UNIVERSITAS INDONESIA

SCALE UP PRODUKSI BIODIESEL RUTE NON ALKOHOL DALAM REAKTOR UNGGUN ISIAN

SKRIPSI

EDILBERD CHRISTOPHEL NAPITUPULU

0 8 0 6 3 6 7 8 7 2

FAKULTAS TEKNIK
PROGRAM STUDI EKSTENSI TEKNIK KIMIA
DEPOK
JANUARI 2012

UNIVERSITAS INDONESIA

SCALE UP PRODUKSI BIODIESEL RUTE NON ALKOHOL DALAM REAKTOR UNGGUN ISIAN

SKRIPSI

Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Sarjana Teknik

EDILBERD CHRISTOPHEL NAPITUPULU

0806367872

FAKULTAS TEKNIK
PROGRAM STUDI TEKNIK KIMIA
KEKHUSUSAN TEKNIK KIMIA

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

Skripsi ini adalah hasil karya saya sendiri,

dan semua sumber baik yang dikutip maupun dirujuk

telah saya nyatakan dengan benar

Nama : **Edilberd Christophel Napitupulu**

NPM : **0806367872**

Tanda Tangan : edilnapit

Tanggal : **17 Januari 2012**

Scale up..., Edilberd Christophel N., FT UI, 2012

HALAMAN PENGESAHAN

Skripsi ini diajukan oleh	:
Nama	: Edilberd Christophel Napitupulu
NPM	: 0806367872
Program Studi	: Teknik Kimia
Judul Skripsi	: *Scale up* Produksi Biodiesel Rute Non Alkohol dalam Reaktor Unggun Isian

Telah berhasil dipertahankan di hadapan Dewan Penguji dan diterima sebagai bagian persyaratan yang diperlukan untuk memperoleh gelar Sarjana Teknik pada Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia

DEWAN PENGUJI

Pembimbing	: Dr. Heri Hermansyah, S.T., M.Eng	(.....)
Penguji I	: Dr. Ing. Misri Gozan, M. Tech	(.....)
Penguji II	: Dr. Eng Muhammad Sahlan, S.Si., M.Eng	(.....)
Penguji III	: Prof. Dr. Ir. Setijo Bismo, DEA	(.....)

Ditetapkan di : Depok, Jawa Barat, Indonesia

Tanggal : 17 Januari 2012

Scale up..., Edilberd Christophel N., FT UI, 2012

KATA PENGANTAR

Puji syukur saya panjatkan kepada Tuhan Yang Maha Esa, karena berkat dan kasih karunia-Nya, saya dapat menyelesaikan skripsi ini pada waktunya. Skripsi dengan judul ***Scale up* Produksi Biodiesel Rute Non Alkohol dalam Reaktor Unggun Isian** ini disusun dalam rangka memenuhi salah satu syarat untuk mencapai gelar Sarjana Teknik Jurusan Teknik Kimia pada Fakultas Teknik Universitas Indonesia.

Dalam penyusunan skripsi ini, penulis banyak mendapat bantuan, bimbingan dan bimbingan dari berbagai pihak. Oleh karena itu, penulis mengucapkan terima kasih kepada:

1. Tuhan Yesus Kristus atas kasih karunia dan berkat yang diberikan sehingga skripsi dapat terselesaikan.
2. Ayah dan Ibu yang selalu mendoakan dan memberikan kasih sayang setiap saat.
3. Elvis, Edward, Shanty, dan Yukiko yang telah menjadi abang dan kakak dengan kasih sayang yang luar biasa. Skripsi ini aku dedikasikan untuk kalian.
4. Dr. Ir. Widodo Wahyu Purwanto, DEA selaku ketua Departemen Teknik Kimia FTUI.
5. Dr. Heri Hermansyah, ST., M.Eng selaku dosen pembimbing. Terima kasih atas segala arahan dan ilmu yang diberikan.
6. Seluruh dosen Departemen Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Indonesia atas ilmu yang diberikan selama perkuliahan.
7. Daudi, Merisa, Sarah dan semua teman-teman di lab bioproses yang telah menemani lembur selama penelitian dan memberikan dukungan selama penelitian.
8. Cengir, Huntal, Oges, Pisang, dan Sincan yang telah menjadi sahabat-sahabat penulis. Semoga sukses kawan.

Scale up..., Edilberd Christophel N., FT UI, 2012

9. Mang Ijal, Mang Jajat, Mas Eko, Mas Heri, Pak Sriyono, Pak Mugeni yang selalu membantu penulis dan berbagi pengalaman. Terima kasih banyak.
10. Olan *"my friend of misery"*, binyo, lalang JS, jon fasanu, kuda, ardi, budi dan semua teman-teman ekstensi teknik kimia 2008. Terima kasih atas masa-masa yang menyenangkan.
11. Pihak-pihak lain yang tidak dapat disebutkan satu per satu.

Penulis menyadari masih banyak kekurangan dalam penulisan tugas akhir ini. Oleh karena itu, saran-saran yang membangun sangat penulis harapkan untuk memperbaiki penulisan di masa yang akan datang.

Depok, Januari 2012

Edilberd Christophel Napitupulu

Scale up..., Edilberd Christophel N., FT UI, 2012

HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI TUGAS AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS

Sebagai sivitas akademik Universitas Indonesia, saya yang bertanda tangan di bawah ini :

Nama : *Edilberd Christophel Napitupulu*
NPM : 0806367872
Program Studi : Teknik Kimia
Departemen : Teknik Kimia
Fakultas : Teknik
Jenis karya : Skripsi

demi pengembangan ilmu pengetahuan, menyetujui untuk memberikan kepada Universitas Indonesia ***Hak Bebas Royalti Noneksklusif (Non-exclusive Royalty-Free Right)*** atas karya ilmiah saya yang berjudul :

Scale up Produksi Biodiesel Rute Non Alkohol dalam Reaktor Unggun Isian

Beserta perangkat yang ada (jika diperlukan). Dengan Hak Bebas Royalti Noneksklusif ini Universitas Indonesia berhak menyimpan, mengalih media/ formatkan, mengelola dalam bentuk pangkalan data (*database*), merawat, dan memublikasikan tugas akhir saya selama tetap mencantumkan nama saya sebagai penulis/pencipta dan sebagai pemilik Hak Cipta.

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya.

Dibuat di : Depok, Jawa Barat, Indonesia
Pada tanggal : 17 Januari 2012

Yang menyatakan

(Edilberd Christophel Napitupulu)

Scale up..., Edilberd Christophel N., FT UI, 2012

ABSTRAK

Nama : Edilberd Christophel Napitupulu

Program Studi : Teknik Kimia

Judul : *Scale up* Produksi Biodiesel Rute Non Alkohol dalam Reaktor Unggun Isian

Sintesis biodiesel rute non alkohol dalam Reaktor Unggun Isian merupakan proses alternatif yang berpotensi baik dengan pemanfaatan minyak goreng bekas sebagai sumber trigliserida pada reaktan. Oleh karena itu, dilakukan scale up untuk meningkatkan kapasitas produksi dengan mempertahankan kualitas produk biodiesel sama dengan hasil eksperimen skala laboratorium. *Scale up* produksi untuk memperoleh 5000 mL/hari biodiesel berdasarkan prinsip similaritas geometri menghasilkan laju alir substrat 307 mL/jam, diameter reaktor 4 cm, tinggi reaktor 144 cm, dan diameter material penyangga 4 mm. Uji stabilitas dilakukan pada kondisi operasi laju alir substrat 144 mL/jam, rasio mol 1/12 antara minyak dengan senyawa alkil, dan temperatur konstan 37 ^{o}C selama 50 jam reaksi. Enzim *C. rugosa lipase* terimmobilisasi berperan sebagai biokatalis dalam reaksi interesterifikasi antara minyak goreng bekas dengan metil asetat dalam Reaktor Unggun Isian. Reaktan dan produk dianalisa menggunakan uji HPLC (High Performance Liquid Chromatography). Hasil uji stabilitas menunjukkan bahwa enzim terimmobilisasi memiliki aktivitas yang baik selama 30 jam tanpa mengalami penurunan yield biodiesel. yield biodiesel yang dihasilkan dalam percobaan ini adalah sebesar 71,26 % dan kapasitas produksi reaktor sebesar 2500 mL/hari.

Kata kunci : *scale up*, biodiesel, rute non alkohol, Reaktor Unggun Isian

ABSTRACT

Name : Edilberd Christophel Napitupulu

Study Program : Chemical Engineering

Title : Scale up of Biodiesel Production by Non Alcohol Route in Packed Bed Reactor

Synthesis of biodiesel by non alcohol route using packed bed reactor is a potentially alternative process to the use of used cooking oil as a source of triglycerides in the reactants. Therefore, scale up was done to increase biodiesel production capacity by maintaining similar quality of biodiesel with the results of laboratory scale experiments. Scale up of the biodiesel production to obtain 5000 mL / day of biodiesel based on the principle of geometric similarity resulted flow rate of 307 mL/hr, reactor diameter of 4 cm, reactor height of 144 cm, and support material diameter of 4 mm. In the continuous reactor, stability test was conducted with the operating conditions of the substrate flow rate was 144 mL/hr, mole ratio of 1/12 between the oil with alkyl compounds, and constant temperature at 37 °C for 50 hours the reaction. *C. rugosa lipase* immobilized acts as a biocatalyst in the interesterification reaction between used cooking oil with methyl acetate in the packed bed reactor. Reactants and products were analyzed using HPLC test (High Performance Liquid Chromatography). The results of stability tests showed that the immobilized enzyme has good activity for 30 hours without decreasing of biodiesel yield. Yield of biodiesel that obtained in this experiment was 71.26% and production capacity of the reactor was 2500 mL/day.

Keywords: scale up, biodiesel, non alkohol route, packed bed reactor

DAFTAR ISI

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS ..... **iii**
HALAMAN PENGESAHAN ..... **iv**
KATA PENGANTAR ..... **v**
HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI ..... **v**
ABSTRAK ..... **viii**
ABSTRACT ..... **ix**
DAFTAR ISI ..... **x**
DAFTAR GAMBAR ..... **xii**
DAFTAR TABEL ..... **xv**
DAFTAR LAMPIRAN ..... **xvi**
BAB 1 PENDAHULUAN **1**
1.1 Latar Belakang 1
1.3 Tujuan Penelitian 3
1.4 Batasan Penelitian 3
1.5 Sistematika Penulisan 4
BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA **5**
2.1 Biodiesel 5
2.1.1 Kelebihan Biodiesel 6
2.1.2 Bahan Baku 7
2.2 Sintesis Biodiesel Rute Non Alkohol 11
2.3 Enzim Lipase 13
2.3.1 Immobilisasi Enzim 14
2.3.2 Zeolit sebagai Material Penyangga 15
2.3.3 Metode Adsorpsi untuk Immobilisasi Enzim 16
2.4 Reaktor Unggun Isian 18
2.5 *Residence Time* 19
2.6 *Scale up* Reaktor 20
2.6.1 Similaritas Geometrik 21
2.6.2 Bilangan Reynold 25
2.7 *High Performance Liquid Chromatography* (HPLC) 26
2.7.1 Peralatan HPLC 26
2.7.2 Keunggulan HPLC 29
2.8 State of The Art 30

BAB 3 METODOLOGI PENELITIAN **34**
3.1 Alur Penelitian 34
3.2 Alat dan Bahan 36
3.2.1 Alat Penelitian 36
3.2.2 Bahan Penelitian 41
3.3 Prosedur Penelitian 43
3.3.1 Rancang Reaktor Kontinyu 43
3.3.2 Preparasi Minyak Goreng Bekas 44
3.3.3 Percobaan Penentuan Enzim *Loading* 45
3.3.4 Percobaan Immobilisasi Enzim 48
3.3.5 Uji Stabilitas 49
3.4 Teknik Analisis Data 51
3.4.1 Teknik Analisis Percobaan Immobilisasi Enzim 51
3.4.2 Teknik Analisis Percobaan Uji Stabilitas 52
BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN **54**
4.1 *Scale up* Reaktor Kontinyu 54
4.2 Eksperimen Preliminari 58
4.3 Percobaan Interesterifikasi 62
BAB 5 KESIMPULAN DAN SARAN **75**
5.1 Kesimpulan 75
5.2 Saran 75
DAFTAR REFERENSI **76**
LAMPIRAN 1. PENURUNAN RUMUS TABEL 2.3 ..... **81**
LAMPIRAN 2. PERHITUNGAN *SCALE UP* REAKTOR **84**
LAMPIRAN 3. Data Hasil uji Spektrofotometer pada Percobaan Enzim *Loading* . **88**
LAMPIRAN 4. Data Uji Stabilitas Biokatalis **90**
LAMPIRAN 5. Data Primer Hasil Uji Analisa HPLC **93**

Scale up..., Edilberd Christophel N., FT UI, 2012

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 Struktur trigliserida pada minyak kelapa sawit 7
Gambar 2.2 Struktur molekul asam lemak jenuh dan tidak jenuh 7
Gambar 2.3 Reaksi interesterifikasi secara umum 12
Gambar 2.4 Reaksi interesterifikasi minyak nabati dengan metil asetat..... 12
Gambar 2.5 Reaksi bertingkat interesterifikasi minyak nabati dengan metil asetat 12
Gambar 2.6 Unit HPLC *(High Performancec Liquid Chromatography)* 27
Gambar 3.1 Diagram alir penelitian 36
Gambar 3.2 *Beaker glass*..... 37
Gambar 3.3 Termometer 37
Gambar 3.4 Selang silikon 37
Gambar 3.5 Reaktor kontinyu 38
Gambar 3.6 Timbangan manual 38
Gambar 3.7 Timbangan digital..... 39
Gambar 3.8 Pompa air..... 39
Gambar 3.9 Pompa peristaltik 39
Gambar 3.10 *Stopwatch* 40
Gambar 3.11 Mortar 40
Gambar 3.12 Ayakan..... 40
Gambar 3.13 Oven 41
Gambar 3.14 Unit HPLC..... 41
Gambar 3.15 Unit spectrophotometer-UV 41
Gambar 3.16 *C. rugosa lipase*..... 42
Gambar 3.17 Minyak goreng bekas..... 42
Gambar 3.18 Zeolit alam lampung..... 42
Gambar 3.19 Metil asetat 43
Gambar 3.20 Buffer fosfat pH7..... 43
Gambar 3.21 Phenol reagent 43
Gambar 3.22 Lowry reagent..... 43
Gambar 3.23 Diagram alir preparasi material penyangga..... 49

Gambar 3.24 Diagram alir percobaan immobilisasi 50
Gambar 3.25 Skema proses percobaan interesterifikasi 51
Gambar 3.26 Diagram alir teknik analisis data percobaan immobilisasi enzim 52
Gambar 4.1 Reaktor Unggun Isian skala laboratorium (Ayu, 2009) 56
Gambar 4.2 *pyrex borosilicate glass* 58
Gambar 4.3 Rangkaian reaktor kontinyu hasil fabrikasi 58
Gambar 4.4 Laju alir pompa peristaltik pada masing-masing *speed* 59
Gambar 4.5 Hubungan laju alir umpan dan *residence time* pada reaktor terisi material penyangga 61
Gambar 4.6 Rangkaian alat proses immobilisasi 62
Gambar 4.7 Kurva kalibrasi standar menggunakan BSA 63
Gambar 4.8 Larutan enzim sedang di *stirrer* 64
Gambar 4.9 Perbandingan persentase enzim loading skala laboratorium dengan *scale up* 65
Gambar 4.10 Spektrofotometer UV 65
Gambar 4.11 Kurva standar uji HPLC 66
Gambar 4.12 Rangkaian Reaktor Unggun Isian 68
Gambar 4.13 Sampel hasil uji stabilitas yang diuji HPLC 68
Gambar 4.14 Konsentrasi masing-masing komponen dalam reaksi sintesis biodiesel menggunakan minyak goreng bekas dan candida rugosa lipase terimmobilisasi pada uji stabilitas pertama (kondisi operasi, rasio mol reaktan=1:12, t=50 jam, T=37oC, laju alir=144 mL/jam) 69
Gambar 4.15 Konsentrasi metil oleat (biodiesel) dalam variasi waktu dengan substrat minyak goreng bekas menggunakan enzim terimmobilisasi metode adsorpsi pada uji stabilitas pertama. (kondisi operasi: rasio mol substrat = 1:12, laju alir = 144 mL/jam, t = 30 jam, dan T = 37 °C) 70
Gambar 4.16 Yield biodiesel yang dihasilkan dalam uji stabilitas enzim terimmobilisasi menggunakan minyak goreng bekas sebagai substrat dengan waktu tinggal 5 jam (kondisi operasi: rasio mol

Scale up..., Edilberd Christophel N., FT UI, 2012

substrat = 1:12, laju alir = 144 mL/jam, t = 50 jam, dan T = 37 °C)..... 70

Gambar 4.17 Konsentrasi masing-masing komponen dalam reaksi sintesis biodiesel menggunakan minyak goreng bekas dan candida rugosa lipase terimmobilisasi pada uji stabilitas kedua (kondisi operasi, rasio mol reaktan=1:12, t=30 jam, T=37oC, laju alir=144 mL/jam) 71

Gambar 4.18 Konsentrasi metil oleat (biodiesel) dalam variasi waktu dengan substrat minyak goreng bekas menggunakan enzim terimmobilisasi metode adsorpsi pada uji stabilitas kedua. (kondisi operasi: rasio mol substrat = 1:12, laju alir = 144 mL/jam, t = 30 jam, dan T = 37 °C)..... 72

Gambar 4.19 Yield biodiesel yang dihasilkan dalam uji stabilitas enzim terimmobilisasi menggunakan minyak goreng bekas sebagai substratp ada uji stabilitas kedua. (kondisi operasi: rasio mol substrat = 1:12, laju alir = 144 mL/jam, t = 30 jam, dan T = 37 °C) 73

Gambar 4.20 komparasi % yield biodiesel skala lab dengan hasil *scale up* .. 74

Scale up..., Edilberd Christophel N., FT UI, 2012

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 Spesifikasi biodiesel untuk mesin diesel 6

Tabel 2.2 Spesifikasi standar biodiesel 6

Tabel 2.3 Kandungan asam lemak pada trigliserida minyak sawit 9

Tabel 2.4 Perbedaan adsorpsi fisik dan kimia 17

Tabel 2.5 *Scale up factor* untuk reaktor *tubular* 23

Tabel 2.6 Pemilihan kolom berdasarkan fasa mobil dan sifat-sifat sampel 29

Tabel 2.7 Rangkuman *state of the art* produksi biodiesel rute non alkohol.... 31

Tabel 3.1 Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian..... 47

Tabel 3.2 kondisi operasi uji aktivitas..... 50

Tabel 4.1 Data Reaktor skala laboratorium..... 55

Tabel 4.2 Kebutuhan zeolit dan NaCl untuk percobaan aktivasi zeolit 62

Tabel 4.3 Hasil *preliminari* proses immobilisasi 62

Tabel 4.4 Kebutuhan lipase dalam berbagai volume buffer fosfat..... 63

Tabel 4.5 Kondisi operasi percobaan interesterifikasi 68

Scale up..., Edilberd Christophel N., FT UI, 2012

DAFTAR LAMPIRAN

LAMPIRAN 1. Penurunan Rumus Tabel 2.3 80

Lampiran 1.1 Scale up Diameter Reaktor 80

Lampiran 1.2 *Scale up* Bilangan Reynold 80

Lampiran 1.3 *Scale up* Koefisien Perpindahan Panas 81

Lampiran 1.4 *Scale up* ΔP 82

Lampiran 1.5 Scale up A_{ext} 83

LAMPIRAN 2. Perhitungan Scale up Reaktor 83

Lampiran 2.1 Data Reaktor Skala Laboratorium 83

Lampiran 2.2 Menghitung Rasio *Scale up* 83

Lampiran 2.3 Menghitung Laju Alir Substrat 83

Lampiran 2.4 Menghitung Diameter dan Panjang Reaktor 84

Lampiran 2.5 Menghitung Diameter Partikel Penyangga 85

LAMPIRAN 3. Data Hasil uji Spektrofotometer pada Percobaan Enzim *Loading* 87

Lampiran 3.1 Data absorbansi dan konsentrasi percobaan enzim loading I 87

Lampiran 2.2 Data absorbansi dan konsentrasi percobaan enzim loading II 87

LAMPIRAN 4. Data Uji Stabilitas Biokatalis 88

Lampiran 4.1 Data konsentrasi biodiesel dengan dengan menggunakan minyak goreng bekas pada uji stabilitas I 88

Lampiran 4.2 Data konversi biodiesel menggunakan minyak goreng bekas pada uji stabilitas I 88

Lampiran 4.3 Data konsentrasi biodiesel dengan dengan menggunakan minyak goreng bekas pada uji stabilitas II 89

Lampiran 4.4 Data konversi biodiesel menggunakan minyak goreng bekas pada uji stabilitas I 89

LAMPIRAN 5. Data Primer Hasil Uji Analisa HPLC 90

Scale up..., Edilberd Christophel N., FT UI, 2012

BAB 1

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Salah satu sumber energi berpotensi sebagai suplemen dan bahan bakar petroleum diesel adalah biodiesel, yang merupakan bahan bakar alternatif untuk menggantikan bahan bakar mesin diesel. Kelebihan-kelebihan yang dimiliki biodiesel ditunjang sifatnya yang terbakar sempurna, tidak beracun, dan dapat terdegradasi secara alami karena berasal dari bahan alam (Gerpen, 2006). Akan tetapi, dibutuhkan beberapa teknologi baru dan secara ekonomi tergolong mahal. Hal tersebut menjadi pendorong adanya penelitian baru untuk mengatasi halangan tersebut dari segi produksi, menghadirkan kriteria yang berkualitas sesuai standar, dan mengembangkan metode analitikal yang superior untuk *quality control* ataupun *quality assessment* dari biodiesel dalam proses produksi serta keseluruhan rantai distribusi hingga konsumen pengguna.

Bahan dasar pembuatan biodiesel berasal dari minyak nabati seperti minyak kedelai, minyak jarak, minyak zaitun, minyak kelapa (minyak goreng), dan minyak sayur lainnya (Ma et.al., 1998). Pada minyak nabati ini, tersusun dari berbagai macam asam lemak (trigliserida) yang bervariasi tergantung pada panjang dan tingkat kejenuhan ikatan (ikatan rangkap atau ikatan tunggal). Minyak goreng bekas dapat juga dimanfaatkan sebagai bahan dasar pembuatan biodiesel. Pemanfaatan minyak goreng bekas ini dinilai sangat bermanfaat karena mengurangi kuantitas limbah industri rumah tangga yang terbuang ke lingkungan dan dapat difungsikan sebagai bahan dasar pembuatan biodiesel.

Pada produksi biodiesel rute non alkohol, minyak goreng bekas digunakan sebagai sumber trigliserida dan metil asetat sebagai pengganti metanol untuk mensuplai gugus metil. Rute non alkohol ini memiliki prospek bagus untuk sintesis biodiesel yang menggunakan enzim karena dapat menjaga aktivitas dan stabilitas dari katalis tetap tinggi selama reaksi berlangsung. Selain itu, produk samping dari reaksi rute non alkohol ini yang berupa triasetilgliserol mempunyai

Scale up..., Edilberd Christophel N., FT UI, 2012

nilai ekonomi yang lebih tinggi bila dibandingkan produk samping reaksi alkohol yaitu gliserol (Du et.al., 2004).

Reaktor Unggun Isian *(Packed Bed Reaktor)* merupakan salah satu jenis reaktor kontinyu yang paling banyak digunakan dalam sintesis biodiesel untuk mengontakkan fluida dalam penggunaan katalis heterogen. Reaktor ini juga sering dimanfaatkan dalam produksi skala besar karena tingginya efisiensi, ekonomis dalam pengoperasiannya dan mudah dalam konstruksinya (Watanabe et al., 2001). Reaktor Unggun Isian menyediakan luas permukaan lebih besar untuk reaksi per unit volum dibandingkan jenis reaktor lainnya. Jenis reaktor ini telah banyak diaplikasikan untuk reaksi hidrolisis, transesterifikasi dan interesterifikasi menggunakan lipase sebagai biokatalis (Ramachandra, 2002). Apabila terdapat satu fasa liquid yang digunakan, liquid ini dapat dipompakan ke arah atas supaya mengurangi kecenderungan aliran yang terlalu besar atau dipompakan ke arah bawah untuk mengambil keuntungan dari gaya gravitasi. Sedangkan untuk sistem multi fasa cair, dibuat dua aliran untuk melalui reaktor dengan aliran berlawanan maupun searah.

Melihat potensi yang dimiliki oleh biodiesel sangat baik, semakin banyak penelitian dilakukan terhadap jenis energi alternatif ini. Belakangan ini, penelitian-penelitian tentang sintesis biodiesel melalui rute non alkohol dengan penggunaan biokatalis telah dilakukan oleh beberapa peneliti di Universitas Indonesia. Sebagai contoh, sintesis biodiesel dari minyak goreng bekas melalui rute non alkohol menggunakan enzim terimmobilisasi pada reaktor kontinyu (Ayu, 2009). Akan tetapi, penelitian tentang sintesis biodiesel biasanya dilakukan dalam kapasitas produksi yang masih kecil. Hal ini menjadi acuan untuk melakukan riset pengembangan lebih lanjut dari sintesis biodiesel dengan produksi yang lebih besar seperti penelitian ini.

Scale up produksi biodiesel melalui rute non alkohol dalam Reaktor Unggun Isian adalah salah satu hal utama yang menjadi fokus dari penelitian ini, sebab pada akhirnya semua penelitian harus bisa memberikan manfaat terhadap masyarakat dan menjadi produk komersial yang menguntungkan. Sebagai tahapan menuju hal tersebut, setelah penelitian skala laboratorium, maka perlu dilakukan peningkatan skala produksi. Selain itu, dilakukan juga uji stabilitas dalam reaktor

Scale up..., Edilberd Christophel N., FT UI, 2012

hasil *scale up* untuk mengetahui seberapa lama biokatalis dapat bertahan untuk menghasilkan konversi besar dalam sintesis biodiesel rute non alkohol.

1.2 Rumusan Masalah

Hal yang menjadi permasalahan dalam penelitian ini adalah:

1. Bagaimanakah *scale up* reaktor untuk mencapai kapasitas produksi sebesar 5 liter per hari?
2. Bagaimanakah kemampuan biokatalis dalam proses sintesis biodiesel rute non alkohol pada reaktor hasil *scale up*?

1.3 Tujuan Penelitian

Tujuan dilaksanakannya penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. Rancang bangun Reaktor Unggun Isian untuk kapasitas 5 liter per hari.
2. Uji stabilitas biokatalis dalam proses pembuatan biodiesel rute non alkohol menggunakan reaktor hasil *scale up.*

1.4 Batasan Penelitian

Pembatasan masalah yang dibahas dalam penelitian ini mencakup hal-hal berikut ini:

1. Reaktor yang digunakan dalam sintesis biodiesel adalah Reaktor Unggun Isian hasil *scale up.*
2. Substrat yang dipilih pada sintesis biodiesel adalah minyak goreng bekas dan metil asetat.
3. Rasio mol substrat, yaitu minyak goreng bekas dengan metil asetat yang digunakan adalah 1 : 12.
4. Kondisi pengoperasian dilakukan secara isotermal pada temperatur 37 ^{o}C.
5. enzim yang digunakan dalam sintesis biodiesel adalah *Candida rugosa* lipase yang diimmobilisasi pada zeolit melalui metode adsorpsi.

Scale up..., Edilberd Christophel N., FT UI, 2012

1.5 Sistematika Penulisan

Sistematika penulisan yang dilakukan dalam skripsi ini adalah:

BAB 1 : PENDAHULUAN

Bab ini terdiri dari dari latar belakang, rumusan masalah, tujuan penelitian, pembatasan masalah, dan sistematika penulisan.

BAB 2 : TINJAUAN PUSTAKA

Bab ini berisi mengenai prinsip dasar ilmu yang berkaitan dengan penelitian dari berbagai pustaka dan *state of the art* dari penelitian yang dilakukan.

BAB 3 : METODOLOGI PENELITIAN

Bab ini terdiri dari penjelasan diagram alir penelitian, bahan dan alat yang digunakan dalam penelitian, prosedur yang dilakukan pada percobaan, serta teknik analisis data.

BAB 4 : HASIL DAN PEMBAHASAN

Bab ini terdiri dari data-data hasil penelitian dan analisis dari data-data yang didapatkan

BAB 5 : KESIMPULAN DAN SARAN

Bab ini berisi mengenai kesimpulan yang didapatkan dari hasil penelitian dan saran-saran untuk penelitian selanjutnya.

DAFTAR REFERENSI

Berisi Sumber-sumber pustaka yang digunakan dalam penulisan.

Scale up..., Edilberd Christophel N., FT UI, 2012

BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Biodiesel

Biodiesel didefinisikan sebagai bahan bakar yang terdiri dari senyawa mono alkil ester. Biodiesel telah disepakati oleh *Department of Energy* (DOE), *Environmental Protection Agency* (EPA) dan *American Society of Testing Materials* (ASTM) sebagai energi alternatif yang berasal dari asam lemak yang bersumber dari *renewable lipid* (Howell, 2008). Biodiesel adalah salah satu jenis bahan bakar yang terbuat dari minyak nabati (Gerpen et al., 2005).

Pada dasarnya, biodiesel merupakan senyawa asam lemak alkil ester yang dihasilkan dari reaksi antara minyak nabati dan alkohol berlebih dengan mempergunakan suatu katalis. Biodiesel tersusun dari berbagai macam ester asam lemak yang dapat diproduksi dari minyak-minyak tumbuhan. Dibandingkan solar, biodiesel memiliki sifat yang ramah lingkungan sehingga mempunyai efek maksimum untuk daerah yang sensitif terhadap adanya tumpahan minyak. Pusat kota yang penuh dengan aktivitas manusia, ruangan yang tertutup seperti pergudangan, pabrik, pengolahan makanan, gedung bertingkat, pertambangan bawah tanah akan memperoleh manfaat yang sangat besar dengan adanya biodiesel (Nasiri, 2008).

Biodiesel dapat dipergunakan dengan mudah karena dapat bercampur dengan segala komposisi dengan minyak solar sebab memiliki sifat-sifat fisik yang mirip dengan solar sehingga dapat diaplikasikan secara langsung untuk mesin-mesin diesel tanpa perlu dilakukannya modifikasi yang signifikan terhadap mesin tersebut. Dengan hanya mempergunakan campuran 20 persen dari biodiesel dan minyak bumi, maka bahan bakar ini dapat digunakan untuk hampir semua mesin diesel (Supranto, 2002). Secara umum, karakteristik biodiesel untuk mesin diesel terlihat pada tabel 2.1 berikut ini:

Scale up..., Edilberd Christophel N., FT UI, 2012

Tabel 2. 1 Spesifikasi biodiesel untuk mesin diesel (Nasiri, 2008)

Karakteristik Biodiesel	
Komposisi	Metil Ester
Bilangan Setana	55
Densitas, gram/mL	0,8624
Viskositas, cSt	5,55
Titik Kilat, °C	172
Energi yangdihasilkan, MJ/Kg	40,1

Penggunaan biodiesel dapat menurunkan fraksi karbon dari partikel padatan. Hal tersebut karena dalam biodiesel terdapat atom oksigen yang mendukung terjadinya oksidasi sempurna karbon monoksida menjadi karbon dioksida. Apabila dibandingkan dengan solar, biodiesel memiliki sifat yang ramah lingkungan. Di bawah ini adalah spesifikasi standar dari biodiesel:

Tabel 2. 2 Spesifikasi standar biodiesel (*U.S. Department of Energy*, 2001)

Karakteristik	**Unit**	**Min.**	**Maks.**	**Metode**
Bilangan setana		40	-	D 613
Indeks setana terhitung		43	-	D 976
Kinematika viskositas pada		1,9	6	D 445
Titik tuang	°C	-15	16	D 97
Titik nyala api	°C	100	-	D 93
Kandungan sulfur	% wt	0	0,05	D 1551
Kandungan air	% wt	-	0,05	D 1796
Kandungan abu	% wt	-	0,02	D 482
Jumlah total asam	mg	-	0,8	D 664
Bilangan iodine		-	135	-

2.1.1 Kelebihan Biodiesel

Selain sebagai bahan bakar alternatif dari minyak bumi yang semakin menipis persediaannya, tujuan utama pengembangan biodiesel adalah menciptakan *green fuel* yang ramah lingkungan. Biodiesel sebagai bahan bakar alternatif yang ramah lingkungan memilki beberapa keunggulan dibandingkan dengan solar yang merupakan turunan dari minyak bumi. Adapun beberapa keunggulannya adalah sebagai berikut (Gerpen et al., 2005):

- Dapat terdegradasi dengan mudah *(biodegradable)*
- Sepuluh kali tidak beracun dibanding minyak solar
- Memiliki angka setana yang lebih baik dari minyak solar

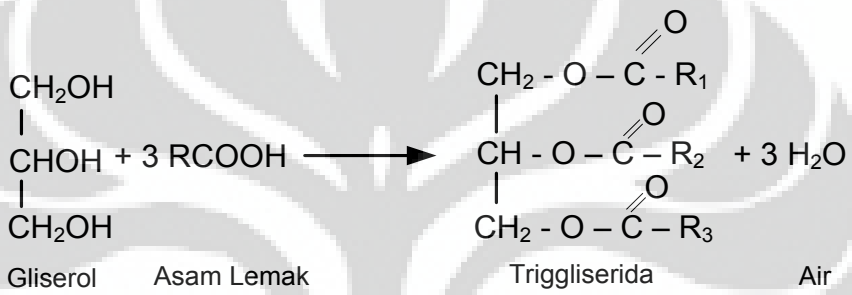
Scale up..., Edilberd Christophel N., FT UI, 2012

- Asap buangan biodiesel tidak mengandung sulfur serta senyawa aromatik sehingga emisi pembakaran yang dihasilkan ramah lingkungan.
- Mempunyai *flash point* yang tinggi sehingga mudah dalam penyimpanan

2.1.2 Bahan Baku

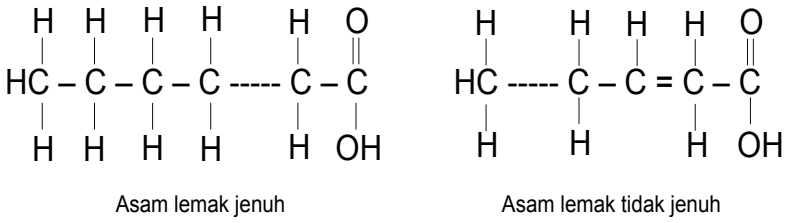
2.1.2.1 Trigliserida

Senyawa trigliserida dapat dilihat pada minyak kelapa sawit yang merupakan ester dari gliserol dengan tiga molekul asam lemak menurut reaksi sebagai berikut :



Gambar 2.1 Struktur trigliserida pada minyak kelapa sawit (Rizkiyadi, 2008)

Bila $R_1 = R_2 = R_3$ atau ketiga asam lemak penyusunnya sama, maka trigliserida ini disebut trigliserida sederhana. Apabila salah satu atau lebih asam lemak penyusunnya tidak sama, maka disebut trigliserida campuran. Asam lemak merupakan rantai hidrokarbon yang setiap atom karbonnya mengikat satu atau dua atom hidrogen, kecuali atom karbon terminal mengikat tiga atom hidrogen. Asam lemak yang pada rantai hidrokarbonnya terdapat ikatan rangkap disebut asam lemak tidak jenuh, dan apabila tidak terdapat ikatan rangkap pada rantai hidrokarbonnya karbonnya disebut dengan asam lemak jenuh. Secara umum struktur asam lemak dapat digambarkan sebagai berikut :



Gambar 2.2 Struktur molekul asam lemak jenuh dan asam lemak tidak jenuh (Rizkiyadi, 2008)

Scale up..., Edilberd Christophel N., FT UI, 2012

Lipid sederhana merupakan senyawa organik non-polar dan hanya dapat larut dalam senyawa non-polar seperti kloroform dan eter. Lipid merupakan senyawa yang penting bagi organisme karena berperan sebagai komponen membran sel, menghasilkan energi yang tinggi untuk proses metabolisme, dan juga sebagai cadangan makanan.

Lipid sederhana umumnya banyak ditemukan di dalam terdapat sebagai lipid sederhana, lilin, fosfolipid, sfingolipid, glikolipid, lipoprotein, eiksanoid, stereoid dan lipid pelarut vitamin A, D, E dan K. Lipid sederhana terdiri dari molekul asam lemak dan gliserol, dan merupakan jenis lipid yang paling banyak terdapat di alam. Berdasarkan jumlah asam lemak yang berikatan dengan gliserol, lipid sederhana terbagi atas triasigliserida, digliserida dan monogliserida.

Berdasarkan ada atau tidaknya ikatan kovalen rangkap pada rantai hidrokarbon, asam lemak dapat digolongkan menjadi asam lemak jenuh dan asam lemak tidak jenuh. Asam lemak jenuh tidak memiliki ikatan kovalen rangkap, sedangkan asam lemak tidak jenuh memiliki satu atau lebih ikatan kovelen rangkap. Asam lemak tidak jenuh yang memiliki satu ikatan rangkap disebut *monosaturated* sedangkan asam lemak tidak jenuh yang memiliki lebih dari satu ikatan rangkap disebut *polysaturated*.

Asam lemak adalah organik berantai panjang yang mempunyai 4-24 atom karbon. Asam lemak tersusun oleh gugus karboksil yang bersifat polar, dan rantai hidrokarbon panjang tersebut menyebabkan trigliserida tidak dapat larut dalam air. Tabel 2.3 menunjukkan kandungan asam lemak yang terikat pada trigliserida minyak sawit.

Scale up..., Edilberd Christophel N., FT UI, 2012

Tabel 2. 3 Kandungan asam lemak yang terikat pada trigliserida minyak sawit (Wafa, 2008)

Asam Lemak	Struktur
Asam Laurat (12:0)	$CH_3(CH_2)_{10}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}OH$
Asam Palmitat (16:0)	$CH_3(CH_2)_{14}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}OH$
Asam Stearat (18:0)	$CH_3(CH_2)_{16}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}OH$
Asam Oleat (18:1)	$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}OH$
Asam Linoleat (18:2)	$CH_3(CH_2)_4(CH{=}CH\ CH_2)_2(CH_2)_6\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}OH$
Asam Linolenat (18:3)	$CH_3CH_2(CH{=}CH\ CH_2)_2(CH_2)_6\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}OH$
Asam Eruseat (22:1)	$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_{11}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}OH$
Asam Risinoleat (19:2)	$CH_3(CH_2)_5\overset{\overset{\displaystyle OH}{\|}}{C}H\ CH_2\ CH{=}CH{=}CH\ (CH_2)_7\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}OH$

2.1.2.2 Minyak Nabati sebagai Sumber Trigliserida

Minyak sering disebut juga dengan trigliserida yang merupakan ester dari gliserol dan asam-asam karboksilat suku tinggi yang berasal dari tumbuh-tumbuhan. Sedangkan istilah lemak biasanya berwujud padat dan berasal dari hewan. Asam-asam karboksilat dari minyak disebut dengan asam lemak. Minyak yang terbentuk dari asam-asam lemak yang sejenis disebut sebagai minyak sederhana sedangkan yang terbentuk dari dua atau tiga jenis asam lemak minyak disebut sebagai minyak campuran. Kenyataannya yang ada yaitu minyak yang ada di alam yaitu minyak campuran.

Minyak nabati seperti minyak kacang kedelai, minyak biji bunga matahari, minyak kelapa sawit dan lain sebagainya dapat digunakan sebagai bahan baku biodiesel. Kandungan asam lemak bebas mempengaruhi jenis proses produksi biodiesel yang digunakan dan konversi dari biodiesel tersebut. Dengan adanya kehadiran kontaminan lain maka diperlukan proses pemisahan lebih lanjut dari produk.

Scale up..., Edilberd Christophel N., FT UI, 2012

2.1.2.3 Minyak Goreng Bekas Sebagai Bahan Baku

Bahan dasar pembuatan biodiesel berasal dari minyak nabati seperti minyak kedelai, minyak jarak, minyak zaitun, minyak kelapa (minyak goreng), dan minyak sayur lainnya (Ma, 1998). Pada minyak nabati ini, tersusun dari berbagai macam asam lemak (trigliserida) yang bervariasi, tergantung panjang dan tingkat kejenuhan ikatan (ikatan rangkap atau ikatan tunggal).

Biodiesel dapat disintesis dari minyak goreng. Minyak goreng yang dipergunakan dapat dalam berbagai bentuk, yaitu:

- Minyak goreng biasa
- Minyak goreng bekas
- Minyak goreng padat

Kelebihan dari bahan dasar minyak goreng ini adalah bahwa limbah dari minyak goreng juga dapat dipergunakan, sehingga dapat mengurangi beban lingkungan.

Minyak goreng bekas adalah minyak nabati yang telah digunakan dan telah mengalami pemanasan sehingga jumlah rantai karbonnya meningkat. Minyak goreng bekas sangat berbahaya apabila dikonsumsi karena dapat menimbulkan penyakit bagi manusia, antara lain kanker dan penyempitan pembuluh darah. Apabila minyak ini dibuang ke lingkungan, dapat menyebabkan pencemaran lingkungan (Elizabeth, 2008). Untuk dapat mencegah pencemaran ini, minyak goreng bekas tersebut dikonversi menjadi bahan yang lebih bermanfaat dan diharapkan dapat mengurangi pencemaran lingkungan (Suhartono, 2008).

Scale up..., Edilberd Christophel N., FT UI, 2012

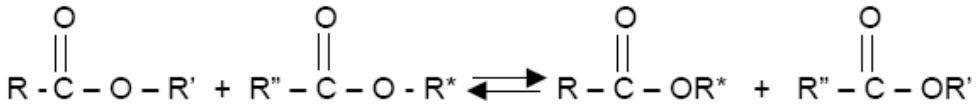
2.2 Sintesis Biodiesel Rute Non Alkohol

Penelitian-penelitian mengenai sintesis biodiesel menggunakan biokatalis (enzim lipase) yang memiliki prospek bagus untuk memperbaiki kelemahan-kelemahan katalis alkali. Biokatalis dapat mengarahkan reaksi secara spesifik tanpa menimbulkan reaksi samping. Selain kelebihannya, penggunaan enzim lipase dalam sintesis biodiesel juga masih menyisakan suatu masalah yang cukup besar. Lingkungan beralkohol, seperti metanol dapat mendeaktivasi enzim lipase dan juga dapat menurunkan stabilitas dari enzim tersebut. Untuk itu, diusulkanlah penelitian sintesis biodiesel melalui rute baru, yakni rute non alkohol dalam rangka untuk menjaga aktivitas dan stabilitas enzim lipase tetap tinggi selama reaksi berlangsung.

Biodiesel rute non alkohol dengan menggunakan bahan baku minyak goreng bekas dapat menyiasati semakin menipisnya ketersediaan bahan bakar berbasis minyak bumi. Bahan bakar alternatif ini bisa diproduksi dalam skala rumah tangga dan industri. Saat ini, produksi biodiesel skala industri dilakukan melalui reaksi transesterifikasi trigliserida minyak nabati dengan metanol menggunakan katalis alkali. Akan tetapi, penggunaan katalis alkali memiliki kelemahan, yakni pemurnian produk dari katalis yang bercampur homogen relatif sulit dilakukan. Selain itu, katalis bisa ikut bereaksi sehingga memicu reaksi penyabunan. Reaksi samping yang tidak diinginkan itu pada akhirnya membebani proses pemurnian produk dan menurunkan *yield* biodiesel sehingga berdampak pada tingginya biaya produksi.

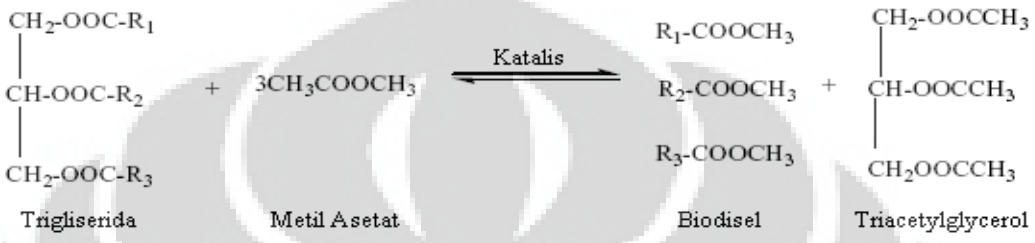
Dalam rute non alkohol, metanol akan digantikan perannya oleh metil asetat sebagai pensuplai alkil. Selain dapat menjaga aktivitas dan stabilitas enzim, rute non alkohol juga dapat menghasilkan produk samping, yakni triasetilgliserol yang memilki nilai jual lebih tinggi dibandingkan produk samping rute alkohol. Sintesis biodiesel melalui rute non alkohol ini termasuk ke dalam reaksi interesterifikasi. Interesterifikasi dapat digambarkan sebagai pertukaran gugus antara dua buah ester, dimana hal ini hanya dapat terjadi apabila terdapat katalis. Secara umum reaksi interesterifikasi dapat dituliskan sebagai berikut:

Scale up..., Edilberd Christophel N., FT UI, 2012



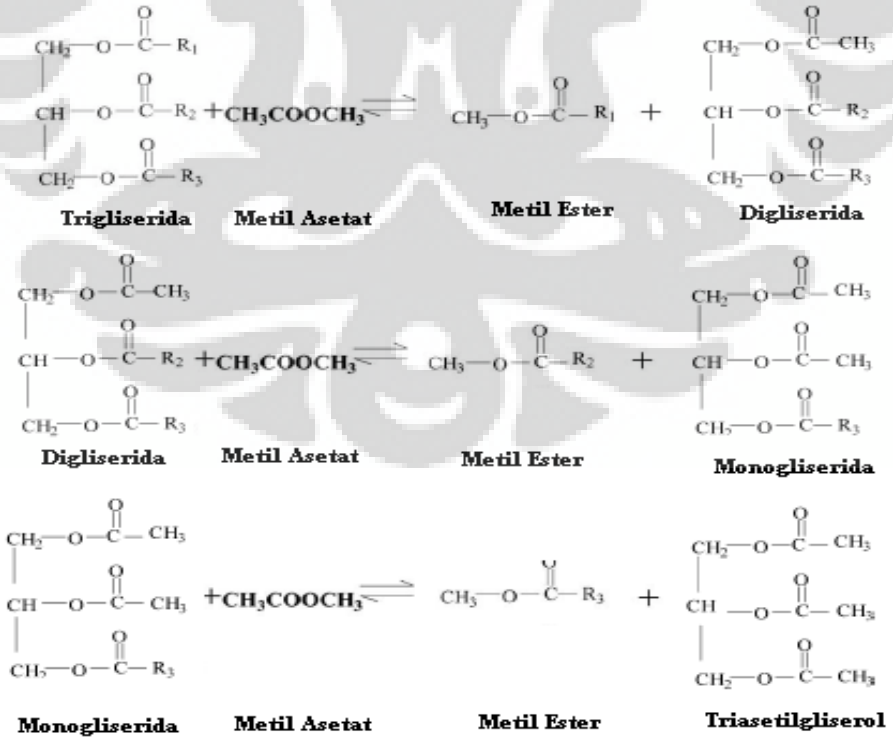
Gambar 2.3 Reaksi interesterifikasi secara umum (Hamilton, 1989)

Reaksi interesterifikasi minyak nabati dapat dilihat pada Gambar 2.4 di bawah ini:



Gambar 2.4 Reaksi interesterifikasi minyak nabati dengan metil asetat (Xu et al., 2005)

Gambar 2.4 menunjukkan reaksi interesterifikasi antara senyawa trigliserida dengan metil asetat menggunakan katalis untuk membentuk biodiesel sebagai produk utama dan triasetilgliserol sebagai produk samping.



Gambar 2.5 Reaksi bertingkat interesterifikasi minyak nabati dengan metil asetat (Xu et al., 2005)

Scale up..., Edilberd Christophel N., FT UI, 2012

Reaksi interesterifikasi bertingkat ditunjukkan oleh Gambar 2.5, dimana trigliserida yang memiliki 3 rantai asam lemak bereaksi dengan metil asetat menjadi digliserida, monogliserida dan triasetilgliserol, dimana di setiap tahapan terbentuk senyawa metil ester.

2.3 Enzim Lipase

Enzim mikroorganisme yang banyak digunakan dalam industri umumnya merupakan enzim ekstraseluler, karena Iebih mudah diisolasi dibandingkan enzim intraseluler. Metode untuk mengisolasi enzim intraseluler lebih rumit karena sel harus dilisiskan (pemecahan sel) terlebih dahulu.

Lipase adalah enzim yang memecah lemak. Nama lain dari lipase adalah asilgliserol hidrolase, triasilgliserol hidrolase atau gliserol ester hidrolase. Lipase yang berasal dari mikroba merupakan enzim yang disekresikan oleh mikroba ke dalam medium pertumbuhannya untuk mencerna lemak atau minyak. Lipase mengkatalisis lemak atau minyak menjadi digliserida, monogliserida, asam lemak bebas, dan gliserol.

Jenis lipase yang mengkatalisis pemecahan ikatan ester trigliserida pada posisi satu atau tiga disebut lipase spesifik 1,3-digliserida. Pemecahan dengan lipase tersebut menghasilkan 1,2-digliserida, monogliserida, gliserol, dan asam lemak bebas. Produk l,2-digliserida bersifat tidak stabil. Gugus asil pada posisi dua dapat mengalami migrasi ke posisi satu atau tiga sehingga menghasilkan produk 1,3-digliserida. Monogliserida yang di hasilkan berupa 1-monogliserida. Enzim lipase dapat mengkatalisis semua posisi asam lemak pada trigliserida dalam waktu yang lama.

Sifat-sifat lipase tergantung pada substrat dan asal perolehannya. Lipase yang berasal dan mikroba tertentu, mempunyai aktivitas optimum yang berbeda dengan mikroba lipolitik lainnya. Aktivitas lipase dipengaruhi oleh beberapa faktor, antara lain: pH, suhu, dan waktu. Kestabilan lipase bergantung pada derajat keasaman (pH). Kondisi pH yang jauh dari optimum akan menyebabkan inaktivasi, karena terjadi kerusakan struktur protein enzim. Kondisi pH yang terlalu rendah mengakibatkan ion H^+ akan berikatan dengan —NH_2 membentuk –

Scale up..., Edilberd Christophel N., FT UI, 2012

NH_3^+. Proses pengikatan tersebut menyebabkan ikatan hidrogen antara atom nitrogen dengan atom hidrogen terputus, sehingga enzim terdenaturasi. Kondisi pH yang tinggi mengakibatkan ion -OH berikatan dengan atom hidrogen dan gugus -COOH enzim membentuk H_2O. Hal tersebut mengakibatkan rusaknya ikatan antara atom hidrogen dengan nitrogen atau oksigen, sehingga struktur enzim mengalami kerusakan.

Temperatur merupakan faktor yang mempengaruhi laju reaksi enzimatis. Kenaikan temperatur dalam reaksi enzimatis akan meningkatkan laju reaksi, sehingga jumlah produk yang dihasilkan meningkat. Kenaikan suhu pada batas maksimum akan menyebabkan enzim terdenaturasi. Enzim pada umumnya mempunyai aktivitas optimum pada suhu 30-40°C dan mulai terdenaturasi diatas suhu 45°C.

2.3.1 Immobilisasi Enzim

Immobilisasi enzim disini maksudnya adalah menggabungkan suatu enzim dengan suatu matrik padat (penyangga) secara fisik, sehingga dapat digunakan secara berulang kali dan secara kontinyu (Worsfold, 1995). Teknik ini dikembangkan untuk memperbaiki beberapa kekurangan penggunaan enzim tanpa immobilisasi. Ada beberapa keuntungan jika kita mengimmobilisasi enzim (D'Souza, 2008) yaitu :

- Enzim dapat digunakan berulang kali
- Dapat digunakan pada proses yang kontinyu
- Meningkatkan kestabilan enzim
- Produk yang dihasilkan memiliki kemurnian yang lebih tinggi
- Kontrol yang lebih besar terhadap reaksi enzimatis

Penggunaan lipase memiliki potensi yang bagus untuk menjadikan biaya produksi lebih efektif ketika enzim digunakan dalam bentuk terimmobilisasi dibanding dalam bentuk tersuspensi. Pada prinsipnya, teknik immobilisasi lipase ini ditujukan untuk mengembangkan produksi secara kontinyu dan komersil dalam skala besar yang memiliki efisiensi tinggi per unit volume reaktor (Malcata, 1991). Untuk lebih jauh, penggunaan immobilisasi lipase dapat mengurangi potensi produk terkontaminasi melalui sisa lipase. Hal tersebut tentu saja

Scale up..., Edilberd Christophel N., FT UI, 2012

menguntungkan, karena dapat menghindari perlakuan tambahan untuk memurnikan produk.

Dengan immobilisasi, penggunaan lipase sebagai biokatalis dapat digunakan secara berulang. Selain itu juga dapat memberikan kontrol yang lebih baik pada proses maupun kualitas produk. Pada kenyataannya, biaya produksi biodiesel secara kontinyu menggunakan lipase terimmobilisasi lebih kecil 20 kali daripada penggunaan lipase dalam bentuk tersuspensi. Namun kekurangan dari immobilisasi adalah (Ramachandra, 2002):

- Kemungkinan terjadinya deaktivasi lipase selama proses immobilisasi
- Keterbatasan substrat dalam berdifusi
- Terdapatnya lipase yang tidak terikat pada material penyangga

2.3.2 Zeolit sebagai Material Penyangga

Zeolit adalah senyawa alumina silikat yang berbentuk kerangka, bersifat asam dan mempunyai pori yang berukuran molekul (Alam, 2009). Zeolit merupakan mineral hasil tambang yang bersifat lunak dan mudah kering. Secara fisik terlihat berwarna putih keabu-abuan, putih kehijau-hijauan, atau putih kekuning-kuningan. Zeolit mempunyai struktur berongga biasanya rongga ini diisi oleh air serta kation yang bisa dipertukarkan dan memiliki ukuran pori tertentu. Oleh karena itu zeolit dapat dimanfaatkan sebagai penyaring molekuler, senyawa penukar ion dan katalis.

Bahan penyangga untuk enzim ini sangat mempengaruhi sekali efek dari kestabilan dan keefektifan penggunaan enzim. Bagian paling penting dari media penyangga ini adalah media (bahan) mempunyai kekuatan yang baik untuk mengikat enzim, tidak larut dalam air, inert secara kimia, dan mempunyai kestabilan yang bagus. Kekuatan pengikatan enzim tergantung dari daerah permukaannya, baik secara internal (ukuran pori material penyangga) dan eksternal (dari ukuran diameter butiran enzimnya).

Pemilihan zeolit sebagai material penyangga untuk reaksi sintesis biodiesel karena zeolit harganya murah, mudah di dapat, zeolit mempunyai struktur kristal berpori sehingga dapat berfungsi sebagai bahan pengikat, dan

Scale up..., Edilberd Christophel N., FT UI, 2012

zeolit mempunyai kestabilan yang baik. Teknik penempelan inti aktif ke dalam penyangga yang biasa digunakan adalah dengan cara impregnasi yang kemudian diaktivasi dengan menggunakan pemanasan (kalsinasi). Kemudian teknik lain yang biasa digunakan yaitu dengan cara immobilisasi. Immobilisasi merupakan suatu proses menggabungkan suatu enzim dengan suatu matrik padat (penyangga) secara fisik, sehingga dapat digunakan secara fisik dan dapat digunakan secara berulang kali secara berkala. Teknik-teknik tersebut dikembangkan untuk memperbaiki beberapa kekurangan penggunaan enzim. Tujuan dari penempelan inti aktif tersebut adalah untuk dapat memperluas (memperbanyak) permukaan aktif (*active sites)* zeolit dalam kinerjanya sebagai suatu katalis dalam reaksi sintesis biodiesel.

2.3.3 Metode Adsorpsi untuk Immobilisasi Enzim

Adsorpsi merupakan metode yang paling sering digunakan dalam proses immbobilisasi enzim. Penyerapan enzim ke dalam permukaan padatan bahan pendukung (penyangga) didasari oleh adanya interaksi antara permukaan enzim dan bahan pendukung. Proses immobilisasi enzim secara adsorpsi tergantung dari pertukaran ion. Metode ini memiliki biaya lebih murah dibandingkan dengan metode yang lain, lebih mudah dilakukan, dan memberikan gangguan kestabilan protein yang rendah.

Adsorpsi didasari pada kontak antara enzim dengan permukaan penyangga. Bergantung dengan sifat alami permukaan tersebut, ikatan enzim boleh jadi merupakan hasil dari interaksi ionik, adsorpsi fisik, ikatan hidrofobik atau gaya van der waals (atau kontaminasi dari semuanya). Prosedurnya didasarkan pada pencampuran enzim dengan material penyangga pada kondisi yang tepat, diikuti dengan interaksi hingga periode tertentu, diakhiri dengan proses pemisahan enzim yang tidak larut dengan sentrifugasi atau filtrasi. Adsorpsi enzim bergantung pada parameter-parameter seperti pH, sifat dasar pelarut, kekuatan ionik, konsentrasi enzim, adsorben, dan temperatur. Adsorpsi yang terjadi pada permukaan zeolit ada dua, yakni adsorpsi fisik dan kimia. Hal-hal yang membedakan keduanya dapat dilihat pada tabel 2.4 berikut:

Scale up..., Edilberd Christophel N., FT UI, 2012

Tabel 2. 4 Perbedaan adsopsi fisik dan kimia (Ayu, 2009)

Pembeda	Adsorpsi Fisik	Adsorpsi Kimia
Penyebab	Gaya Van Der Walls (tidak ada perpindahan elektron)	Perpindahan elektron
Adsorbent	Semua *solid*	Beberapa *solid*
Temperatur	Temperatur rendah	Temperatur tinggi
Panas reaksi	Rendah	Tinggi
Laju reaksi	Tinggi	Bergantung terhadap temperatur
Energi aktivasi	Rendah	Tinggi
Lapisan yang terbentuk	*Multilayer*	*Monolayer*
Reversibility	*Reversible*	Tidak *Reversible*

Faktor-faktor yang mempengaruhi daya adsorpsi zeolit :

1. Sifat Adsorbat

Rongga tempat terjadinya proses adsorpsi dapat dicapai melewati ukuran yang sesuai, sehingga molekul-molekul yang dapat diadsorpsi adalah molekul yang memiliki diameter sama atau lebih kecil dari diameter pori zeolit.

2. Kepolaran

Adsorbat dengan molekul-molekul yang polar cenderung lebih mudah untuk teradsorpsi daripada molekul yang kurang polar, apabila diameter molekulnya sebanding.

3. Luas Pemukaan Zeolit

Jumlah molekul adsorbat yang dapat teradsorpsi meningkat seiring dengan bertambahnya luas permukaan zeolit (adsorben). Bertambahnya luas permukaan, kemungkinan terjadinya kontak antara molekul adsorben dengan adsorbat semakin besar.

4. Temperatur

Proses adsorpsi merupakan proses eksotermis, yang berarti bahwa jumlah senyawa yang akan diadsorpsi akan berkurang seiring dengan kenaikan temperatur berdasarkan prinsip *Le Chatelier*.

Scale up..., Edilberd Christophel N., FT UI, 2012

5. Tekanan

Selain temperatur, jumlah adsorbat yang mampu diserap oleh adsorben juga tergantung pada tekanan adsorbat. Semakin besar tekanan adsorbat, maka semakin banyak pula adsorbat yang dapat diserap oleh adsorben.

Keuntungan penggunaan metode adsorpsi ini adalah pada kemudahannya dalam menempatkan enzim pada material penyangga, adsorben yang bisa digunakan juga bisa bervariasi serta bisa dipakai berulang kali. Kerugian menggunakan metode ini adalah yaitu terjadinya desorpsi pada enzim karena gaya ikatan antara enzim dengan penyangga umumnya rendah.

Jika dibandingkan dengan penggunaan biokatalis dalam bentuk tersuspensi, maka konsentrasi biodiesel yang terbentuk menggunakan biokatalis metode adsorpsi mempunyai nilai yang lebih rendah. Dengan teknik immobilisasi terdapat enzim yang terbuang atau tidak terikat oleh penyangga selama proses immobilisasi.

2.4 Reaktor Unggun Isian

Aplikasi komersil yang pertama dari Reaktor Unggun Isian diterapkan dari tahun 1831 ketika Peregine Philips, asal Inggris, mempatenkan sebuah proses pembuatan sulfur trioksida dengan cara melewatkan udara dan sulfur dioksida pada *hot bed of platinum sponge*. Oleh karena katalis tidak dikonsumsi pada reaksi, maka dapat digunakan berulang-ulang sebagai aliran kontinyu dari reaktan yang dilewatkan pada unggun, tanpa mengharuskan proses separasi dan *recycling* katalis. Sejak saat itu, reaktor katalitik unggun isian telah menjadi salah satu unit yang paling sering digunakan dalam hal reaksi gas-padat dan cair-padat. Walaupun eksistensi dari tipe reaktor yang lebih baru seperti reaktor unggun fluidisasi, Reaktor Unggun Isian digunakan secara luas untuk proses skala besar di indusri petroleum (misalnya *catalytic reforming* dan *hydro-treatment*) dan industri-industri kimia (misalnya sintesis ammonia dan asam sulfur).

Reaktor Unggun Isian pada umumnya menggunakan ukuran partikel yang seragam, yang secara acak dipasang dan pada kondisi tetap dalam sebuah *vessel* atau *tube*. Reaktan disuplai ke dalam reaktor dengan *bulk* dari fluida mengalir sepanjang unggun isian. Mengontakkan dengan partikel aktif berkatalisis, reaktan

Scale up..., Edilberd Christophel N., FT UI, 2012

mengalami transformasi kimia, yang biasanya bersamaan dengan pelepasan panas atau konsumsi panas. Apabila diperlukan, panas dihilangkan atau disuplai dari dinding *tube*. Reaktor Unggun Isian dikenal karena aplikasinya yang luas dan beragam di dunia industri, dari absorpsi gas, *stripping*, hingga *conversion*. Penggunaan dari tipe reaktor ini untuk berbagai aplikasi tersebut lebih ekstensif karena simplisitasnya dan relatif mudah dioperasikan.

Terdapat dua hal yang harus dipertimbangkan ketika mengoperasikan Reaktor Unggun Isian, yakni:

1. Batasan difusi partikel dalam laju reaksi
2. Tingginya *pressure drop* sepanjang reaktor

Perpindahan eksternal dapat dikurangi pada penggunaan Reaktor Unggun Isian dengan meningkatkan laju alir dari substrat dan menggunakan rasio tinggi kolom dan diameter reaktor. O'Neill at al. telah mengamati konstanta kinetik dan menunjukkan bahwa efisiensi rendah dari Reaktor Unggun Isian untuk enzim dihasilkan dari perpindahan massa yang sedikit dikarenakan ketidakmampuan liquid untuk menyerap secara menyeluruh struktur penyangga pada laju alir yang rendah. Partikel-partikel kecil diunggulkan dalam mengurangi difusi internal. Partikel-partikel kecil juga dapat mengurangi masalah tingginya *pressure drop* dalam Reaktor Unggun Isian (O'Neill et al., 1971).

2.5 *Residence Time*

Residence time adalah waktu yang diperlukan oleh suatu reaksi untuk mencapai konversi tertentu. *Residence time* berbeda dari *space time*. *Space time* adalah waktu yang diperlukan dari fluida masuk hingga fluida keluar dari reaktor. Untuk sistem yang *steady state*, nilainya sama dengan *mass inventory* dari fluida dibagi dengan laju alir massa yang melalui sistem, yaitu:

(2.1)

dimana:

v = kecepatan superfisial fluida

fluida, dengan Q=v.A

A = luas spesifik

ρ = densitas

Scale up..., Edilberd Christophel N., FT UI, 2012

Pada persamaan ini, berlaku untuk sistem *steady state*. Untuk kasus dimana densitas fluida konstan, berlaku:

– (2.2)

Persamaan ini berlaku jika tidak ada komponen yang dihasilkan atau rusak selama proses reaksi sehingga berada pada densitas yang konstan. *Residence time* konstan selama *scale up* dapat diaplikasikan selama reaktor kimia dapat merubah *yield* reaksi ataupun selektivitas. Untuk peralatan *heat* dan *mass transfer* dapat digunakan *scale up* dengan *residence time* yang konstan.

Residence time menjadi konsep yang sangat berguna yang mengekspresikan seberapa cepat suatu bahan melalui sebuah sistem pada kesetimbangan, atau dengan kata lain dapat diartikan waktu rata-rata yang dilewati oleh suatu bahan pada suatu area. Salah satu contohnya adalah *residence time* pada reaktor kontinyu. Didalam merancang reaktor kimia, *residence time* dilihat sebagai waktu rata-rata untuk memproses umpan di dalam sebuah reaktor yang mempunyai volume tertentu pada kondisi yang spesifik. Parameter yang mempengaruhi *residence time* adalah volume dari reaktor dan laju alir volumetrik. Semakin besar volume reaktor yang digunakan maka *residence time* yang terjadi juga semakin besar, bertolak belakang dengan laju alir. Semakin kecil laju alir maka *residence time* yang terjadi akan semakin besar.

2.6 *Scale up* Reaktor

Scale up dapat didefinisikan sebagai suksesnya *start up* dan operasi komersial unit yang memiliki desain dan prosedur operasi berdasarkan eksperimen dan demonstrasi pada skala operasi yang lebih kecil. Ketika terjadi perubahan pada beberapa bagian dari proses sebagai akibat dari perubahan skala laboratorium menjadi skala komersial, maka kita akan menemukan beberapa masalah. Masalah utama yang dihadapi pada unit komersial adalah adanya pengotor yang seringkali tidak diperhatikan dalam skala laboratorium. Beberapa pengotor ini akan merusak atau merubah struktur katalis dengan deaktivasi katalis atau meningkatkan kuantitas dari pembentukan produk samping. Oleh karena itu, instalasi unit komersial harus mempertimbangkan penghilangan pengotor.

Scale up..., Edilberd Christophel N., FT UI, 2012

Tujuan utama dari *scale up* adalah menjaga kualitas produk yang dapat diterima. Idealnya, hal ini berarti membuat sama persis produk di unit besar seperti yang diproduksi pada unit skala laboratorium. Mungkin akan dibutuhkan mengubah kondisi operasi di skala laboratorium sehingga produk dapat diduplikasi selama *scale up.*

Ada tiga cara untuk meningkatkan kapasitas dari sebuah reaktor *tubular* (Nauman, 2001), yaitu:

1. Menambah reaktor identik secara parallel. Desain *shell* dan *tube* yang digunakan untuk alat penukar panas cara umum dan murah untuk meningkatkan kapasitas.
2. Memperpanjang reaktor
3. Memperbesar diameter reaktor, baik dengan menjaga *pressure drop* yang konstan atau *scale up* menggunakan similaritas geometrik. Similaritas geometrik berarti menjaga rasio panjang per diameter (L/D) reaktor konstan selama *scale up. Scale up* dengan *pressure drop* yang konstan akan memperkecil rasio L/D bila alirannya turbulen.

2.6.1 Similaritas Geometrik

Prinsip similaritas menggunakan data–data dari skala laboratorium untuk menentukan dimensi dan ukuran dari *scale up* reaktor yang diinginkan (dalam skala yang lebih besar) dengan tingkatan proses yang sama. Berdasarkan teori, prinsip similaritas ini dapat digunakan untuk *scale up* dengan menjaga fenomena karakteristik dari bilangan tak berdimensi konstan dari reaktor yang lebih kecil ke reaktor yang lebih besar. Akan tetapi, ketika fenomena yang terjadi cukup kompleks maka sulit untuk mempertahankan bilangan tak berdimensi ini tetap konstan.

Pada beberapa kondisi, sulit untuk mendesain suatu reaktor yang memenuhi kriteria yang sebenarnya terjadi di lapangan. Sebagai contoh, situasi menjadi lebih kompleks jika analisis dikaitkan dengan panas yang terbuang ke lingkungan dimana hal ini sering terjadi pada unit komersial. Reaktor Unggun Tetap pada unit pilot adalah isotermal tetapi pada skala komersial bersifat adiabatis. Oleh karena itu, pada perkembangan prinsip similaritas untuk *scale up*

Scale up..., Edilberd Christophel N., FT UI, 2012

reaktor digantikan dengan permodelan yang memiliki tingkat keakuratan yang lebih tinggi.

Model dapat didefinisikan sebagai pendekatan dari suatu sistem proses. Persamaan matematika yang dimasukkan ke dalam model didapatkan dari studi teori atau dapat juga berupa persamaan empiris yang didapat dari penurunan analisis bilangan tak berdimensi. Pengesetan model dasar menjadi proses kimia yang kompleks memang cukup sulit. Akan tetapi, analisis model dapat mengidentifikasi fenomena yang paling berperan pada studi *scale up*, menentukan laju, dan perubahan ukuran peralatan pada setiap fenomena.

Perpindahan panas konvektif ke fluida di dalam reaktor bergantung pada tiga bilangan tidak berdimensi, yaitu: bilangan Reynold, $Re=\rho vD/\mu$, bilangan Prandtl, $Pr=C_p\mu/\lambda$ dimana λ merupakan konduktivitas termal, dan rasio panjang terhadap diameter, L/D. Ketiga hal ini dapat dikombinasikan dalam bilangan Graetz, $Gz=RePrD/L$. Korelasi yang sering dipakai untuk koefisien perpindahan panas di dalam untuk aliran laminar dan $Gz<75$ adalah:

— —— (2.3)

Perkiraan umum *scale up* untuk fluida yang *incompressible* diberikan pada Tabel 2.5. *Scale up* dengan *pressure drop* yang konstan memberikan hasil yang sama untuk gas dan *liquid*. *Scale up* dengan similaritas geometrik juga memberikan hasil yang sama bila alirannya laminar.

Tabel 2.5 Faktor *scale up* untuk reaktor *tubular* (Nauman, 2002)

	Similaritas geometrik
Diameter scaling factor	$S^{1/3}$
Length scaling factor	$S^{1/3}$
Length to diameter ratio	1
Pressure scaling factor, ΔP	1
Reynold scaling factor, Re	$S^{2/3}$
Heat transfer area, A_{ext}	$S^{2/3}$
Inside coefficient, h	$S^{-1/9}$
Coefficient times area, $h\,A_{ext}$	$S^{5/9}$

Scale up..., Edilberd Christophel N., FT UI, 2012

Faktor *scale up* (S) didefinisikan sebagai:

(2.4)

Bila diasumsikan kedua reaktor pada *full-scale* dan *pilot-scale* memiliki masukan dengan densitas yang sama, maka:

(2.5)

Selain itu, asumsikan pula bahwa kedua reaktor beroperasi pada temperatur yang sama. Hal ini berarti *residence time* bernilai konstan selama *scale up*. *Residence time* yang konstan berarti *inventory* sistem, yaitu juga diskalakan dengan S. *Inventory* faktor *scale up* didefinisikan sebagai:

(2.6)

Untuk kasus dimana densitasnya konstan, berlaku:

(2.7)

Jadi, dalam kasus densitas dan *residence time* yang konstan, faktor *inventory scale up* sama dengan faktor *volumetric scale up*, yaitu:

(2.8)

Objektif dari *scale up* pada desain reaktor adalah untuk menentukan kriteria yang menjadi dasar dari transfer skala laboratorium ke skala unit komersial. Sebelum diproses dari laboratorium ke skala industri, dibutuhkan investigasi tambahan. Akan tetapi, akan sulit untuk menentukan langkah tambahan ini untuk mengumpulkan informasi yang dibutuhkan dengan biaya minimum.

Pada eksperimen tipe laboratorium, aspek tertentu dari proses akan diselidiki dengan penanganan sejumlah kecil bahan baku untuk mengurangi konstrain material ke tingkat minimum. Sejumlah pengukuran akan dilakukan terkait dengan mekanisme (termodinamika dan kinetika kimia). Sifat fisik seperti densitas, viskositas, *specific heat*, dan *phase equilibria*, yang dilibatkan dalam model harus ditentukan terlebih dahulu untuk kondisi operasi dari proses.

Eksperimen *pilot plant* bervariasi dalam rentang yang luas, akunting untuk batas-batas industrial (misalnya durasi dari operasi, parameter kontrol, reliabilitas peralatan, dan impuritis dalam material baku). Permasalahan *scale up* diselidiki

Scale up..., Edilberd Christophel N., FT UI, 2012

selama eksperimen *pilot plant. Pilot plant* adalah *rig* eksperimen, yang berperan pada bagian operasi yang menuju ke *plant* industrial. Eksperimen ini memperbolehkan analisis simultan dari mekasime fisik dan kimia. *Pilot plant* sangat penting dalam pengukuran eksten dari interaksi yang mungkin antara dua tipe dari mekanisme ini.

Beberapa proses fisika yang terjadi pada fasa *single* dapat di *scale up* menggunakan prinsip modeling fisika. Hasil ini berdasarkan pada kriteria dari geometrik dan similaritas kimia yang didapatkan dari persamaan diferensial, yang menggambarkan proses, atau analisis dimensional dari variabel proses. Pada pemodelan fisika, proses yang diinginkan direproduksi dalam skala berbeda, dan efek dari fitur fisika dan dimensi linear akan dianalisis. Data eksperimen dikurangi terhadap hubungan yang melibatkan komposisi grup tak berdimensi dari kombinasi beragam dari kuatitas fisika dan dimensi linear. Hubungan ini dapat diklasifikasikan ke dalam kelompok tak berdimensi atau kriteria similaritas.

Pemodelan fisika melibatkan pencarian dari hal yang sama atau mendekati kriteria similaritas yang sama untuk model dan proses secara nyata. Proses *full-scale* dimodelkan dalam peningkatan skala dengan prinsip *scale up* dimensi linear pada proporsinya, didasarkan prinsip similaritas. Untuk sistem yang relatif sederhana, kriteria similaritas dan pemodelan fisika dapat diterapkan karena jumlah dari kriteria yang terlibat dibatasi. Untuk sistem kompleks dan proses yang melibatkan persamaan sistem yang kompleks, pengaturan luas dari kriteria similaritas diharuskan, yang tidak kompatibel secara simultan, tidak dapat direalisasikan sebagai konsekuensinya.

Dalam banyak kasus, dua sistem reaksi yang identik (misalnya *pilot plant scale* dan *full scale commercial plant*) menunjukkan performa yang berbeda. Perbedaan dalam performa ini bisa dihasilkan dari pola aliran yang berbeda dalam reaktor, kinetika dari proses, performa katalis, dan faktor hidrodinamika lainnya. Elemen fluida dalam bermacam-macam reaktor berada pada interval waktu yang berbeda, dan sebagai konsekuensinya, *residence time* akan berbeda. Hal ini ditentukan dari respon kurva pada sistem. Oleh karena itu, apabila model dan *full scale plant* memberikan *yield* yang sama, keduanya seharusnya akan memilki distribusi *residence time* yang sama atau respon kurva yang sama.

Scale up..., Edilberd Christophel N., FT UI, 2012

Hal yang dominan dari banyak *scale up* reaktor adalah pengaruh termal yang menemani reaksi. Pada banyak desain reaktor, isunya adalah bahwa reaktor mampu mentransfer panas yang cukup dibandingkan terhadap pencapaian derajat tertentu dari reaksi. Banyak reaktor komersial beroperasi secara adiabatis, secara tidak langsung terdapat pertukaran panas dengan sekitarnya dibandingkan aliran besar dari panas pada sistem. Panas yang dihasilkan atau dikonsumsi dari reaksi akan ditentukan sehingga historis temperatur dari fluida yang bereaksi dapat diketahui.

2.6.2 Bilangan Reynold

Dalam mekanika fluida, Bilangan Reynold adalah rasio antara gaya inersia ($v_s\rho$) terhadap gaya viskos (μ/L) yang mengkuantifikasikan hubungan kedua gaya tersebut dengan suatu kondisi aliran tertentu (Wikipedia, 2011). Bilangan ini digunakan untuk mengidentifikasikan jenis aliran yang berbeda, misalnya laminar dan turbulen. Bilangan Reynold merupakan salah satu bilangan tak berdimensi yang paling penting dalam mekanika fluida dan digunakan, seperti halnya dengan bilangan tak berdimensi lain, untuk memberikan kriteria dalam menentukan *dynamic similitude*. Jika dua pola aliran yang mirip secara geometris, mungkin pada fluida yang berbeda dan laju alir yang berbeda pula, memiliki nilai bilangan tak berdimensi yang relevan, keduanya disebut memiliki kemiripan dinamis. Untuk *scale up* dengan similaritas geometrik, berlaku perbandingan Reynold, yaitu: — (Nauman, 2002) dengan rumus bilangan Reynold adalah:

— (2.9)

dimana:

- v_s = kecepatan fluida,
- L = panjang karakteristik,
- μ = viskositas absolut fluida dinamis,
- ρ = kerapatan (densitas) fluida.

Misalnya pada aliran dalam pipa, panjang karakteristik adalah diameter pipa, jika penampang pipa bulat, atau diameter hidraulik, untuk penampang tak bulat.

Scale up..., Edilberd Christophel N., FT UI, 2012

2.7 *High Performance Liquid Chromatography* (HPLC)

Kromatografi merupakan teknik analisis yang telah banyak digunakan, dimulai dari kromatografi gas sampai cair yang diawali dengan cara yang cukup sederhana seperti kromatografi kertas, kromatografi lapis tipis, kromatografi gel permeasi dan gel filtrasi. Semuanya telah menunjukkan hasil yang baik dalam suatu sistem pemisahan, walaupun efisiensinya kecil dan diperlukan waktu yang cukup lama dalam pengerjaannya.

Bermacam-macam nama yang bervariasi digunakan untuk menggambarkan pemakaian sistem baru dalam kromatografi cair seperti:

- *High Speed Liquid Chromatography* (HSLC)
- *High Efficiency Liquid Chromatography* (HELC)
- *High Pressure Liquid Chromatography* (HPLC)

Ketiga sistem ini kemudian digabung ke dalam sistem yang lebih modern, yaitu *High Performance Liquid Chromatography.* Sistem ini dibuat mirip dengan kromotografi gas *(GS)* yang terdiri dari fasa stasioner dengan permukaan aktifnya berupa padatan, larutan, resin penukar ion, atau polimer berpori. Fasa stasioner ini ditempatkan pada kolom serta dialiri fasa mobil cair dengan aliran yang diatur oleh suatu pompa. Di bawah ini merupakan gambar unit HPLC:

Gambar 2.6 Unit HPLC (sumber: Puspitek Serpong)

2.7.1 Peralatan HPLC

Kromatografi merupakan cara pemisahan komponen campuran yang berdasarkan pada adanya perbedaan sifat dalam distribusi kesetimbangan (K) dari dua komponen yang berbeda fasanya, yaitu fasa mobil dan stasioner.

Scale up..., Edilberd Christophel N., FT UI, 2012

Peralatan HPLC secara prinsip terdiri dari tempat pelarut, pompa, tempat injeksi sampel, kolom, detektor dan rekorder. Seluruh peralatan ini pada umumnya dapat dikendalikan oleh sistem pengatur yang memungkinkan alat dapat bekerja dengan sendirinya. Bahkan pada beberapa merek alat HPLC sering dilengkapi pula dengan *auto sampler* sehingga injeksi sampel dapat dilakukan oleh alat secara automatis sesuai dengan yang diinginkan.

2.7.1.1 Fasa mobil (pelarut)

Pengukuran dengan HPLC membutuhkan banyak pelarut. Sebelum pelarut digunakan harus dilakukan *degassing* untuk mengeluarkan gas terlarut yang tidak diinginkan. Adanya gas dalam pelarut kemungkinan dapat bereaksi dengan fasa gerak atau fasa stasionernya. Selain itu, dapat menganggu detektornya.

2.7.1.2 Sistem pompa

Perkembangan system pompa merupakan satu faktor utama dalam sistem kromatografi modern dan merupakan komponen yang terpenting. Terdapat dua jenis pompa yang mendasari pemakaiannya, yaitu tekanan tetap dan volume tetap. Pada pompa dengan tekanan tetap, tekanan dilakukan dengan memberikan gas inert, sehingga fasa mobil dapat mengalir dengan tekanan yang konstan, Hal ini berakibat pada volume aliran fasa mobil yang melewati kolom tidak tetap sehingga agak sulit memperoleh hasil yang akurat dan pengulangannya rendah.
Pada aliran fasa mobil dengan volume tetap, terjadi perubahan permeabilitas pada sistem karena perubahan viskositas pada fasa mobil (perubahan temperatur atau perubahan komposisi) dapat dihilangkan oleh adanya volume aliran selalu tetap. Perubahan aliran dapat berakibat buruk pada waktu retensi, resolusi dan memberikan *base-line* yang tidak stabil.

2.7.1.3 Pengendali Aliran *(Flow Controller)*

Pengendali aliran dapat menstabilkan aliran fasa mobil akibat adanya perubahan tekanan gas, temperatur dan perubahan viskositas. Di dalam kromatografi gas, umumnya masalah elusi terjadi ketika berlangsung pemrograman temperatur. Pada pemrograman pelarut (gradien elusi), terjadi perubahan komposisi pelarut hingga terjadi pemisahan yang diikuti dengan perubahan yang kuat pada kepolaran, pH atau kuat ion dari pelarut. Pada gradien

Scale up..., Edilberd Christophel N., FT UI, 2012

elusi, dapat digunakan lebih dari dua pelarut yang secara otomatis dapat diubah komposisinya sesuai kebutuhan, sehingga diperoleh pemisahan yang lebih baik walaupun hanya menggunakan dua pompa.

2.7.1.4 Kolom

Kolom pada HPLC tidak memerlukan temperatur yang tinggi, karena sifat ikatan kimia terhadap fasa stasioner sangat sensitif pada temperatur tinggi. Pemilihan kolom berdasarkan jenis fasa mobil dan sifat-sifat sampel dapat dilihat pada tabel 2.6.

Tabel 2.6 Pemilihan kolom berdasarkan jenis fasa mobil dan sifat-sifat sampel (Sunardi, 2006)

Jenis Sampel	Mode	Tipe	Fasa Mobil	Contoh
Kepolaran rendah dan larut dalam hidrokarbon	*Reverse phase*	$-C_{18}$	metanol/air asetonitril/air asetonitril/THF THF/metylen klorida	polinuklir hidrokarbon, aromatik, trgigliserida lipid, ester, vitamin dalam lemak, hifrokuinon, alkaloid
Kepolaran medium dan larut dalam alkaloid	*Normal phase*	-CN $-NH_2$	Asetonitril, metilen klorida, heksana, karbontetra klorida Heksana, metilen klorida, asetonitril	Vitamin larut dalam lemak, steroid, alkohol aromatik, amina, ester, lipid Amina aromatik, ester, pestisida klorinasi, asam karboksilat, nukleotida, asam phtalat, polinuklear aromatik
	Reverse phase	-ODS $-C_8$ -CN -TMS $-NH_2$	metanol, air, asetonitril	steroid, bahan alam yang larut dalam alkohol, vitamin asam aromatik, antibiotik, antioksidan, zat aditif karbohidrat
Kepolaran tinggi dan larut dalam lemak	*Reverse phase*	$-C_8$ -CN -TMS	metanol, air, asetonitril, larutan buffer	Vitamin larut dalam air, amina, alkohol aromatik, analgesik, antibiotik, aditif makanan
	Penukar kation	$-SO_3$	Air, larutan buffer	Kation anorganik,karbamat, vitamin, asam amino, nukleotida, glikosida
	Penukar anion	$-NR_3^+$ $-NH_2$	Sitrat, buffer phosfat pH 2-7	Nukleotida, anion anorganik, gula, asam organik
	Pasangan ion	-ODS $-C_8$	Air, metanol, asetonitril	Asam, katekol, amina, sulfonat

Scale up..., Edilberd Christophel N., FT UI, 2012

2.7.1.5 Detektor

Perkembangan yang sangat menyolok pada efisiensi HPLC karena detektor dapat bekerja secara terus menerus tanpa berhenti. Terdapat dua jenis yang mendasari pemilihan detektor dalam kromatografi cair:

- Perbedaan pengukuran dari sifat yang mendasar antara sampel dan fasa mobil.
- Pengukuran ditujukan pada sifat yang sangat spesifik terhadap sampel atau tanpa perubahan fasa mobil sebelum deteksi.

Di bawah ini adalah karakteristik detektor untuk HPLC:

- Tingginya sensitifitas, yaitu lebih dari 0,1 mg sampel dalam 1 cm^3 fasa mobil.
- Respon yang menyeluruh terhadap sampel, atau mempunyai sifat yang sangat sensitif.
- Mempunyai respon yang linear pada setiap konsentrasi.
- Memiliki *dead volume* yang rendah.
- Tidak merusak sampel *(non destructive).*
- Tidak sensitif terhadap perubahan temperatur dan kecepatan aliran fasa mobil.
- Dapat beroperasi secara terus-menerus.

2.7.2 Keunggulan HPLC

Sejumlah senyawa organik yang tidak stabil dan mudah menguap dapat dianalisis oleh HPLC dengan hasil baik tanpa kesulitan.Analisis HPLC dilakukan pada temperatur rendah. Serta adanya kompetisi dua fasa (mobil dan stasioner) dibandingkan dengan GC yang hanya satu fasa (fasa stasioner). Oleh karena itu, HPLC dapat melakukan pemisahan yang tidak mungkin dilakukan oleh GC. Selain itu, adanya berbagai macam detektor yang dapat dipilih sesuai dengan jenis dan sifat senyawaan menambah selektifitas HPLC.

Keunggulan HPLC dibandingkan kromatografi cair lainnya adalah:

- Kolom HPLC dapat dipakai berulang kali tanpa diregenerasi.
- Tercapainya pemisahan yang memuaskan dalam kolom.

Scale up..., Edilberd Christophel N., FT UI, 2012

- Peralatan HPLC dapat dioperasikan secara otomatis dan kuantitatif.
- Waktu analisis yang relatif singkat.
- Untuk keperluan preparasi dapat dilakukan dalam skala besar.

2.8 State of The Art

Pada berbagai penelitian, telah dimanfaatkan penggunaan lipase sebagai katalis untuk sintesis biodiesel, dimana katalis ini memiliki potensi baik untuk menggantikan katalis basa dan asam pada rute konvensional. Metil asetat sebagai pendonor alkil dalam sintesis biodiesel juga berpotensi baik karena tidak menurunkan aktivitas dari enzim. Tabel 2.7 merangkum sintesis biodiesel rute non alkohol.

Tabel 2.7 Rangkuman *state of the art produksi biodiesel rute non alkohol*

No	Penulis (Tahun)	Minyak / Reaktan / Katalis	Reaktor	Konversi (%)	Teknik
1	Xu (2004)	Minyak kedelai / metil asetat / novozym 435	*Batch*	98	Studi kinetika reaksi interesterifikasi trigliserida dengan metil asetat untuk memproduksi biodiesel
2	Du (2004)	Minyak kacang kedelai / metil asetat / novozym 435	*Batch*	90	reaksi interesterifikasi enzimatis dari trigliserida dengan metil asetat untuk produksi biodiesel dengan rasio minyak : metil asetat (1:12)
3	Kim (2007)	Minyak jarak / etil asetat / novozym 435	*Batch*	92	Reaksi interesterifikasi trigliserida dengan etil asetat menggunakan biokatalis
4	Mukesh (2007)	Minyak goreng bekas / metil asetat / *C. rugosa* lipase	*Batch*	82	Rasio mol metil asetat dengan minyak 11:1 dan reaksi selama 12 jam pada suhu 50°C.
5	Rizkiyadi (2008)	Minyak goreng bekas / metil asetat / *C. rugosa* lipase	*Batch*	89.39	konsentrasi biokatalis sebesar 4% wt substrat. Rasio mol minyak/alkil sebesar 1/12 selama 50 jam pada 37 ^{o}C.
6	Ayu et al. (2009)	Minyak *goreng bekas* / metil asetat / *C. rugosa* lipase	Kontinyu	87,09	Sintesis biodiesel menggunakan minyak goreng bekas dengan biokatalis terimmobilisasi, skala lab

Scale up..., Edilberd Christophel N., FT UI, 2012

7	Wafa et al. (2009)	Minyak Nabati/ metil asetat/ *C. rugosa* lipase	Kontinyu	91,12	Sintesis biodiesel menggunakan minyak nabati dan biokatalis terimmobilisasi, skala lab
8	Penelitian ini	minyak goreng bekas / metil asetat / *C. rugosa* lipase	Kontinyu		*Scale up* Reaktor Unggun Isian rute non alkohol

Metil asetat sedang dikembangkan sebagai pendonor alkil pengganti metanol dalam sintesis biodiesel. Studi perbandingan telah dilakukan oleh tim peneliti dari Cina, yakni Du et al. (2004), dengan menggunakan Novozym 435 sebagai biokatalis dalam reaksi transesterifikasi kacang kedelai dengan metanol dan reaksi interesterifikasi dengan metil asetat. Dari penelitian ini diperoleh konversi biodiesel sebesar 92 % (Du et al., 2004).

Penggunaan etil asetat sebagai pendonor alkil dalam sintesis biodiesel telah dilakukan oleh Mukesh et al., dan Kim et al., pada tahun 2007. Mukesh et al melakukan penelitian tentang reaksi interesterifikasi antara *Jatropha curcas* (*jatropha*), *Pongamia pinnata (karanj) dan Helianthus annuus (sunflower)* dengan menggunakan biokatalis *Novozym*-435. Maksimum konversi biodiesel yang diperoleh sebesar 91.3%, 90% dan 92.7% dengan rasio mol etil asetat/ minyak 11/1 reaksi selama 12 jam pada suhu 50 °C (Modi,2007).

Muhammad Ekky R., peneliti asal Indonesia, melakukan penelitian terkait dengan sintesis biodiesel berjudul "Reaksi Interesterifikasi Minyak Goreng bekas dengan Metil Asetat menggunakan biokatalis *C. rugosa* lipase untuk Memproduksi Biodiesel". Metil asetat sebagai pensuplai gugus alkil direaksikan dengan trigliserida dari minyak goreng bekas dalam reaktor *batch*. HPLC digunakan untuk menganalisa reaktan dan produk. Hasil penelitian ini menunjukkan *C. rugosa* lipase mampu mengkonversi 89.38% rantai asam lemak dari trigliserida minyak goreng bekas menjadi biodiesel yang dihasilkan menggunakan biokatalis dalam bentuk tersuspensi pada kondisi biokatalis sebesar 4% wt substrat, rasio mol minyak/alkil sebesar 1:12 selama 50 jam reaksi. Uji stabilitas menunjukkan bahwa biokatalis terimmobilisasi ini masih memiliki

Scale up..., Edilberd Christophel N., FT UI, 2012

aktivitas untuk tiga kali siklus reaksi. Uji efek inhibisi diperoleh *% yield* terbesar 27.86% untuk lipase tersuspensi sedangkan untuk uji variasi temperatur diperoleh *% yield* terbesar 25.11% pada temperatur 50^0C untuk lipase tersuspensi (Rizkiyadi, 2008).

Risan, peneliti asal Indonesia, mengembangkan metode dengan rute non alkohol. