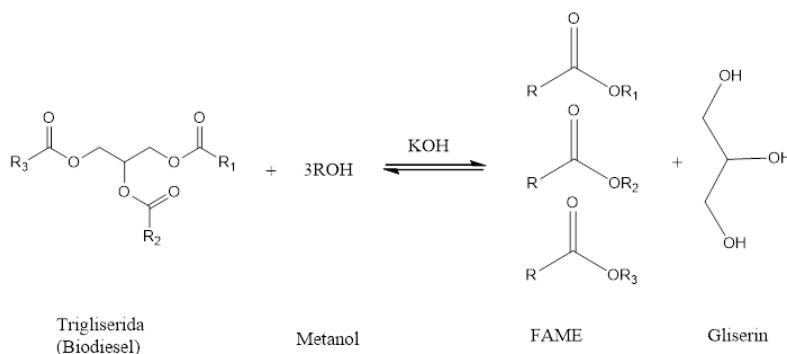
Hayyan et al¹⁴, melakukan pemisahan gliserin dari biodiesel (0,24% kandungan gliserin) menggunakan DES (Cholin chloride-gliserin), diketahui kuantitas Cholin chloride dalam DES proporsional dengan gliserin yang terekstraksi. Hasil ini sesuai dengan studi yang dilakukan Abbott et al¹⁵, yang membandingkan DES dari 5 garam berbeda golongan ammonium kuartener dalam ekstraksi gliserin dari biodiesel. Selain itu, rasio biodiesel-DES berbanding terbalik dengan kandungan gliserin dalam biodiesel. Biodiesel yang dihasilkan memenuhi standar gliserin dari biodiesel EN14214 dan ASTM D6751. Date¹⁶ melakukan sintesis dan karakterisasi DES berbasis ChCl-asam tanat. Diketahui perbandingan molar ChCl terhadap asam tanat sebesar 43:1. Diharapkan kuantitas ChCl yang tinggi dalam DES yang disintesis serta asam tanat yang merupakan golongan poliol akan memiliki kemampuan lebih baik dalam mengekstrasi gliserin dari biodiesel. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui kemampuan DES berbasis asam tanat-choline chloride untuk mengekstraksi gliserin dari biodisel.

Hasil dan Pembahasan

Sintesis Biodiesel

Biodiesel merupakan hasil dari reaksi transesterifikasi minyak tumbuhan (*Vegetabel oil*) atau lemak hewan dengan alkohol dan katalis, digunakan sebagai energi alternatif untuk mesin diesel¹⁷. Telah dilakukan sintesis biodiesel dari minyak sawit dengan metode transesterifikasi yang menggunakan metanol sebagai trans substituent gliserin dan kalium hidroksida (KOH) sebagai katalis. Tahap awal sintesis melibatkan pembentukan kalium metoksi dengan mencampurkan metanol dan kalium hidroksida pada temperatur 50°C 200 rpm selama 3 menit. Pemanasan dan pengadukan dimaksudkan untuk mempercepat reaksi. Pemilihan temperatur 50°C selama pembentukan kalium metoksi bertujuan meminimalkan penguapan metanol (titik didih metanol 64.7°C). Penggunaan kalium hidroksida 1% dimaksudkan untuk mencegah saponifikasi antara asam lemak dan kalium hidroksida.

Selanjutnya kalium metoksi dan trigliserida (minyak sawit) direaksikan pada temperatur 50°C, 400 rpm selama 60 menit. Pemanasan dengan temperatur yang terlalu tinggi dan pengadukan yang lama dapat menyebabkan reaksi balik mengingat reaksi transesterifikasi merupakan reaksi dapat balik (*reversible*).



Gambar 1. Persamaan reaksi sintesis biodiesel

Gliserin dan ester (Gambar 1) yang dihasilkan memiliki densitas yang berbeda, dimana gliserin memiliki densitas yang lebih besar dari ester, sehingga dapat dipisahkan. Campuran dibiarkan selama 3 jam untuk memungkinkan terjadinya pemisahan fase atas dan fase bawah. Waktu 3 jam dipilih karena jika dibiarkan terlalu lama dapat menyebabkan difusi balik gliserin ke fasa biodiesel mengingat gliserin memiliki afinitas tertentu terhadap biodiesel¹⁸. Hasil pengamatan menunjukkan biodiesel yang dihasilkan memiliki viskositas yang lebih rendah secara tampilan dibanding minyak sawit. Biodiesel yang dihasilkan ditampilkan pada Gambar 2.



