

Kinetika Sintesis Biodiesel Menggunakan Biokatalis Novozyme 435

Heri Hermansyah¹, Rita Arbianti¹, Aji Nur Widyanto², Anondho Wijanarko¹

¹Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia

²Departemen Teknik Elektro, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia

Email:heri@chemeng.ui.ac.id

Abstrak

Sintesis biodiesel menggunakan biokatalis merupakan proses alternatif yang banyak menarik perhatian untuk menggantikan proses konvensional yang menggunakan katalis alkali karena mempunyai keunggulan di proses separasi yang lebih mudah dan terhindarnya dari reaksi samping yang merugikan. Namun, biokatalis ini mudah terdeaktivasi oleh alkohol yang merupakan reaktan dalam reaksi sintesis biodiesel. Oleh karena itu, perlu dikembangkan metode baru yang mampu mempertahankan aktivitas dan stabilitas biokatalis selama reaksi berlangsung. Metode baru yang akan dikembangkan adalah dengan mengubah rute reaksi dari menggunakan alkohol ke rute reaksi yang tidak menggunakan alkohol. Rute reaksi non alkohol bisa dilakukan dengan cara mengganti alkil alkohol dengan alkil asetat yang sama-sama berfungsi sebagai pensuplai alkil. Pada makalah ini disajikan hasil penelitian sintesis biodiesel rute non alkohol menggunakan biokatalis Novozym 435. Dalam reaksi ini, metil asetat direaksikan dengan trigliserida dari minyak jelantah dalam reaktor batch. HPLC digunakan untuk menganalisa reaktan dan produk. Hasil penelitian ini menunjukkan Novozym 435 mampu mengkonversi trioleat sebesar 93.24% pada kondisi konsentrasi biokatalis sebesar 4% wt substrat, rasio mol minyak/alkil sebesar 1/12 selama 50 jam reaksi. Uji stabilitas menunjukkan bahwa biokatalis terimobilisasi ini masih memiliki aktivitas untuk tiga kali siklus reaksi. Model Kinetika berbasis mekanisme Michaelis-Menten mampu menggambarkan reaksi ini dengan ditandai hasil fitting yang cukup memuaskan dengan hasil eksperimen.

Kata kunci: Biodiesel, biokatalis, lipase dan kinetika

Abstract

Synthetic biodiesel using biocatalyst is an emerging and attracting alternative process to replace the conventional process. However, biocatalyst is easy to be deactivated by alcohol, which is a reactant in biodiesel synthesis reaction. Therefore, it is needed to develop new method to maintain the activity and stability of the biocatalyst during reaction. New method to be developed is by changing the reaction route which is using alcohol to the reaction route which is not using alcohol. Route reaction of non alcohol can be done by changing the alkyl alcohol with alkyl acetate. Both have the same function as alkyl supply during the reaction. In this paper, the research results of the synthesis biodiesel via route of non alcohol using biocatalyst Novozym 435 are presented. In this reaction, methyl acetate is reacted with triglyceride from used fried oil in batch reactor. The reactants and products were analyzed using HPLC. The Results showed that Novozym 435 can convert trioleat up to 93.24% under the condition of 4% wt substrate of the biocatalyst concentration, oil/alkyl mole ratio equal to 1/12 in 50 hour reaction. Stability test indicate that the activity of the immobilized biocatalyst still remain after three reaction cycles.

Keywords: Biodiesel, biocatalyst, lipase and kinetics

1. Pendahuluan

Kebutuhan bahan bakar yang tinggi akibat pertambahan jumlah penduduk dan kemajuan ekonomi yang pesat di beberapa negara tidak diimbangi dengan persediaan minyak bumi sebagai sumber utama bahan bakar yang semakin menipis [1]. Oleh

karena itu, pencarian terhadap energi alternatif selain minyak bumi perlu terus dilakukan. Salah satu sumber energi alternatif yang terbarukan adalah biodiesel [2]-[4].

