

## EVALUASI PENGARUH KONSENTRASI ASAM SULFAT PADA PROSES IMPREGNASI TERHADAP AKTIVITAS KATALIS $SO_4^{2-}/TiO_2$ PADA ESTERIFIKASI DESTILAT ASAM LEMAK MINYAK SAWIT

Hb. Slamet Yulistiono<sup>1)</sup>, Joice Manga<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Dosen Jurusan Teknik Kimia Politeknik Negeri Ujung Pandang, Makassar

### ABSTRACT

This research is related to the synthesis of  $SO_4^{2-}/TiO_2$  solid catalyst and their application in the production of biodiesel from palm fatty acid distillate (PFAD) through the chemical esterification reaction pathway using ethanol. The focus of the research includes evaluating the effect of sulfuric acid concentration on the catalyst synthesis process with impregnation. The catalytic effect reviewed is the conversion rate of the formation of biodiesel with ethyl ester type, composition and physical properties of biodiesel products. The results showed that  $TiO_2$  powder impregnated using  $H_2SO_4$  with a concentration of 2 M, based on FT-IR instrument analysis had the most complete functional groups such as sulfites, sulfonates, sulfates, and inorganic sulfates, so it was expected to have a better catalytic effect. The catalytic effect test through the PFAD esterification reaction which was carried out during 4 hour reaction time with the reaction temperature of 80°C, the stirring speed of 250 rpm, and the ethanol/PFAD molar ratio of 13 and the catalyst/PFAD weight ratio of 5% produced biodiesel with 97.7 % conversion and physical properties including density and viscosity in accordance with the ASTM D-6751 standards.

**Keywords** : *catalyst of sulfonated titanium dioxide, palm fatty acid distillate, esterification, ethyl ester, biodiesel*

### 1. PENDAHULUAN

Perkembangan teknologi pembuatan biodiesel kini menghadapi tantangan baru, yakni adanya tuntutan yang makin kuat akan lingkungan yang bersih tanpa polusi. Dulu, proses pembuatan biodiesel dibantu dengan menggunakan katalis homogen yang bersifat basa atau asam. Penggunaan katalis-katalis homogen diatas hanya sekali pakai saja dan akan menghasilkan limbah kimia yang berbahaya jika langsung dibuang di alam sekitar. Selain daripada itu, proses produksi juga direpotkan dengan proses pencucian produk yang harus dilakukan sehingga berujung pada mahalnya produk biodiesel. Selain penggunaan bahan baku yang terbarukan dan bukan merupakan bahan makanan, maka solusi lainnya adalah penggunaan katalis padat yang disintesis dengan metode yang tepat sehingga memiliki efek katalitik terbaik, dapat digunakan berulang-kali, dan menghasilkan lebih sedikit limbah kimia.

Destilat asam lemak minyak sawit (DALMS) adalah produk samping pada proses pengolahan minyak goreng sawit, merupakan sumber asam lemak yang terbarukan dan bukan merupakan bahan makanan. Ketersediaan bahan ini sangat melimpah, oleh karenanya sangat berpotensi menjadi bahan baku pembuatan biodiesel melalui jalur reaksi kimia esterifikasi menggunakan alkohol dan dengan bantuan katalis [1].

Penelitian tentang reaksi esterifikasi DALMS menggunakan etanol dan katalis cair berupa larutan asam sulfat pekat ( $H_2SO_4$ ) selama waktu reaksi 90 menit dilaporkan hanya mampu menghasilkan etil ester dengan konversi maksimal hanya 92% [2]. Berkaitan dengan sintesis katalis padat, maka telah dilaporkan pula penggunaan oksida logam sebagai penyangga katalis sehingga dapat memberikan efek katalitik yang maksimum [3]. Dalam hal ini, situs aktif katalis sulfat dapat dimasukkan ke dalam pori-pori penyangga katalis oksida logam melalui beberapa cara, diantaranya adalah metode impregnasi dan diakhiri dengan kalsinasi. Berikutnya telah dibuktikan pula bahwa penggunaan penyangga katalis yang berbasis pada oksida logam seperti  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ , dan  $SiO_2$  dapat membuat tahapan proses menjadi lebih efisien dan ada tendensi terjadinya reaksi transesterifikasi dan esterifikasi secara simultan [4]. Katalis  $SO_4^{2-}/TiO_2$  pernah disintesis dan sukses digunakan untuk produksi biodiesel metil ester melalui reaksi esterifikasi DALMS [5] dan reaksi transesterifikasi minyak jelantah [6]. Katalis dengan dua jenis penyangga  $TiO_2$  dan  $SiO_2$  juga dilaporkan telah berhasil disintesis dan diaplikasikan untuk mengkonversi DALMS menjadi metil ester [7].