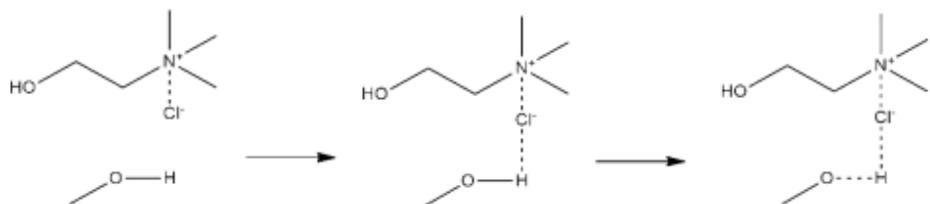
Gambar 2. Biodiesel hasil sintesis

Sintesis DES

DES (*Deep Eutectic Solvent*) merupakan campuran yang dibentuk melalui ikatan hidrogen antara komponen penyusunnya dan membentuk cairan pada temperatur ruang. DES dibentuk oleh HBD (*Hydrogen Bond Donor*) dan HBA (*Hydrogen Bond Acceptor*), dimana kedua spesi ini memiliki titik leleh yang lebih tinggi dari DES yang dihasilkan¹⁹.

Dalam penelitian ini DES disintesis dari asam tanat sebagai HBD dan choline chloride sebagai HBA, dengan perbandingan HBD terhadap HBA yaitu 1:43, 1:45, dan 1:47. Sintesis DES dilakukan dengan mencampur HBD dan HBA, dipanaskan pada temperatur 80°C (yang merupakan titik eutectic) sambil diaduk selama ±4 jam. Proses ini menghasilkan cairan yang tidak memadat kembali ketika dibiarkan pada suhu ruang. Pengadukan

dilakukan selama pemanasan bertujuan meningkatkan mobilitas partikel sehingga mempercepat terjadinya interaksi. Ketiga jenis DES memiliki tampilan fisik yang relatif sama, yaitu cairan bening coklat kemerahan. Hasil ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan Date¹⁶, yang mensintesis dan menkarakterisasi DES berbasis asam tanat-ChCl. DES terbentuk akibat adanya interaksi ikatan hidrogen (Gambar 3) antara klorin dari ChCl dan hidrogen dari asam tanat. Interaksi ini menurunkan energi kisi antara komponen penyusun DES sekaligus meningkatkan entropi campuran. Struktur tidak simetri dari komponen penyusun DES memperbesar nilai entropi sehingga dimungkinkan terbentuk cairan DES.



Gambar 3. Mekanisme interaksi HBD dan HBA

DES yang disintesis membutuhkan jumlah ChCl yang besar untuk setiap mol asam tanat. Hal ini terjadi karena struktur asam tanat dengan banyak gugus -OH sehingga membutuhkan banyak ion Cl⁻ yang berasal dari ChCl untuk membentuk ikatan hydrogen. Interaksi ini menurunkan energy kisi yang pada gilirannya mengubah ChCl dan asam tanat dari fase padat menjadi cair. DES hasil sintesis ditampilkan pada Gambar 4.



