

ESTERIFIKASI ASAM LEMAK PALMITAT MENJADI ETIL ESTER MENGGUNAKAN KATALIS PADAT $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$

Joice Manga¹⁾, Wahyu Budi Utomo²⁾

^{1),2)} Dosen Jurusan Teknik Kimia Politeknik Negeri Ujung Pandang, Makassar

ABSTRACT

This research proposes the synthesis of $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ heterogeneous catalysts and their application to the manufacture of biodiesel from palmitic fatty acid through the esterification chemical reaction pathway using ethanol. This $\text{SO}_4^{2-} / \text{TiO}_2$ material performs as a super acidic heterogeneous catalyst. This catalyst, has demonstrated its performance in the esterification reaction of palmitic acid into a palmitic acid ester with a conversion of 97.09%. The $\text{SO}_4^{2-} / \text{TiO}_2$ material is a heterogeneous catalyst that can be applied in the processing of biodiesel from raw materials with high free fatty acid content. This has an effect on improving the mastery of biodiesel production technology. In addition, the catalyst material is environmentally friendly and economical so it can contribute to the increase of national energy security. The research activity begins with catalyst synthesis, followed by applying the catalyst to the esterification chemical reaction. The ester analysis obtained using GC-MS and obtained ester product 97,09%. Analysis of biodiesel properties for viscosity at 40 ° C and density at 15 ° C obtained 2.051 mm² / s (cSt) and 0.8448 g / cm³.

Keywords: heterogeneous acid catalyst, esterification, biodiesel, ethyl ester

1. PENDAHULUAN

Biodiesel termasuk dalam kategori "bahan bakar hijau" karena memiliki beberapa kelebihan daripada minyak diesel petroleum. Biodiesel adalah bahan bakar cair yang aman, terbarukan, tidak beracun, ramah lingkungan dengan tanpa kandungan sulfur dan sebagai pelumas yang berguna bagi perawatan mesin. Selain itu, biodiesel memiliki angka setana yang relatif tinggi (sekitar 60) dibandingkan minyak diesel (hanya 40). Titik nyala biodiesel yang tinggi (>130°C) menunjukkan bahwa bahan bakar ini aman untuk digunakan. Selain itu, emisi gas buang yang dihasilkan biodiesel (hidrokarbon; 70% relatif rendah, CO₂; 80% lebih sedikit, dan material partikulat 50%) lebih kecil dari bahan bakar diesel petroleum (Kulkarni *et al.*, 2007, Balat dan Balat, 2008).

Biodiesel diprediksi akan menggantikan peran minyak solar/diesel dikemudian hari, jika minyak bumi telah menipis atau habis. Sementara itu, tingkat konsumsi biodiesel dari tahun-ke tahun di seluruh dunia ditengarai terus meningkat. Di Indonesia sendiri, biodiesel telah digunakan dengan cara dicampur dengan minyak solar untuk menggerakkan kendaraan-kendaraan bermesin diesel. Dalam rangka meningkatkan ketahanan energi Indonesia melalui penggunaan energi terbarukan yang bersih dan salah satunya adalah biodiesel, maka penelitian pembuatan biodiesel dari minyak atau asam lemak bebas masih perlu dilakukan.

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 cair yang bersifat basa atau asam. Penggunaan katalis-katalis cair 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 dan *alcohol recovery* yang harus dilakukan sehingga berujung pada mahalnya produk biodiesel.

