

Studi Perbandingan Metoda Kalsinasi dengan dan Tanpa Okigen pada Sintesis Katalis Karbon Ampas Bengkuang Tersulfonasi untuk Produksi Biodiesel menggunakan *Palm Fatty Acid Distillate*

Diana Wulandari¹, Siti Vivi Rasmulya¹, Umar Kalmar Nizar^{1*}, Hardeli¹, Sri Benti Etika¹, Bahrizal¹

Program Studi Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Padang, Indonesia

*E-mail: umarkn@fmipa.unp.ac.id

ABSTRACT

Catalysts have an important role in converting oil or fat into biodiesel. By reason that the use of a method which is appropriate in the synthesis of carbon needed to produce a catalyst that have high catalytic activity. In this study, sulfonated carbon -based solid acid catalysts have been used successfully synthesized for PFAD esterification reaction. Carbon resulting from the calcination residue yam for 1 hour at a temperature of 350 °C with the flow of O₂ and without the flow of O₂. Carbon subsequently sulfonated at a temperature of 160 °C for 4 hours in a system under reflux. The catalyst of carbon residue yam sulfonated characterized by FTIR (Fourier Transform Infra Red) and carried out analysis of the number of sites of acid by the method of titration. To determine the activity of the catalytic from catalysts are produced, do test some of the properties of biodiesel is the density and number of acid. The results were obtained showed catalysts are prepared with the flow of O₂ has sites acids and activity of catalytic are high.

Keywords: *Biodiesel, Calcination, O₂ flow, PFAD*

ABSTRAK

Katalis memiliki peranan penting dalam mengkonversi minyak atau lemak menjadi biodiesel. Oleh sebab itu penggunaan metoda yang tepat dalam sintesis karbon diperlukan untuk menghasilkan katalis yang memiliki aktivitas katalitik yang tinggi. Pada penelitian ini, katalis asam padat berbasis karbon tersulfonasi telah berhasil disintesis untuk reaksi esterifikasi PFAD. Karbon dihasilkan dari kalsinasi ampas bengkuang selama 1 jam pada suhu 350°C dengan aliran O₂ dan tanpa aliran O₂. Karbon selanjutnya disulfonasi pada suhu 160°C selama 4 jam dalam system refluks. Katalis karbon ampas bengkuang tersulfonasi dikarakterisasi dengan FTIR (*Fourier Transform Infra Red*) dan dilakukan analisis jumlah situs asam dengan metoda titrasi. Untuk mengetahui aktivitas katalitik dari katalis yang dihasilkan, dilakukan uji beberapa sifat-sifat biodiesel yaitu densitas dan bilangan asam. Hasil yang diperoleh menunjukkan katalis yang dipreparasi dengan aliran O₂ mempunyai situs asam dan aktivitas katalitik yang tinggi.

Kata kunci: Aliran O₂, Biodiesel, Kalsinasi, PFAD

PENDAHULUAN

Meningkatnya penggunaan bahan bakar fosil oleh masyarakat dunia menyebabkan menipisnya ketersediaan bakar. Menipisnya ketersediaan bahan bakar fosil menjadi masalah karena tidak terbarukan dan harganya berfluktuatif. Tingginya penggunaan bahan bakar fosil menyebabkan meningkatnya polusi udara dan meningkatnya efek rumah kaca [1]. Oleh karena itu upaya untuk menemukan bahan bakar dari sumber terbarukan terus meningkat terutama dikalangan industri dan akademik. Biodiesel merupakan salah satu sumber energi terbarukan yang potensial untuk dikembangkan. Hal ini disebabkan sumber bahan baku yang digunakan dapat berasal dari limbah organik[2].

Beberapa limbah organik yang potensial dikembangkan adalah minyak jelantah dan PFAD [3] [4]. Minyak jelantah sangat mudah dikumpulkan karena banyaknya industri makanan dan restoran. Namun demikian penggunaan minyak jelantah lebih rumit karena perlu penyaringan, kandungan asam lemak bebas dapat menghambat aktifitas katalis basa dan reaksi berlangsung pada suhu tinggi jika menggunakan katalis asam. Limbah PFAD lebih sederhana dari minyak jelantah karena tidak perlu penyaringan dan kandungan FFA lebih dari 85% sehingga esterifikasi menggunakan katalis asam pada suhu dibawah titik didih alkohol [5].

Katalis merupakan materi bukan reaktan yang mempercepat laju reaksi kimia dengan menurunkan energi aktivasi, materi ini tidak mengubah posisi kesetimbangan termodinamika, dan diregenerasi kembali diakhir reaksi. Secara umum katalis dibagi dalam dua kelompok yaitu katalis homogen dan katalis heterogen [6]. Aktivitas katalis homogen lebih tinggi dari katalis heterogen karena katalis homogen bercampur dengan reaktan yang akan dikatalisis. katalis heterogen memiliki kelebihan dibandingkan dengan katalis heterogen, seperti mudahnya proses pemisahan katalis dengan produk yang dihasilkan [8]. Pencucian katalis relatif mudah, sehingga produk yang dihasilkan lebih baik bila dibandingkan dengan penggunaan katalis homogen [9] [10].

Katalis asam padat berbasis karbon tersulfonasi telah dilaporkan sebagai katalis yang sesuai dengan konsep green chemistry. Katalis ini dapat diperoleh melalui karbonisasi bahan organik alam yang mengandung selulosa, pati, lignin dan lain-lain [11]. Salah satu sumber karbon yang berpotensi digunakan sebagai karbon tersulfonasi adalah ampas bengkuang. Selain merupakan limbah tak terpakai, ampas bengkuang mengandung sumber karbohidrat seperti pati, selulosa, lignin, dan hemiselulosa. Kandungan pati mencapai 63%, hal ini yang membuat ampas bengkuang berpotensi digunakan sebagai sumber karbon [12].

Sintesis katalis dengan kalsinasi adalah proses penguraian material atau molekul organik pada temperatur tinggi dengan ada atau tanpa adanya udara (dalam lingkungan inert). Kalsinasi dapat dilakukan

dengan menggunakan aliran gas oksigen dan gas nitrogen. Kalsinasi dengan menggunakan aliran gas memiliki peran penting dalam menghilangkan senyawa yang mudah menguap dari permukaan karbon [18]. Kalsinasi yang baik menghasilkan karbon dengan struktur cincin polisiklik aromatic [9][13]. Pada penelitian ini dilaporkan perbandingan metoda kalsinasi dengan dan tanpa oksigen pada sintesis katalis karbon ampas bengkuang tersulfonasi yang nantinya diaplikasikan pada produksi biodiesel menggunakan PFAD.

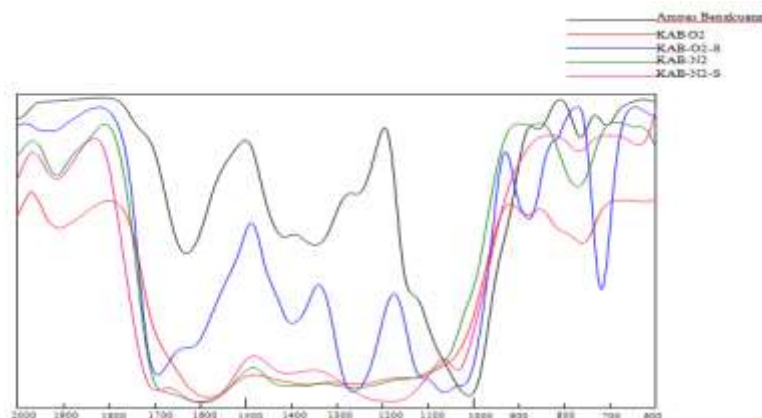
METODE

Penelitian ini merupakan penelitian eksperimental laboratorium, dilakukan pada bulan April 2020 sampai Juni 2021 dan lokasi penelitian dilakukan di Laboratorium Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam (FMIPA) Universitas Negeri Padang. Metode yang digunakan untuk sintesis katalis adalah metode kalsinasi dengan dan tanpa aliran O_2 , kemudian dilanjutkan dengan proses sulfonasi, produksi biodiesel dilakukan secara esterifikasi.

Alat yang digunakan meliputi furnace yang dialiri gas O_2 dan tanpa O_2 , refluks untuk proses sulfonasi karbon, peralatan gelas, timbangan analitik, oven, desikator, aluminum foil, lumpang dan alu. Bahan untuk sintesis katalis adalah ampas bengkuang yang diperoleh dari penjual jus buah, asam sulfat pekat (merck), aquades. *Palm Fatty Acid Distillate* (PFAD) dari pabrik Minyak Sawit, metanol, etanol, NaOH dan NaCl. Karakterisasi katalis karbon tersulfonasi dilakukan dengan *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*.

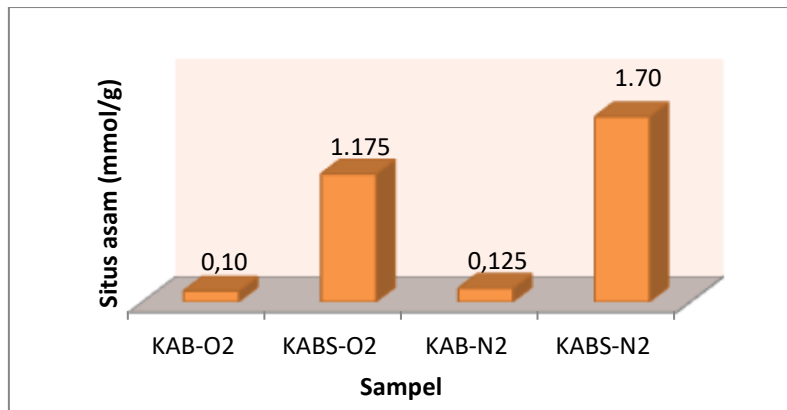
HASIL DAN PEMBAHASAN

Analisis dengan FTIR (*Fourier Transform Infra Red*) bertujuan untuk mempelajari gugus fungsi dari karbon dan katalis yang dihasilkan serta untuk menyelidiki efek sulfonasi pada karbon ampas bengkuang. Spektrum IR dari Karbon dan katalis ditunjukkan oleh gambar 1. Pada spektra Karbon (KAB- O_2 dan KAB- N_2) hadirnya pita serapan pada bilangan gelombang 1660 cm^{-1} menunjukkan vibrasi C=C dari peregangannya karbon cincin polisiklik aromatik. Sementara itu, adanya pita serapan pada bilangan gelombang 1090 cm^{-1} merupakan vibrasi dari C-O dari pati dan lignin. Adanya pita-pita serapan ini menandakan bahwa ampas bengkuang tidak terkarbonisasi secara sempurna, sehingga dilanjutkan dengan proses sulfonasi pada karbon [14]. Secara umum yang membedakan antara spektra karbon dan katalis adalah dengan munculnya dua buah pita serapan pada bilangan gelombang 1120 cm^{-1} dan 1030 cm^{-1} yang menunjukkan peregangannya SO_2 simetris dan asimetris dalam katalis. Hadirnya pita serapan ini menjadi bukti keberadaan kelompok $-SO_3H$ yang berikatan secara kovalen dengan struktur karbon polisiklik aromatik. Gugus sulfonat yang melekat pada permukaan karbon ditandai dengan terjadinya pergeseran dan peregangannya pada spektrum katalis. Maka dari itu proses sulfonasi menyebabkan terjadinya perekatan gugus sulfonat pada permukaan karbon ampas bengkuang [13].



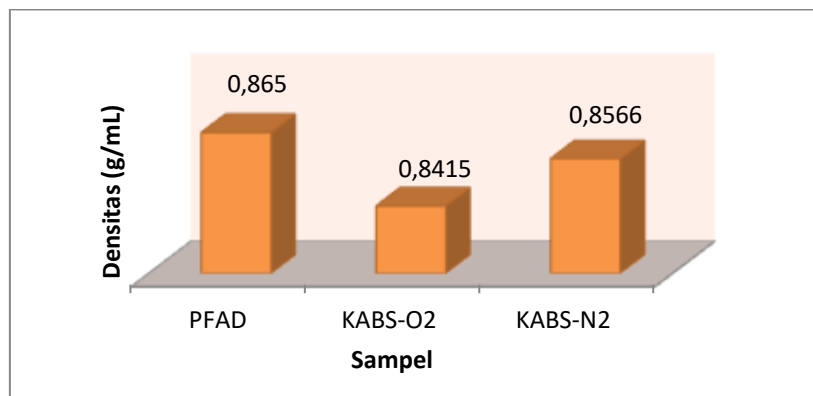
Gambar 1. Spektra FTIR Ampas Bengkuang, Karbon Ampas Bengkuang dan Karbon Ampas Bengkuang Tersulfonasi

Keberhasilan substitusi gugus sulfonat pada permukaan karbon ditandai dengan terjadinya peningkatan nilai situs asam pada karbon setelah dilakukan sulfonasi. Nilai situs asam mempengaruhi jumlah situs aktif yang tersedia untuk mempercepat terjadinya reaksi pengubahan PFAD menjadi biodiesel [13]. Data situs asam karbon dan katalis ditunjukkan telah terjadinya peningkatan nilai situs asam pada karbon setelah dilakukan sulfonasi. Peningkatan terbesar ditunjukkan oleh KABS- N_2 dengan nilai mencapai $1,70\text{ mmol/g}$ dan pada KABS- O_2 sebesar $1,175\text{ mmol/g}$. Nilai situs asam memberikan gambaran hasil konversi FFA menjadi biodiesel.



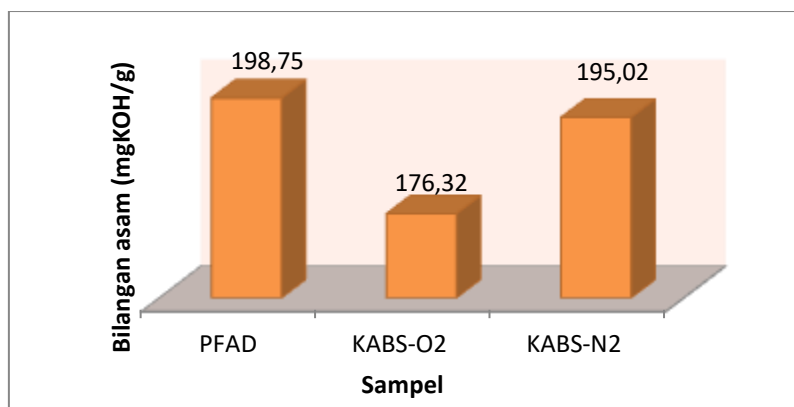
Gambar 2. Situs Asam Karbon Ampas Banguang dan Karbon Ampas Banguang Tersulfonasi

Densitas merupakan salah satu karakteristik utama bahan bakar. Nilai densitas biodiesel ditentukan oleh kemurnian komponen metil ester dalam biodiesel. Biodiesel dengan densitas yang terlalu tinggi juga dapat menyebabkan terjadinya pembakaran yang tidak sempurna [16]. Nilai densitas PFAD dan biodiesel ditunjukkan oleh gambar 3, dari data nilai densitas PFAD berhasil diturunkan setelah menjadi biodiesel. Densitas PFAD sebesar 0,865 g/mL menurun pada KABS-O₂ dengan nilai 0,8415 g/mL dan KABS-N₂ sebesar 0,8566 g/mL. Berdasarkan data ini densitas masing-masing biodiesel yang didapatkan telah sesuai standar SNI yaitu maksimal 879 kg/m³ [16][17].

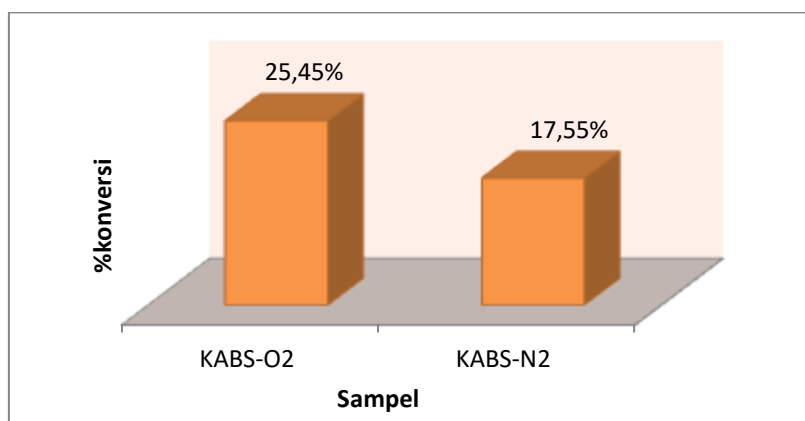


Gambar 3. Densitas PFAD dan Biodiesel

Nilai bilangan asam masing-masing sampel terdapat pada gambar 4, hasil menunjukkan terjadi penurunan bilangan asam yang menandakan telah berhasilnya terjadi konversi FFA dari PFAD menjadi biodiesel. Bilangan asam dari PFAD sebesar 198,75 mgKOH/g, menurun pada masing masing biodiesel, KABS-O₂ dengan nilai 176,32 mgKOH/g, dan KABS-N₂ yaitu 195,02 mgKOH/g. Nilai bilangan asam berbanding terbalik dengan hasil konversi yang didapatkan. Hasil konversi FFA menjadi biodiesel ditunjukkan oleh gambar 5, konversi FFA terbesar terdapat pada KABS-O₂ yaitu 25,45% dan KABS-N₂ 17,55%. Jumlah situs asam memainkan peran penting dalam reaksi esterifikasi PFAD menjadi biodiesel [13]. Tingginya hasil konversi yang dihasilkan KABS-O₂ dikarenakan tingginya jumlah situs asam yang terdapat pada katalis, selain itu situs aktif yang tersedia bekerja secara maksimal dalam mengkonversi FFA menjadi biodiesel.



Gambar 4. Bilangan Asam PFAD dan Biodiesel



Gambar 5. % Konversi PFAD ke Biodiesel

KESIMPULAN

Katalis asam padat berbasis karbon ampas bengkuang tersulfonasi dapat disintesis melalui kalsinasi dengan aliran gas O_2 dan aliran gas N_2 , kemudian dilanjutkan proses sulfonasi dengan merendam karbon di dalam H_2SO_4 pa. Sifat fisikokimia katalis dikarakterisasi menggunakan FTIR dan metode titrasi asam basa. Pada uji FTIR terdapat dua pita serapan yang kuat yaitu pada panjang gelombang 1120 cm^{-1} dan 1030 cm^{-1} menunjukkan gugus sulfonat telah menempel pada permukaan karbon. Katalis dengan kalsinasi menggunakan aliran gas O_2 memiliki nilai situs asam sebesar $1,175\text{ mmol/g}$. Katalis yang disintesis dengan aliran gas O_2 baik digunakan dalam produksi biodiesel dibandingkan dengan aliran gas N_2 , ini dibuktikan dengan lebih tingginya nilai persen konversi FFA menjadi biodiesel yang dihasilkan yaitu sebesar 25,45%. Uji densitas dan bilangan asam menunjukkan Biodiesel yang dihasilkan dari katalis dengan aliran gas O_2 memberikan hasil yang baik.

REFERENSI

1. W. Y. Wong, S. Lim, Y. L. Pang, S. H. Shuit, W. H. Chen, and K. T. Lee, "Synthesis of renewable heterogeneous acid catalyst from oil palm empty fruit bunch for glycerol-free biodiesel production," *Sci. Total Environ.*, vol. 727, p. 138534, 2020, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.138534.
2. I. M. Lokman, U. Rashid, and Y. H. Taufiq-yap, "Production of Biodiesel from Palm Fatty Acid Distillate using Sulfonated- SC," *CJCHE*, 2015, doi: 10.1016/j.cjche.2015.07.028.
3. Y. Wahyono, H. Hadiyanto, M. A. Budihardjo, and J. S. Adiansyah, "Assessing the environmental performance of palm oil biodiesel production in indonesia: A life cycle assessment approach," *Energies*, vol. 13, no. 12, 2020, doi: 10.3390/en13123248.
4. I. M. Lokman and U. Rashid, "Correction to : Appraisal of Biodiesel Prepared Via Acid Catalysis from Palm Fatty Acid Distillate," *Iran. J. Sci. Technol. Trans. A Sci.*, vol. 2, p. 40995, 2019, doi: 10.1007/s40995-019-00740-2.
5. M. H. Kefas, R. Yunus, U. Rashid, and Y. H. Taufiq-yap, "Journal of Environmental Chemical Engineering Enhanced biodiesel synthesis from palm fatty acid distillate and modified sulfonated glucose catalyst via an oscillation flow reactor system," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 7, no. 2, p. 102993, 2019, doi: 10.1016/j.jece.2019.102993.
6. D. Dumbre and V. R. Choudhary, *Properties of functional solid catalysts and their characterization using various analytical techniques*. Elsevier Inc., 2020.

7. C. Wei, Y. Gong, X. Yang, and M. Wang, "Synthesis and characterization of thermotropic liquid crystalline polyurethanes from 4,4'-bis(6-hydroxyhexoxy) biphenyl and aliphatic diols," *Polym. Adv. Technol.*, vol. 20, no. 12, pp. 1006–1009, 2009, doi: 10.1002/pat.1356.
8. R. R. C. Bastos, A. P. da Luz Corrêa, P. T. S. da Luz, G. N. da Rocha Filho, J. R. Zamian, and L. R. V. da Conceição, "Optimization of biodiesel production using sulfonated carbon-based catalyst from an amazon agro-industrial waste," *Energy Convers. Manag.*, vol. 205, no. December 2019, p. 112457, 2020, doi: 10.1016/j.enconman.2019.112457.
9. S. Lim, C. Y. Yap, Y. L. Pang, and K. H. Wong, "Biodiesel synthesis from oil palm empty fruit bunch biochar derived heterogeneous solid catalyst using 4-benzenediazonium sulfonate," *J. Hazard. Mater.*, vol. 390, p. 121532, 2020, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.121532.
10. R. Shan, L. Lu, Y. Shi, H. Yuan, and J. Shi, "Catalysts from renewable resources for biodiesel production," *Energy Convers. Manag.*, vol. 178, no. October, pp. 277–289, 2018, doi: 10.1016/j.enconman.2018.10.032.
11. B. Garg, T. Bisht, and Y. C. Ling, "Graphene-based nanomaterials as heterogeneous acid catalysts: A comprehensive perspective," *Molecules*, vol. 19, no. 9, pp. 14582–14614, 2014, doi: 10.3390/molecules190914582.
12. A. M. Ramos-de-la-Peña, C. M. G. C. Renard, L. Wicker, J. Montañez, M. de la L. Reyes-Vega, and J. C. Contreras-Esquivel, "Optimization of the liquefaction and saccharification of structural polysaccharides of jicama (*Pachyrhizus erosus* L.) tissue by enzymatic pulping," *LWT - Food Sci. Technol.*, vol. 46, no. 1, pp. 232–238, 2012, doi: 10.1016/j.lwt.2011.10.001.
13. M. S. A. Farabi, M. L. Ibrahim, U. Rashid, and Y. H. Taufiq-Yap, "Esterification of palm fatty acid distillate using sulfonated carbon-based catalyst derived from palm kernel shell and bamboo," *Energy Convers. Manag.*, vol. 181, no. September 2018, pp. 562–570, 2019, doi: 10.1016/j.enconman.2018.12.033.
14. S. K. Sangar *et al.*, "Effective biodiesel synthesis from palm fatty acid distillate (PFAD) using carbon-based solid acid catalyst derived glycerol," *Renew. Energy*, 2019, doi: 10.1016/j.renene.2019.04.118.
15. N. A. Ibrahim, U. Rashid, Y. H. Taufiq-Yap, T. C. S. Yaw, and I. Ismail, "Synthesis of carbonaceous solid acid magnetic catalyst from empty fruit bunch for esterification of palm fatty acid distillate (PFAD)," *Energy Convers. Manag.*, 2019, doi: 10.1016/j.enconman.2019.05.022.
16. S. I. Akinfalabi, U. Rashid, I. A. Nehdi, T. S. Y. Choong, H. M. Sbihi, and M. M. Gewik, "Optimization and blends study of heterogeneous acid catalyst-assisted esterification of palm oil industry by-product for biodiesel production," *R. Soc. Open Sci.*, vol. 7, no. 1, 2020, doi: 10.1098/rsos.191592.
17. S. Chongkhong, C. Tongurai, and P. Chetpattananondh, "Continuous esterification for biodiesel production from palm fatty acid distillate using economical process," *Renew. Energy*, vol. 34, no. 4, pp. 1059–1063, 2009, doi: 10.1016/j.renene.2008.07.008.
18. Qi, X., Yan, L., Shen, F., dan Qiu, M. 2019. Mechanochemical-assisted hydrolysis of pretreated rice straw into glucose and xylose in water by weakly acidic solid catalyst *Bioresour. Technol.* 273, 687–691.