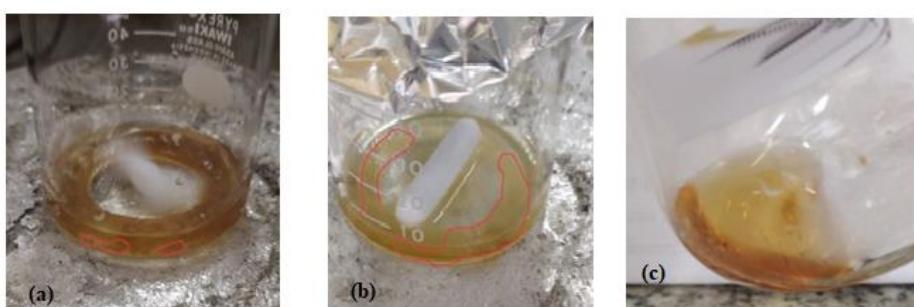
Gambar 4. DES hasil sintesis

Ekstraksi Gliserin dari Biodiesel

Gliserin memiliki densitas yang lebih besar dari biodiesel sehingga dapat dipisahkan dengan dekantasi, namun gliserin memiliki afinitas tertentu terhadap biodiesel, sehingga proses dekantasi tidak akan menghasilkan biodisel yang bebas gliserin. Menurut Gomes et al⁷ keberadaan gliserin tak dapat dipisahkan hanya dengan teknik dekantasi, sehingga kandungan gliserin dalam biodiesel masih melebihi nilai yang dipersyaratkan oleh ASTM. Oleh karena itu diperlukan reagen tertentu untuk memisahkan gliserin tersebut.

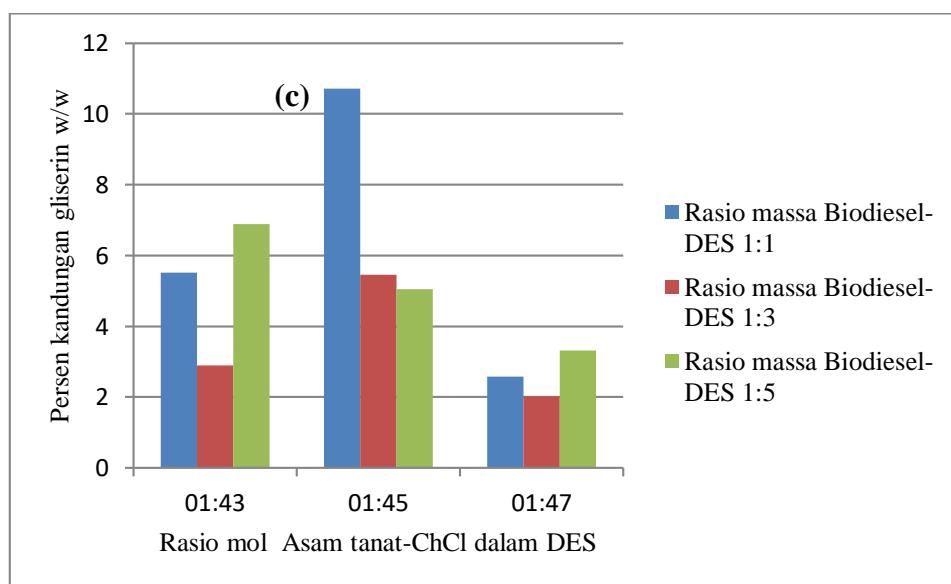
Dalam penelitian ini DES yang disintesis dari asam tanat dan choline cloride digunakan sebagai ekstraktan untuk ekstraksi glierin dari biodisel. Rasio massa biodiesel terhadap DES yang digunakan yaitu 1:1, 1:2, dan 1:3. Campuran biodiesel-DES diaduk dengan kecepatan 100 rpm selama 30 menit. Campuran didiamkan dalam desikator selama 1 jam untuk memungkinkan terjadinya pemisahan antara DES dan biodiesel, karena

keduanya memiliki densitas yang berbeda. Pengadukan akan memperbesar mobilitas partikel sehingga meningkatkan interaksi yang memungkinkan terjadinya ekstraksi gliserin oleh DES. Tampilan campuran biodiesel-DES ditunjukkan pada Gambar 5.



Gambar 5. Campuran biodiesel-DES (a) awal pengadukan (b) setelah pengadukan (c) setelah didiamkan selama 1 jam

Ketika DES ditambahkan di tengah gelas beaker, teramat DES menyebar secara perlahan dan tidak bercampur dengan biodiesel karena memiliki densitas yang berbeda, dan membentuk dua fasa (fase yang ditandai garis merah merupakan fasa DES), dengan DES berada di fasa bawah (membentuk semacam butiran) dan biodiesel di fasa atas (Gambar 5). Pada tahap awal pengadukan (5.a) DES membentuk butiran-butiran terdispersi di dasar beaker. Di akhir pengadukan (5.b), DES tersebar membentuk fasa berbeda menyerupai sedimen di luar area *magnetic stirrer*. Pendiaman pada temperatur ruang (5.c) (beaker dimiringkan) menghasilkan pemisahan yang tegas dari kedua campuran dimana fase atas adalah biodiesel dan fase bawah adalah DES. Biodiesel yang telah diekstraksi selanjutnya ditentukan kandungan gliserinnya menggunakan HPLC. Gambar 6 memperlihatkan persen kandungan gliserin dalam biodiesel setelah ekstraksi.