Akhir-akhir ini, riset sintesis biodiesel menggunakan enzim lipase semakin banyak

dilakukan[5]-[8]. Penggunaan enzim lipase sebagai biokatalis untuk sintesis biodiesel sangat menjanjikan karena mampu memperbaiki kelemahan katalis alkali, yaitu tidak bercampur homogen, sehingga pemisahannya mudah dan mampu mengarahkan reaksi secara spesifik tanpa adanya reaksi samping yang tidak diinginkan[4]-[10]. Selain kelebihan, penggunaan lipase sebagai katalis untuk sintesis biodiesel masih menyisakan masalah yang cukup besar. Lingkungan beralkohol seperti metanol menyebabkan lipase terdeaktivasi secara cepat dan stabilitasnya dalam mengkatalisis reaksi menjadi buruk [9]-[10]. Untuk menyelesaikan masalah tersebut, dalam riset ini akan dilakukan sintesis biodiesel menggunakan rute non alkohol untuk menjaga agar aktivitas dan stabilitas enzim tetap tinggi selama reaksi berlangsung.

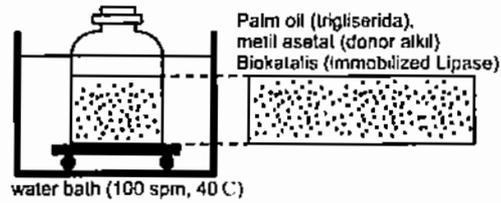
Penggunaan minyak goreng bekas sebagai sumber trigliserida diharapkan akan dapat membuat proses biokatalisis untuk sintesis biodiesel menjadi lebih layak secara ekonomis [11]. Penggantian alkohol dengan alkil asetat ini diharapkan mampu mencegah deaktivasi dan meningkatkan stabilitas enzim lipase selama proses reaksi secara signifikan. Di samping itu, produk samping rute non alkohol ini yaitu triasetilgliserol mempunyai nilai jual yang lebih tinggi dibanding produk samping rute alkohol, yaitu gliserol.

Dalam paper ini, metanol akan digantikan dengan metil asetat sebagai pensuplai gugus metil dalam reaktor batch. Kemudian dilakukan uji aktivitas dan pengambilan data kinetika. Uji stabilitas dan penurunan model kinetika juga dilakukan.

2. Metodologi

2.1. Percobaan

Reaksi akan dilangsungkan dalam reaktor batch berisi 10 g campuran minyak goreng bekas dan metil asetat menggunakan 2 g lipase komersial (Novozyme 435) yang sudah dalam bentuk terimobilisasi dalam resin.

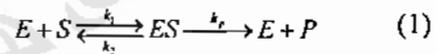


Gambar 1.
Skematik Diagram dari Reaktor Batch untuk Sintesis Biodiesel menggunakan Lipase yang Diimobilisasi

Konsentrasi dari reaktan dan produk yang terdiri dari trigliserida, digliserida, monogliserida dan biodiesel diukur menggunakan HPLC. Data mentah yang di dapat dari kedua alat tersebut kemudian diolah menggunakan MS. Excel untuk mendapatkan data-data yang dibutuhkan dan diekspresikan baik dalam bentuk tabel ataupun gambar. Uji aktivitas dilakukan dengan melakukan variasi konsentrasi biokatalis. Uji stabilitas dilakukan dengan menggunakan katalis untuk tiga siklus reaksi.

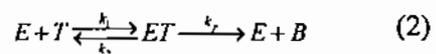
2.2. Pemodelan Reaksi

Reaksi enzimatik sintesis biodiesel diasumsikan mengikuti mekanisme Michaelis-Menten sebagai berikut:



Notasi E dan S adalah enzim dan substrat, P merupakan produk, dan notasi ES merupakan enzim-substrat kompleks.

Dalam hubungan dengan penelitian ini, karena substrat yang digunakan adalah trigliserida, maka notasi S diganti oleh notasi T yang artinya trigliserida. Produk yang terbentuk adalah biodiesel, maka notasi P diganti oleh notasi B yang artinya biodiesel. Sehingga reaksinya ditulis ulang sebagai berikut:



Keterangan : E = Enzim; T = Trigliserida; ET = enzim-substrat kompleks. dan B = Biodiesel.