Biodiesel pada awalnya diproduksi melalui jalur reaksi kimia transesterifikasi trigliserida yang terdapat pada minyak nabati atau lemak hewani dengan bantuan katalis kimia yang berupa basa kuat, seperti natrium hidroksida atau kalium hidroksida. Sedangkan jalur reaksi kimia esterifikasi asam lemak bebas dilakukan dengan bantuan katalis kimia yang berupa larutan asam kuat, seperti asam sulfat, atau asam klorida. Katalis basa atau asam yang cair ini disebut katalis homogen karena saat terjadi reaksi pembentukan biodiesel, katalis berupa fase cair yang sama dengan trigliserida atau asam lemak bebas. Katalis-katalis homogen ini dapat mengkonversi trigliserida atau asam-asam lemak menjadi biodiesel jenis metil ester dari asam lemak (FAME) dengan kuantitas produk yang tinggi, waktu yang singkat dan biaya yang rendah. Namun penggunaan katalis homogen umumnya memiliki kelemahan, karena pengambilan kembali katalis dari produk sulit dilakukan. Setelah reaksi selesai, katalis seharusnya dinetralkan atau dipisahkan dengan menggunakan air panas dalam jumlah yang besar, yang pada akhirnya menghasilkan limbah cair industri

¹Koresponding : Joice Manga, Telp. 082344666788, joicemanga@yahoo.com.au

dalam jumlah yang besar. Katalis homogen basa atau asam ini juga bersifat korosif terhadap peralatan sehingga menimbulkan permasalahan tersendiri.

Katalis heterogen dapat digunakan untuk mengatasi permasalahan dalam memproduksi biodiesel, karena katalis ini tidak korosif, tidak beracun, dan mudah dipisahkan dari campuran produk. Selain itu, penggunaan yang berulang kali memungkinkan untuk dilakukan sehingga proses pembuatan biodiesel menjadi makin ekonomis. Saat ini, banyak katalis padat (heterogen) yang telah disintesis dan memiliki keunggulan dan kelemahan yang dapat diidentifikasi. Katalis tersebut umumnya hanya spesifik dapat diterapkan pada salah satu proses reaksi esterifikasi atau transesterifikasi saja, bergantung pada bahan baku minyak atau asam lemak yang akan diproses menjadi biodiesel. Menurut Refaat, 2012 oksida logam dapat digunakan sebagai katalis heterogen pada reaksi transesterifikasi trigliserida menjadi alkil ester asam lemak. Jenis-jenis oksida logam tersebut adalah oksida logam alkali, oksida logam alkali tanah, oksida logam transisi dan oksida logam campuran. Selain sebagai situs aktif, oksida logam dapat dimodifikasi menjadi penyangga atau matriks katalis.

Preparasi katalis heterogen termodifikasi telah dilakukan oleh beberapa peneliti. Zabeti *et al.* (2009) mensintesis katalis heterogen sulfat titanium oksida ($\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$) dan telah menggunakannya pada reaksi esterifikasi atau reaksi transesterifikasi. Katalis $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ merupakan katalis heterogen padat asam dan memiliki performa untuk kedua reaksi tersebut. Oksida logam transisi (titanium oksida) berfungsi sebagai situs aktif katalis dan bersifat asam. Proses preparasi katalis ditetapkan menggunakan metode impregnasi dengan pertimbangan bahwa situs aktif akan terdifusi dengan baik dan tahapan perlakuan tidak akan menyebabkan kerusakan pada struktur penyangga. Katalis $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ yang dihasilkan diuji performanya terhadap reaksi esterifikasi pada asam palmitat. Pereaksi yang digunakan etanol dan produk utama yang dihasilkan adalah etil ester /biodiesel. Performa katalis terhadap reaksi esterifikasi dilakukan dengan analisis produk melalui pengujian GC-MS dan analisis standar biodiesel yang meliputi densitas dan viskositas.

2. METODE PENELITIAN

Bahan dan Alat Penelitian

Pada proses modifikasi dan preparasi katalis dibutuhkan bahan Titanium Dioksida (Merck) dan H_2SO_4 2 M, dan alat-alat penelitian seperti termometer, neraca analitik, motor dan batang pengaduk, penyaring vakuum, kertas saring, dan tanur (*furnace*) dan sejumlah wadah dan gelas-gelas kimia. Pada proses reaksi esterifikasi untuk produksi biodiesel dibutuhkan bahan-bahan seperti etanol 96% (Merck), asam palmitat (Merck), dan alat-alat penelitian seperti reaktor labu leher 3 yang dilengkapi dengan *thermometer setting*, *reflux condensor*, *heating mantle*, motor dan batang pengaduk, neraca analitik, *hot plate*, gelas-gelas kimia secukupnya.

Preparasi dan Pengujian Katalis Padat

Mula-mula 30 gram TiO_2 direndam di dalam H_2SO_4 2M. Campuran kemudian diaduk terus selama 6 jam dengan kecepatan 300 rpm. Padatan tersebut dikeringkan di dalam oven selama 24 jam pada suhu 105 °C dan dilanjutkan dengan kalsinasi di dalam tanur pada suhu 500 °C selama 4 jam.

Katalis padat yang dihasilkan ini selanjutnya akan diuji keaktifannya pada reaksi kimia pembentukan biodiesel jenis etil ester, dimana akan dibuktikan pada reaksi esterifikasi.

Reaksi Esterifikasi Asam Palmitat menjadi Biodiesel Etil Ester

Mula-mula 10 gram asam lemak palmitat dicairkan dengan menggunakan *hot plate*, kemudian setelah mencair dimasukkan ke dalam reaktor labu yang dikondisikan pada suhu 80 °C dengan kecepatan pengaduk 250 rpm. Berturut-turut kemudian dimasukkan sejumlah etanol dengan rasio molar terhadap asam lemak palmitat sebesar 20 dan sejumlah katalis padat dengan rasio berat terhadap asam lemak palmitat sebesar 15%. Setelah reaktor dihidupkan dan mencapai kondisi operasi yang diinginkan, ditetapkanlah waktu mulai reaksi selama 4 jam.

Setelah waktu reaksi tercapai, reaktor dimatikan dan didinginkan lalu semua material dalam reaktor dikeluarkan dan langsung dilakukan pemisahan katalis dengan menggunakan penyaring Buchner. Filtrat yang diperoleh kemudian ditempatkan di corong pisah untuk menjalani proses *settling* secara grafitasi. Produk etil ester yang diperoleh kemudian dipanaskan dan ditampung dalam wadah berpenutup rapat dan diberi label. Analisis penentuan %yield etil ester pada produk untuk setiap percobaan dilakukan dengan menggunakan GC-MS (GCMS-QP2010 ULTRA SHIMADZU).

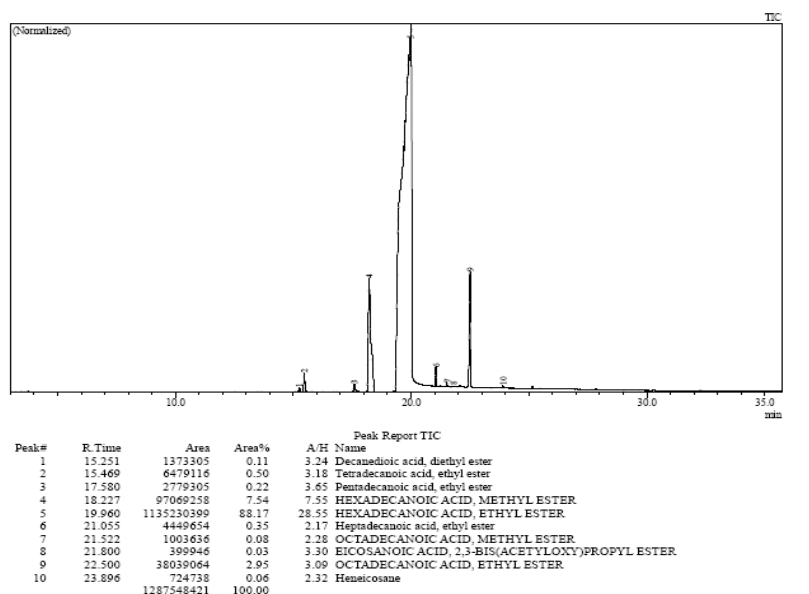
Produk yang memiliki %yield tertinggi akan dilakukan analisis penentuan sifat-sifat fisis dan kimia meliputi densitas pada 15°C dan viskositas kinematik pada 40 °C.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

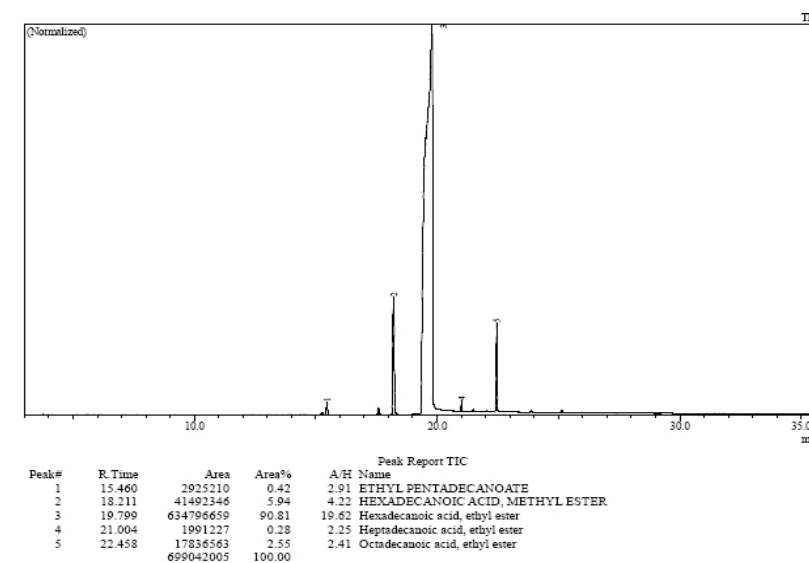
Katalis heterogen SO_4^{2-}/TiO_2 telah diaplikasikan pada reaksi esterifikasi asam palmitat. Percobaan dilaksanakan pada variasi % b/b katalis terhadap asam palmitat. Hasil yang diperoleh dianalisis menggunakan GC-MS untuk mengidentifikasi jenis ester yang dihasilkan beserta kuantitasnya. Tabel 1 menunjukkan bahwa pada percobaan yang menggunakan katalis 15% b/b dapat mengkonversi asam palmitat menjadi etil ester palmitat sebesar 90,81% .

Tabel 1. Data Analisis Biodiesel Menggunakan GC-MS

No. Percobaan	Kuantitas Katalis	Waktu Reaksi	Rasio Etanol	Hasil Analisis
1	10%	4 jam	20 molar	88,17% Etil Ester , Asam Heksadekanoat (gambar 1)
2	15%	4 jam	20 molar	90,81% Etil Ester ,Asam Heksadekanoat (gambar 2)



Gambar 1 : Peak Report TIC Pada Penggunaan Katalis 10 %



Gambar 2 : Peak Report TIC Pada Penggunaan Katalis 15 %

Hasil analisis GC-MS juga menunjukkan bahwa penggunaan katalis sebanyak 15% b/b adalah yang terbaik. Jika ditinjau performa katalis melalui reaksi esterifikasi asam palmitat menjadi etil ester asam palmitat, maka penggunaan katalis sebanyak 15% lebih baik daripada 10%. Reaksi esterifikasi telah berhasil

mengkonversi asam palmitat ester (metil ester dan etil ester) sebanyak 97,09%. Hal ini dapat dilihat pada Gambar 2, dimana terdapat puncak-puncak dengan *retensi time* yang umumnya mengidentifikasi etil ester. Selain itu pada data juga diperlihatkan bahwa luas total area etil ester adalah 654624449 dengan % area 93,64 yang sangat dominan jika dibandingkan dengan luas area metil ester 41492346 dengan % area 4,22. Sedangkan untuk percobaan dengan katalis 10%b/b pada Gambar 1, menghasilkan puncak yang lebih banyak. Beberapa puncak tersebut mengidentifikasi adanya senyawa bukan ester (FAME dan FAEE). Hal ini menunjukkan performa dari katalis yang belum optimum. Kehadiran produk selain FAME dan FAEE juga dapat mempengaruhi kualitas biodiesel. Lee *et al.*, 2014 menyatakan bahwa alkil ester yang berasal dari asam palmitat dan stearat memiliki angka setana lebih besar dari 80, sedangkan alkil ester dari asam oleat, linoleat, dan linolenat memiliki angka setana beturut-turut 55 - 58, 40 dan 25.

Gambar 1 memperlihatkan % area Etil Ester Asam Heksadekanoat 88,17 atau konversi asam palmitat menjadi etil ester asam palmitat 88,17%. Semakin tinggi konversi asam palmitat menjadi metil ester asam palmitat atau etil ester palmitat maka termasuk kategori biodiesel berkualitas. Hal ini memungkinkan biodiesel tersebut memiliki angka setana yang tinggi dan dapat sebagai aditif bila disubstitusi pada bahan bakar solar. Produk ester dianalisis juga densitas pada 15⁰C dan viskositas 40⁰C sebagai standar biodiesel. Hasil analisis yang diperoleh berturut-turut 0,8448 g/cm³ dan 2,051 mm²/s (cSt). Hasil analisis viskositas dan densitas telah dapat menunjukkan bahwa melalui reaksi esterifikasi dan dengan bantuan katalis heterogen SO₄²⁻/TiO₂, serbuk asam palmitat dan etanol telah berhasil terkonversi menjadi etil ester asam palmitat.

4. KESIMPULAN

Berdasarkan percobaan yang dilakukan, dapat dibuat kesimpulan sebagai berikut:

- 1) Material SO₄²⁻/TiO₂ yang dihasilkan pada penelitian ini, merupakan katalis heterogen super asam yang memiliki performa pada reaksi esterifikasi terhadap asam palmitat menjadi etil ester asam palmitat.
- 2) Hasil analisis menggunakan GC-MS menunjukkan bahwa penggunaan SO₄²⁻/TiO₂ 15%b/b pada reaksi esterifikasi asam palmitat menghasilkan produk ester 97,09%. Ester yang dihasilkan terdiri dari metil ester 4,22% dan etil ester 93,64%.
- 3) Analisis ester sebagai biodiesel dilakukan untuk densitas pada 15⁰C dan viskositas pada 40⁰C dan diperoleh 0,8448 g/cm³ dan 2,051 mm²/s (cSt) dan nilai ini memenuhi standar untuk biodiesel.

5. DAFTAR PUSTAKA

- Balat, M., Balat, H., 2008. A critical review of bio-diesel as a vehicular fuel. *Energy Convers. Manag.* 49, 2727–2741. doi:10.1016/j.enconman.2008.03.016
- Kulkarni, M.G., Dalai, A.K., Bakhshi, N.N., 2007. Transesterification of canola oil in mixed methanol/ethanol system and use of esters as lubricity additive. *Bioresour. Technol.* 98, 2027–2033. doi:10.1016/j.biortech.2006.08.025
- Lee, A., A. Bennett, J., C. Manayil, J., Wilson, K., 2014. Heterogeneous catalysis for sustainable biodiesel production via esterification and transesterification. *Chem. Soc. Rev.* 43, 7887–7916. doi:10.1039/C4CS00189C
- Refaat, A.A., 2012. 5.13 - Biofuels from Waste Materials, in: Sayigh, A. (Ed.), *Comprehensive Renewable Energy*. Elsevier, Oxford, pp. 217–261.
- Zabeti, M., Wan Daud, W.M.A., Aroua, M.K., 2009. Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review. *Fuel Process. Technol.* 90, 770–777. doi:10.1016/j.fuproc.2009.03.010