Gambar 6. Persen gliserin dalam biodiesel setelah diekstraksi dengan DES

Dari Gambar 6 diketahui peningkatan kandungan ChCl dalam DES cenderung berbanding terbalik dengan kandungan gliserin dari biodiesel. Hal ini disebabkan karena semakin banyak ChCl dalam DES maka semakin banyak pula gliserin yang ditarik oleh DES

akibat adanya interaksi ikatan hidrogen antara gliserin dalam biodiesel dengan klorin dalam DES maupun dengan ikatan hidrogen dalam DES secara keseluruhan²⁰.

Kandungan gliserin dalam biodiesel juga dipengaruhi oleh rasio massa biodiesel terhadap DES, dimana peningkatan massa DES cenderung menurunkan kandungan gliserin. Adapun penurunan kandungan gliserin dapat dilihat pada Tabel 1.

Table 1. Hasil perhitungan kandungan gliserin

Nama Sampel*	Persen Kandungan Gliserin (%)	%penurunan gliserin
Tanpa ekstraktan	5,8991%	-
A 1:1	5,5217	6,3976
A 1:3	2,8984	50,8671
B 1:3	5,4484	7,6401
B 1:5	5,0466	14,4513
C 1:1	2,5813	56,2425
C 1:3	2,0193	65,7693
C 1:5	3,3234	43,6626

*Jenis DES A ChCl : Asam tanat = 43:1, B ChCl : Asam tanat = 45:1, C ChCl : Asam tanat = 47:1 dalam Rasio massa Biodiesel:DES

Dari Tabel 3 diketahui rata-rata kandungan gliserin dalam biodiesel setelah ekstraksi menggunakan DES lebih rendah dibanding tanpa ekstraksi. Adapun penurunan terendah kandungan gliserin yaitu sebesar 65,7693% untuk DES 1:47 dengan rasio massa biodiesel terhadap DES 1:3. Biodiesel yang telah diekstraksi memiliki kandungan gliserin yang lebih tinggi dari standar SNI 7182 0,02 wt%, dengan rentang kandungan gliserin berkisar 2,0193% hingga 5,5217%.

Kemampuan ekstraksi dari DES dipengaruhi oleh struktur komponen penyusunnya. Struktur meruah (*bulky*) dari komponen penyusun DES dapat memperkecil radius ruang dalam DES. Hal ini akan meningkatkan viskositas dari DES. Viskositas cairan berkaitan dengan radius ruang atau kemudahan suatu cairan bergerak. Radius ruang yang kecil dapat menghambat penetrasi spesi yang akan diekstraksi. Dengan demikian, untuk menghasilkan DES dengan kemampuan ekstraksi yang baik maka diperlukan komponen penyusun dengan struktur yang tidak meruah.

Pernyataan di atas didukung oleh studi yang dilakukan Abbott et al²¹, yang mempelajari pengaruh ukuran komponen penyusun DES terhadap konduktivitas. Konduktivitas suatu materi dipengaruhi oleh viskositas, dimana viskositas dipengaruhi oleh ruang materi tersebut. Semakin rendah viskositas (semakin besar ruang) maka semakin besar konduktivitas.

Kesimpulan

Telah dilakukan sintesis Deep Eutectic Solvent (DES) yang tersusun dari Choline Chloride (ChCl) dan Asam Tanat, sebagai ekstraktan guna mengekstraksi gliserin dari biodiesel. Diketahui kandungan terendah gliserin dalam biodiesel diperoleh dengan mengaplikasikan DES dengan komposisi mol 1:47 dan rasio massa biodiesel terhadap DES 1:3, yaitu 2,0193% dengan persen penurunan terhadap biodiesel tanpa ekstraksi sebesar

65,7693%. Adanya ikatan hidrogen dalam DES memungkinkan terjadinya ekstraksi gliserin dari biodiesel.