Secara umum, katalis  $SO_4^{2-}/TiO_2$  dapat disintesis melalui metode impregnasi, yakni dimulai dengan perendaman serbuk  $TiO_2$  didalam larutan  $H_2SO_4$  dengan konsentrasi 2 M selama 6 jam dengan kecepatan pengadukan 250 rpm, lalu diakhiri dengan kalsinasi pada suhu 500 °C selama 4 jam. Informasi berkaitan

<sup>1</sup> Korespondensi penulis: Hb. Slamet Yulistiono, Telp 081210243464, slamethb@poliupg.ac.id

dengan pengaruh konsentrasi  $H_2SO_4$  yang digunakan pada proses impregnasi umumnya sangat jarang ditemukan, padahal konsentrasi  $H_2SO_4$  ini sangat menentukan tingkat pencemar limbah yang dihasilkan dari proses sintesis katalis dan proses produksi biodiesel.

Penelitian ini bertujuan mengevaluasi pengaruh konsentrasi  $H_2SO_4$  yang digunakan pada proses impregnasi sehingga pada akhirnya nanti, diperoleh katalis  $SO_4^{2-}/TiO_2$  yang mengandung potensi pencemar lingkungan sekecil-kecilnya tetapi masih memiliki efek katalitik yang baik.

## 2. METODE PENELITIAN

Kegiatan penelitian dilaksanakan di Laboratorium Jurusan Teknik Kimia Politeknik Negeri Ujung Pandang. Pada proses sintesis katalis dibutuhkan bahan penelitian seperti serbuk  $TiO_2$  dan  $H_2SO_4$  0,5 ; 1 ; 1,5 dan 2 M, dan alat penelitian seperti termometer, neraca analitik, motor dan batang pengaduk, penyaring vakuum, kertas saring, dan tanur dan sejumlah wadah dan gelas-gelas kimia. Pada proses reaksi esterifikasi untuk uji efek katalitik dibutuhkan bahan-bahan seperti etanol, destilat asam lemak minyak sawit (DALMS), dan alat penelitian seperti reaktor labu leher 3 yang dilengkapi dengan *thermometer setting*, *reflux condensor*, *heating mantle*, motor dan batang pengaduk, neraca analitik, *hot plate*, pompa akuarium dan gelas-gelas kimia secukupnya.

### Sintesis Katalis Padat $SO_4^{2-}/TiO_2$

Sintesis katalis  $SO_4^{2-}/TiO_2$  dilakukan secara impregnasi, untuk itu mula-mula serbuk  $TiO_2$  direndam di dalam larutan  $H_2SO_4$ . Campuran diaduk terus dengan kecepatan pengadukan 250 rpm selama 6 jam dan setelah itu dilakukan penyaringan dengan menggunakan penyaring Buchner. Padatan yang diperoleh kemudian ditiriskan dan dikeringkan pada suhu 105 °C selama 24 jam. Bahan katalis tersebut selanjutnya dikalsinasi selama 4 jam di dalam tanur pada suhu 500 °C. Produk kalsinasi yang diperoleh kemudian ditumbuk halus dan akhirnya disimpan dalam botol atau bejana berpenutup rapat untuk digunakan sebagai katalis pada proses reaksi kimia esterifikasi DALMS dan sebagai sampel pada analisis menggunakan instrumen FT-IR.

Kegiatan sintesis katalis  $SO_4^{2-}/TiO_2$  ini dilakukan dengan menggunakan rasio volume serbuk  $TiO_2$  dan larutan  $H_2SO_4$  sebesar 1:2 dan dengan memvariasikan konsentrasi  $H_2SO_4$  sebesar 0,5 ; 1,0 ; 1,5 dan 2 M.