Dengan menambahkan asumsi Pseudo-steady state, diperoleh persamaan laju produksi biodiesel sebagai berikut:

$$\frac{d[B]}{dt} = \frac{V_{max} [T]}{[T] + k_m} \quad (3)$$

dimana k_m disebut sebagai konstanta Michaelis-Menten dan V_{max} merupakan konstanta laju maksimal.

Nilai k_m dan V_{max} diestimasi melalui metode linierisasi seperti berikut:

$$\frac{1}{\frac{d[B]}{dt}} = \frac{1}{V_{max}} + \frac{k_m}{V_{max}} \left(\frac{1}{[T]} \right) \quad (4)$$

\downarrow \downarrow \downarrow \downarrow
 y $=$ a $+ b$ x

sebagai sumbu y adalah $y = \frac{1}{\frac{d[B]}{dt}}$, dan

sebagai sumbu x adalah $x = \frac{1}{[T]}$ sehingga

jika di plot nilainya akan menghasilkan slope $b = \frac{k_m}{V_{max}}$ dan intersep: $a = \frac{1}{V_{max}}$

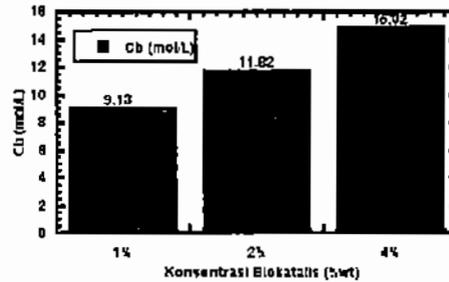
3. Hasil dan Pembahasan

3.1. Hasil Uji Aktivitas

Dalam bagian ini uji aktivitas yang dilakukan adalah menggunakan Novozym 435. Novozym 435 merupakan jenis enzim lipase candida antartica yang sudah terimmobilisasi pada acrylic resin. Tujuan dari percobaan dalam bagian ini adalah untuk mengetahui aktivitas dari Novozym 435 sebagai biokatalis dalam memproduksi biodiesel. Hasil akhir yang didapat adalah % yield biodiesel. Hasil yang diperoleh ini nantinya akan dibandingkan dengan % yield biodiesel yang dihasilkan dari metode immobilisasi metode adsorpsi dan free enzim. Substrat yang digunakan dalam percobaan kali ini adalah minyak jelantah.

Adanya pengaruh penambahan jumlah produk yang dihasilkan seiring bertambahnya konsentrasi enzim terlihat pada gambar 2. Dari data yang didapat konsentrasi biodiesel tertinggi yang terbentuk adalah saat konsentrasi biokatalis = 4% wt, yaitu nilai konsentrasinya sebesar = 15.02 mol/l. Hal ini sesuai denan persamaan reaksi enzimatik yang dijelaskan oleh Michaelis-Menten dimana produk yang dihasilkan akan semakin besar dengan bertambahnya jumlah konsentrasi biokatalis

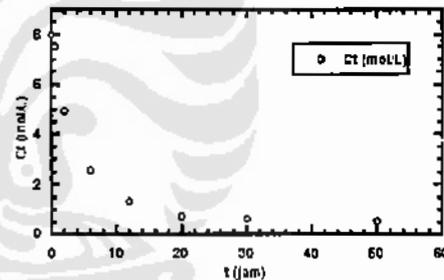
(enzim) yang digunakan. Indikasi lain adalah peningkatan laju reaksi pembentukan produk akan terus meningkat seiring bertambahnya konsentrasi enzim.



Gambar 2.

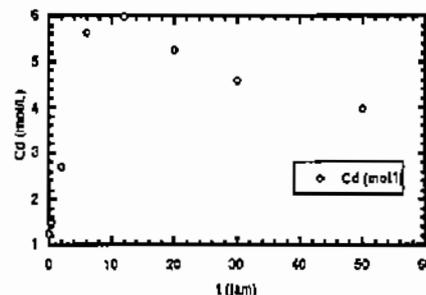
Pengaruh Konsentrasi Biokatalis terhadap Konsentrasi Biodiesel yang Dihasilkan menggunakan Novozym 435 (Substrat: Minyak Jelantah; Rasio Mol Reaktan= 1:12; T = 50 Jam; T = 370C)

Untuk mengetahui laju pembentukan produk terhadap waktu, berikut adalah hasilnya:



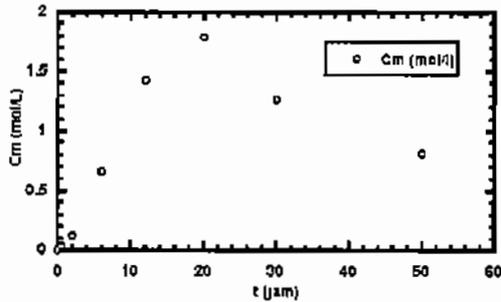
Gambar 3.

Laju Reaksi Trioleat (Mol/L) dalam Variasi Waktu menggunakan Novozym 435 (Substrat : Minyak Jelantah; T = 50 Jam; T = 370C; Rasio Mol Reaktan = 1:12)



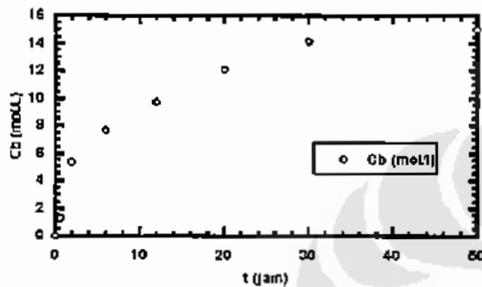
Gambar 4.

Laju reaksi dioleat (mol/l) dalam variasi waktu menggunakan Novozym 435 (Substrat : minyak jelantah; t = 50 jam; T = 370C; Rasio mol reaktan = 1:12)



Gambar 5.

Laju Reaksi Monooleat (Mol/L) dalam Variasi Waktu menggunakan Novozym 435 (Substrat : Minyak Jelantah; T = 50 Jam; T = 370C; Rasio Mol Reaktan = 1:12)



Gambar 6.

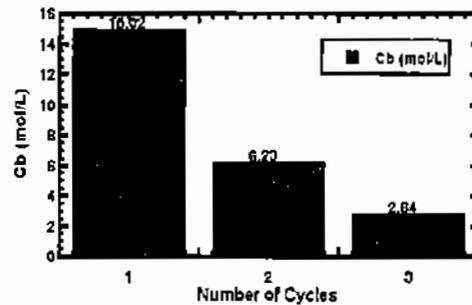
Laju Reaksi Biodiesel (Mol/L) dalam Variasi Waktu menggunakan Novozym 435 (Substrat : Minyak Jelantah; T = 50 Jam; T = 370C; Rasio Mol Reaktan = 1:12)

Konsentrasi reaktan trigliserida menurun karena terkonsumsi seiring dengan berlalunya waktu reaksi (Gambar 3). Sementara itu produk antara digliserida dan monogliserida pada awalnya terakumulasi sehingga konsentrasinya naik, kemudian lebih banyak terkonsumsi sehingga konsentrasinya menurun (Gambar 4 dan 5). Konsentrasi biodiesel terus meningkat seiring dengan waktu (Gambar 6). Pada saat $t = 50$ jam didapatkan konsentrasi biodiesel sebesar 15.02 mol/l. Biokatalis komersial novozym 435 mampu mengkonversi trioleat sebesar 93.24% menjadi biodiesel dalam waktu 50 jam.