Daftar Pustaka

1. Mohd Noor, C. W., Noor, M. M., & Mamat, R. (2018). Biodiesel as alternatif fuel for marine diesel engine applications: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 94, 127–142. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.05.031>
2. Verma, P., Sharma, M. P., & Dwivedi, G. (2016). Impact of alkohol on biodiesel production and properties. *renewable and Sustainable Energy Reviews*, 56, 319–333. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.11.048>
3. Lin, C.-Y. (2013). Strategies for promoting biodiesel use in marine vessels. *Marine Policy*, 40, 84–90. doi:10.1016/j.marpol.2013.01.003. <https://doi.org/10.1016/j.marpol.2013.01.003>
4. Dwivedi, G., Jain, S., & Sharma, M. P. (2011). Impact analysis of biodiesel on engine performance - A review. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 15, Issue 9, pp. 4633–4641). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.07.089>
5. Banga, S and Varshney, K.P. (2010). Effect of impurities on performance of biodiesel: A review. *Journal of Scientific & Industrial Research*, 69, 575–579. (PDF) Effect of impurities on performance of biodiesel: A review (researchgate.net)
6. Shahbaz, K. A.; Mjalli, F. S.; Hashim, M. A.; AlNashef, I. M. (2010) Using deep eutectic solvents for removal glycerol from palm oil-based biodiesel. *J. Appl. Sci.*, 10 (24), 3349–3354
7. Gomes, M. C. S., Pereira, N. C., & Barros, S. T. D. de. (2010). Separation of biodiesel and glycerol using ceramic membranes. *Journal of Membrane Science*, 352(1-2), 271–276. doi:10.1016/j.memsci.2010.02.030
8. Faccini, C. S., da Cunha, M. E., Moraes, M. S. A., Krause, L. C., Manique, M. C., Rodrigues, M. R. A., Benvenutti, E. v., & Caramão, E. B. (2011). Dry washing in biodiesel purification: A comparative study of adsorbents. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 22(3), 558–563. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532011000300021>
9. Berrios, M., & Skelton, R. L. (2008). Comparison of purification methods for biodiesel. *Chemical Engineering Journal*, 144(3), 459–465. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.07.019>
10. Wang, G. N., Dai, Y., Hu, X. B., Xiao, F., Wu, Y. T., Zhang, Z. B., & Zhou, Z. (2012). Novel ionic liquid analogs formed by triethylbutylammonium carboxylate-water mixtures for CO₂ absorption. *Journal of Molecular Liquids*, 168, 17–20. doi:10.1016/j.molliq.2011.12.006
11. Gu, L., Huang, W., Tang, S., Tian, S., & Zhang, X. (2015). A novel deep eutectic solvent for biodiesel preparation using a homogeneous base catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 259, 647–652. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.08.026>
12. Shahbaz, K., Mjalli, F. S., Hashim, M. A., & AlNashef, I. M. (2011). Using Deep Eutectic Solvents Based on Methyl Triphenyl Phosphonium Bromide for the Removal of Glycerol from Palm-Oil-Based Biodiesel. *Energy & Fuels*, 25(6), 2671–2678. doi:10.1021/ef2004943
13. Ola, P. D., & Matsumoto, M. (2018). Use of deep eutectic solvent as extractant for separation of Fe (III) and Mn (II) from aqueous solution. *Separation Science and Technology*, 1–7. <https://doi.org/10.1080/01496395.2018.1517796>
14. Hayyan, M., Mjalli, F. S., Hashim, M. A., & AlNashef, I. M. (2010). A novel technique for separating glycerine from palm oil-based biodiesel using ionic liquids. *Fuel Processing Technology*, 91(1), 116–120. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.09.002>
15. Abbott, A. P., Cullis, P. M., Gibson, M. J., Harris, R. C., & Raven, E. (2007). Extraction of glycerol from biodiesel into a eutectic based ionic liquid. *Green Chemistry*, 9(8), 868. doi:10.1039/b702833d
16. Date, K.Y. (2021). Sintesis dan Karakterisasi Deep Eutectic Solvent(DES) Berbasis Kolin Klorida(ChCl) dengan Hydrogen Bond Donor(HBD) Asam Tanat.(Skripsi, Universitas Nusa Cendana)
17. Yusuf, N. N. A. N., Kamarudin, S. K., & Yaakub, Z. (2011). Overview on the current trends in biodiesel production. *Energy Conversion and Management*, 52 (7), 2741–2751. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2010.12.004>

18. Chozhavendhan, S., Vijay Pradhap Singh, M., Fransila, B., Praveen Kumar, R., & Karthiga Devi, G. (2020). A review on influencing parameters of biodiesel production and purification processes. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 1-2, 1–6. doi:10.1016/j.crgsc.2020.04.002
19. Smith, E. L., Abbott, A. P., & Ryder, K. S. (2014). Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications. *Chemical Reviews*, 114(21), 11060–11082. doi: 10.1021/cr300162p
20. Hansen, B. B., Spittle, S., Chen, B., Poe, D., Zhang, Y., Klein, J. M., Horton, A., Adhikari, L., Zelovich, T., Doherty, B. W., Gurkan, B., Maginn, E. J., Ragauskas, A., Dadmun, M., Zawodzinski, T. A., Baker, G. A., Tuckerman, M. E., Savinell, R. F., & Sangoro, J. R. (2021). Deep Eutectic Solvents: A Review of Fundamentals and Applications. In *Chemical Reviews* (Vol. 121, Issue 3, pp. 1232–1285). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00385>
21. Abbott, A. P., Capper, G., & Gray, S. (2006). Design of Improved Deep Eutectic Solvents Using Hole Theory. *ChemPhysChem*, 7(4), 803–806. doi:10.1002/cphc.200500489

Metodologi

Sintesis Biodiesel

Campuran metanol dan KOH 1% dalam erlenmeyer 500 ml dipanaskan di atas hotplate selama 3 menit pada 50°C, 200 rpm. Ditambahkan palm oil ke dalam Erlenmeyer, dipanaskan selama 60 menit pada 50°C, 400 rpm. Campuran dipindahkan ke dalam corong pisah, didiamkan selama 3 jam hingga terbentuk dua fasa. Dipisahkan masing-masing fasa dan disimpan fasa atas dalam desikator.

Sintesis DES

ChCl dipanaskan pada suhu 100°C selama 3 menit. Dimasukan ChCl ke dalam masing-masing Erlenmeyer berisi asam tanat dengan massa tertentu. Tutup dengan aluminium foil, panaskan pada temperatur 80°C sambil diaduk pada 200 rpm menggunakan magnetic stirrer selama ±4 jam atau hingga terbentuk cairan bening. Ditempatkan Erlenmeyer yang berisi campuran ChCl dan asam tanat dalam desikator. Buat DES dengan tiga rasio molar asam tanat terhadap choline chloride (1:43, 1:45, 1:47).

Tabel 2. Komposisi mol komponen DES

Jenis DES	ChCl : Asam tanat
A	43 : 1
B	45 : 1
C	47 : 1

Ekstraksi Gliserin dari Biodiesel

Campur biodiesel dan DES dengan perbandingan tertentu (1:1, 1:3, 1:5). Pengadukan campuran dilakukan pada 100 rpm selama 30 menit. Diamkan campuran selama 1 jam pada temperatur kamar dalam desikator. Analisis kandungan gliserin dalam biodiesel menggunakan instrumen high performance liquid chromatography (HPLC).

Table 3. Rasio massa biodiesel terhadap DES

DES	Rasio massa Biodiesel:DES		
	1:1	1:3	1:5
A	1:1	1:3	1:5
B	1:1	1:3	1:5
C	1:1	1:3	1:5

Analisis menggunakan HPLC

Campurkan biodiesel dan metanol dengan perbandingan 1:3. Sentrifugasi campuran selama kurang lebih 5 menit. Injeksikan campuran ke dalam kolom, dengan spesifikasi flow rate 2 ml per menit isocratic, panjang gelombang 235 nm, waktu 20 menit, fase gerak metanol, jenis kolom Reversed-Phase Columns Luna 5u C8(2) 100 A, ukuran kolom 250x10 mm, volume sampel 20 mikroliter, detektor UV.