### Uji Performa Katalis Melalui Reaksi Esterifikasi DALMS

Katalis-katalis padat yang dihasilkan selanjutnya diuji efek katalitiknya melalui reaksi esterifikasi asam-asam lemak yang terkandung dalam destilat asam lemak minyak sawit ( DALMS ) dengan kondisi operasi yang konstan, yakni rasio molar etanol/DALMS 13, rasio berat katalis/DALMS 5%, suhu reaksi 80 °C, kecepatan pengadukan 250 rpm.

Mula-mula sejumlah DALMS dicairkan dengan menggunakan *hot plate*, kemudian setelah mencair dimasukkan ke dalam reaktor yang telah diatur pada kondisi operasinya. Berturut-turut kemudian dimasukkan sejumlah etanol dan katalis padat. Setelah reaktor mencapai kondisi operasi yang diinginkan, ditetapkanlah waktu mulai reaksi selama 4 jam.

Setelah waktu reaksi tercapai, reaktor kemudian dimatikan. Setelah reaktor menjadi dingin, semua material dalam reaktor dikeluarkan dan langsung dilakukan pemisahan katalis dengan menggunakan penyaring Buchner. Bagian filtrat yang diperoleh kemudian ditempatkan di corong pisah untuk menjalani proses *settling* secara grafitasi sehingga dapat dipisahkan sekali lagi bagian-bagian padatan dan cairan. Bagian cairan yang diperoleh kemudian dipanaskan hingga 115 °C untuk menyingkirkan komponen air dan etanol. Produk akhirnya ditampung dalam wadah berpenutup rapat. Analisis kadar asam lemak bebas sisa ( yang tidak bereaksi ) kemudian dilakukan dengan metoda titrasi asam basa.

Produk reaksi terbaik adalah produk yang memiliki kadar asam lemak bebas sisa terendah dan digunakan sebagai penentu konsentrasi  $H_2SO_4$  terbaik. Produk reaksi terbaik kemudian dianalisis lagi tentang sifat-sifat fisisnya meliputi densitas dan viskositas dan tentang komponen-komponen penyusunnya menggunakan instrument GC-MS. Berdasarkan data analisis menggunakan GC-MS terhadap bahan baku DALMS dan produk reaksi terbaik, maka (1) dikumpulkan persentase asam-asam lemak atau ester-ester asam lemak sehingga dapat dihitung persentase keseluruhan asam-asam lemak dan persentase ester-ester yang terkandung pada DALMS, (2) dikumpulkan persentase asam-asam lemak yang tidak bereaksi dan ester-ester yang terbentuk selama reaksi esterifikasi pada produk reaksi terbaik sehingga dapat dihitung konversi pembentukan ester pada reaksi esterifikasi.

### 3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada prinsipnya, sintesis katalis  $SO_4^{2-}/TiO_2$  telah dilakukan, sedangkan uji efek katalitik juga telah dilakukan melalui reaksi kimia esterifikasi terhadap asam-asam lemak yang terkandung dalam destilat asam lemak minyak sawit (DALMS).

Berikut adalah data analisis instrumen menggunakan FT-IR yang dilakukan terhadap serbuk  $TiO_2$  yang telah diimpregnasi menggunakan  $H_2SO_4$  dengan konsentrasi 0,5 ; 1,0 ; 1,5 ; dan 2 M.

Tabel 1. Data rekapitulasi gugus fungsional dari material katalis

Gugus Fungsional	Angka Gelombang	Konsentrasi Asam Sulfat (M)			
		0,5	1,0	1,5	2,0
Sulfoxida	1070-1030	-	1030,02	1041,6	-
Sulfite	1240-1180	-	-	1238,34	1228,7
Sulfonat	1430-1330	1402,30	-	-	1365,65
Sulfone	1340-1310	-	-	-	-
Sulfat	1450-1350	1402,30	-	-	1365,65
S-O Stretch	1140-1080	1101,39	-	-	1101,39
S-O Bends	680-610	-	-	-	677,04
Ti-O	400-850	526,58	680,89	605,67	582,52

Berdasarkan Tabel 1 terlihat bahwa katalis yang dibuat melalui proses impregnasi menggunakan larutan asam sulfat dengan konsentrasi 2 M memiliki gugus fungsional yang paling lengkap sehingga diduga memiliki efek katalitik yang lebih baik dibandingkan katalis lainnya, dan ini perlu dibuktikan melalui uji efek katalitik melalui reaksi esterifikasi DALMS.