3. 2. Hasil Uji Stabilitas

Dalam bagian ini dilakukan uji stabilitas terhadap immobilized lipase Novozym 435. Uji stabilitas yang dimaksud dalam bagian ini adalah penggunaan enzim secara berulang dari reaksi sebelumnya. Hal ini

dilakukan untuk mengetahui kestabilan immobilized lipase Novozym 435 sebagai biokatalis dalam memproduksi biodiesel menggunakan metil asetat. Berikut adalah hasilnya:



Gambar 7.

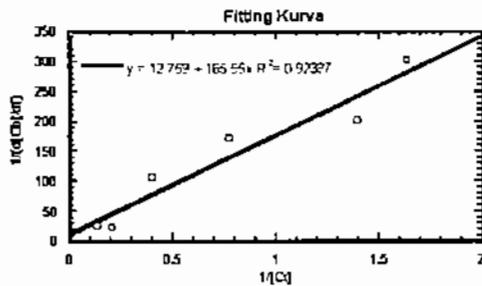
Uji Stabilitas Novozym 435 Setelah Direcycle Sebanyak 3 Kali (Substrat: Minyak Jelantah; Rasio Mol Reaktan = 1:12; T = 50 Jam; T = 370C)

Dilihat dari gambar 7, biokatalis masih memiliki aktivitas untuk tiga kali siklus reaksi walaupun terlihat bahwa konsentrasi biodiesel yang dihasilkan mengalami penurunan. Penurunan konsentrasi biodiesel ini disebabkan oleh daya ikat support dalam mengikat enzim yang semakin melemah. Hal ini mengakibatkan ketidak-stabilan pada enzim dalam mengkatalisis reaksi. Indikasi lain yang terjadi adalah berkurangnya aktifitas enzim akibat sudah jenuhnya enzim dalam mengikat substrat sehingga daerah aktif enzim berkurang. Hasil yang mirip juga dilaporkan oleh peneliti lain [7],[9] dimana penggunaan enzim secara berulang tidak dapat lagi meningkatkan konsentrasi biodiesel yang dihasilkan karena terjadinya denaturasi dari enzim.

3.3. Hasil Fitting Kurva Menggunakan Model Berbasis Mekanisme Reaksi Michaelis-Menten

Fitting kurva dilakukan guna mengestimasi nilai parameter – parameter yang tak diketahui pada persamaan model. Pada mekanisme reaksi michaelis-menten, parameter tersebut adalah konsentrasi awal trigliserida (mol/l), konsentrasi biodiesel yang terbentuk (mol/l), dan waktu reaksi. Hasil plot antara data hasil eksperimen

dengan data yang diperoleh lewat pemodelan diberikan pada gambar – gambar di bawah yang secara berurutan menunjukkan hasil pemodelan pada data hasil reaksi sintesis biodiesel menggunakan Novozym 435. Data yang diperoleh melalui fitting kurva adalah sebagai berikut:



Gambar 8.

Hasil Fitting Model Reaksi terhadap Hasil Reaksi Sintesis Biodiesel menggunakan Novozym 435 (Substat = Minyak Jelantah; T = 50 Jam; T = 370C; Rasio Mol Reaktan = 1:12)

Dari hasil fitting kurva sederhana yang dilakukan terlihat bahwa grafik yang diperoleh secara keseluruhan menunjukkan kurva yang bergerak linier naik. Hasil ini menunjukkan bahwa dengan meningkatnya penambahan jumlah substrat (trigliserida) yang digunakan maka laju pembentukan produk yang terbentuk akan semakin besar. Hasil lain yang dapat dilihat dari grafik tersebut adalah persamaan garis yang didapat menunjukkan intersep dengan nilai yang berbeda-beda.

Dari hasil fitting kurva didapatkan nilai estimasi V_{max} dan K_M sebagai berikut:

Tabel 1.

Nilai V_{max} dan K_M untuk Grafik Hasil Fitting Metode Linierisasi

Keterangan	Gambar 8
Persamaan Garis	$Y = 165.55x + 12.759$
a (intersep)	12.759
b (slope)	165.55
V_{Max}	0.078
K_M	12.97

Dari Tabel 1 terlihat reaksi sintesis biodiesel menggunakan biokatalis

Novozym 435 diperoleh nilai $V_{max} = 0.078$ dan nilai K_M sebesar 12.975.

Model Kinetika berbasis Michelis-menten dinilai cukup untuk menggambarkan perilaku konsentrasi biodiesel ditandai dengan didapatnya hasil fitting yang cukup baik untuk data konsentrasi biodiesel. Namun model ini belum mampu menggambarkan perilaku komponen lainnya yaitu tri-, di- dan monogliserida karena model kinetika ini hanya mempertimbangkan satu komponen substrat dan satu komponen produk. Untuk reaksi sintesis biodiesel yang melibatkan multi reaktan dan multi produk, perlu di pertimbangkan mekanisme reaksi yang lebih kompleks.

6. Kesimpulan

1. Sintesis biodiesel rute non alkohol menggunakan biokatalis mampu menghasilkan konsentrasi biodiesel dengan yield 93.24% selama 50 jam reaksi.
2. Uji stabilitas terhadap Novozym 435 menunjukkan biokatalis ini masih menunjukkan aktivitasnya setelah dipakai dalam tiga siklus reaksi walaupun terlihat bahwa konsentrasi biodiesel yang dihasilkan mengalami penurunan.
3. Model Kinetika berbasis Michelis-menten dinilai cukup untuk menggambarkan perilaku konsentrasi biodiesel ditandai dengan didapatnya hasil fitting yang cukup baik untuk data konsentrasi biodiesel.

Daftar Acuan

- [1] Barnwal, B.K. & Sharma M.P., "Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India," *Renew. Sust. Energy Rev.*, 9(4), 2005, pp. 363–78.
- [2] Basu, H.N. & Norris M.E., "Process for production of esters for use as a diesel fuel substitute using a non-alkaline catalyst," US Patent 5525126, June 11, 1996.

- [3] Fukuda, H, Kondo A, & Noda H., "Biodiesel fuel production by transesterification of oils". J. Biosci. Bioeng., 92., 2001, pp. 405-416.
- [4] Pinto, A.C., Guarieiro, L.L.N., Rezende, M.J.C., Ribeiro, N.M., Torres, E.A. Lopes, W.A. Pereira P.A.P & Andrade, J.B., "Biodiesel: An Overview", J. Braz. Chem. Soc., Vol. 16 (6), (2005) 1313-1330
- [5] Nelson, LA., Foglia, T.A. & Marmer, W.N., "Lipase Catalyzed Production of Biodiesel," JAOCS, 73 (8), (1996) 1191-1195.
- [6] Nouredini, H. & Zhu, D., "Kinetics of Transesterification of Soybean Oil," JAOCS, 74(11), (1997) 1457-1463.
- [7] Shimada, Y., Watanabe, Y., Samukawa, T., Sugihara, A., Noda, H. & Fukuda, H., "Conversion of Vegetable Oil to Biodiesel Using Immobilized *Candida Antarctica Lipase*," JAOCS, 76(7), (1999) 789-793.
- [8] Watanabe, Y., Shimada, Y., Sugihara, A., Noda, H., Fukuda, H. & Tominga, Y., "Continuous Production of Biodiesel Fuel from Vegetable Oil Using Immobilized *Candida Antarctica Lipase*," JAOCS, 77(4), (2000) 355-360.
- [9] Du, W., Xu, Y., Liu, D. & Zeng, J., "Comparative study on lipase-catalyzed transformation of soybean oil for biodiesel production with different acyl acceptors", J. Mol. Cat. B: Enzymatic, 30, 2004, pp. 125-129.
- [10] Xu, Y., Du, W. & Liu, D., "Study on the kinetics of enzymatic interesterification of triglycerides for biodiesel production with methyl acetate as the acyl acceptor", J. Mol. Cat. B: Enzymatic, 32, 2005, pp. 241-245.
- [11] Zhang, Y., Dube', M.A., McLean, D.D. & Kates, M., "Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment", Bioresource Technol. 89, 2003, pp.1-16.