Table 2. Data analisis kadar asam lemak bebas pada DALM sebagai sumber asam lemak

No	Metode Pengukuran	Komponen	Jumlah
1	Titrasi [ mgrek KOH/gram sampel ]	Campuran asam lemak	285,5
2	Gas Chromatography Dengan Mass Spectrometer ( GC-MS ) [ % ]	Asam miristat ( $C_{14}H_{28}O_2$ )	1,30 %
		Asam palmitat ( $C_{16}H_{32}O_2$ )	49,79 %
		Asam oleat ( $C_{18}H_{36}O_2$ )	35,80 %
		Asam stearat ( $C_{18}H_{32}O_2$ )	4,33 %
		Asam lemak lainnya	3,52 %
		Total asam lemak	94,74 %
		Methyl ester ( triglyceride )	2,96 %
Ethyl ester ( triglyceride )	0,46 %		
		Total ester ( minyak )	3,42 %

Pada Tabel 2 dapat dilihat, bahwa bahan baku DALMS mengandung asam lemak bebas sebesar 94,74 % dan sedikit minyak sebagai ester sebesar 3,42 %, oleh karena itu DALMS sangat cocok atau sangat berpotensi menjadi bahan baku pada proses pembuatan biodiesel melalui reaksi kimia esterifikasi menggunakan alkohol.

Tabel 3 berikut adalah data analisis produk reaksi esterifikasi DALMS dalam rangka uji efek katalitik dari semua katalis yang disintesis dengan menggunakan konsentrasi asam sulfat 0,5; 1,0; 1,5 dan 2,0 M.

Table 3. Data Analisis Kadar Asam Lemak Bebas Pada Produk Reaksi

Kode Katalis	Konsentrasi. $H_2SO_4$ Pada Proses Impregnasi [ M ]	Konversi [ % ]	Densitas [kg/m <sup>3</sup> ]		Viskositas [cSt]	
			Produk reaksi	Biodiesel ASTM D-6751	Produk reaksi	Biodiesel ASTM D-6751
A	0,5	77,3	788	840-920	4,3	2,3-6,0
B	1,0	86,7	836		3,4	
C	1,5	86,8	842		3,5	
D	2,0	91,1	847		3,7	

Catatan : Perhitungan konversi didasarkan atas hasil titrasi asam basa

Tabel 3 diatas menunjukkan bahwa katalis dengan kode katalis D memiliki konversi tertinggi dengan sifat fisis produk reaksi meliputi densitas dan viskositas memenuhi standar biodiesel ASTM. Hal ini berarti bahwa katalis yang berasal dari proses impregnasi dengan menggunakan  $H_2SO_4$  2 M memiliki performa yang paling baik dibandingkan dengan katalis-katalis lainnya.

Tabel 4 berikut adalah data rekapitulasi analisis menggunakan instrumen GC-MS terhadap produk reaksi menggunakan katalis hasil impregnasi  $TiO_2$  dengan  $H_2SO_4$  2 M.

Table 4. Data Analisis Komponen Ester Penyusun Produk Reaksi Menggunakan Instrumen GC-MS

Komponen	Jumlah
Etil ester miristat ( $C_{16}H_{32}O_2$ )	1,00 %
Etil ester palmitat ( $C_{18}H_{36}O_2$ )	44,59 %
Etil ester oleat ( $C_{20}H_{38}O_2$ )	34,94 %
Etil ester stearat ( $C_{20}H_{40}O_2$ )	5,64 %
Etil ester linoleat ( $C_{20}H_{36}O_2$ )	9,30 %
Total etil ester	95,47 %
Sisa asam lemak	2,16 %

Tabel 4 diatas menunjukkan bahwa produk reaksi merupakan campuran etil ester dari banyak asam lemak. Jika perhitungan konversi didasarkan atas persentase keseluruhan asam-asam lemak pada DALMS sebesar 94,74 % dan persentase keseluruhan sisa asam lemak sebesar 2,16 %, maka diperoleh nilai konversi pembentukan biodiesel etil ester dari DALMS sebesar 97.7 %.

#### 4. KESIMPULAN DAN SARAN

Berdasarkan hasil penelitian, maka dapat dibuat beberapa kesimpulan dan saran sebagai berikut:

- 1) Proses impregnasi  $TiO_2$  sebaiknya menggunakan larutan  $H_2SO_4$  dengan konsentrasi 2 M.
- 2) Reaksi kimia esterifikasi DALMS menggunakan etanol dengan rasio molar terhadap DALMS sebesar 13 selama waktu reaksi 4 jam, pada suhu reaksi 80 °C, kecepatan pengadukan 250 rpm, dan rasio berat katalis/DALMS sebesar 5% telah menghasilkan produk biodiesel jenis etil ester dengan konversi 97,7 % dengan sifat-sifat fisis meliputi densitas dan viskositas yang sesuai dengan standar biodiesel ASTM.
- 3) Disarankan untuk meneliti lebih lanjut proses sintesis katalis dengan menggunakan oksida lainnya.
- 4) Disarankan untuk meneliti kemampuan katalis  $SO_4^{2-}/TiO_2$  pada reaksi esterifikasi dan transesterifikasi secara simultan.

#### 5. DAFTAR PUSTAKA

- [1] Yulistiono, S. Hb., dan Manga, J., "Potensi Destilat Asam Lemak Minyak Sawit Pada Pembuatan Bioaditif Peningkat Angka Setana Bahan Bakar Solar", INSTEK Tahun 4 No. 1. /2012
- [2] Yulistiono, S. Hb., dan Manga, J., "Kinetika Reaksi Esterifikasi Destilat Asam Lemak Minyak Sawit dengan Menggunakan Etanol Dan Katalis Asam Sulfat", INTEK Tahun 14 No. 1, halaman 14-24, 2008
- [3] Refaat, A.A., "Biofuels from Waste Materials", in: Sayigh, A. (Ed.), "Comprehensive Renewable Energy", Elsevier, pp. 217-261, 2012
- [4] Sheikh, R., Choi, M.-S., Im, J.,-S., Park, Y.,-H., "Study on the Solid Acid Catalysts in Biodiesel Production from High Acid Value Oil", Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 19, pp. 1413-1419. doi:10.1016/j.jiec.2013.01.005
- [5] Yulistiono, S. Hb., dan Brotowati, S., "Pengaruh Suhu Kalsinasi Pada Sintesis Katalis Padat Titanium Diokasida Tersulfonasi Terhadap Konversi Pembentukan Ester Pada Reaksi Esterifikasi Destilat Asam Minyak Sawit Menggunakan Metanol", Prosiding SNP2M 2018, halaman 167-171, ISBN 978-602-60766-4-9, 10-11 Nopember 2018
- [6] Manga, J., dan Utomo, W.B., "Sintesis Katalis Padat  $SO_4^{2-}/TiO_2$  Dengan Metode Impregnasi Dan Aplikasinya Pada metanolisis Minyak Jelantah", Prosiding SNP2M 2018, halaman 179-183, ISBN 978-602-60766-4-9, 10-11 Nopember 2018
- [7] Embong, N.H., Maniam, G.P., Ab. Rahim, M.H., Lee., K.T., Huisingh, D., 2016, *Utilization of PFAD in Methyl Esters Preparation Using  $TiO_2-SiO_2$  as a Solid Acid Catalyst*, Journal Clean. Prod. 116, pp. 244-248. doi: 10:1016/j.jclepro.2015.12.108

## **6. UCAPAN TERIMA KASIH**

Tim peneliti mengucapkan terima kasih sebesar-besarnya kepada UPPM Politeknik Negeri Ujung Pandang yang telah memberikan pendanaan dan kepada Jurusan Teknik Kimia Politeknik Negeri Ujung Pandang serta seluruh teman sejawat yang telah membantu sehingga penelitian ini dapat terlaksana dengan baik. Semoga penelitian ini dapat bermanfaat.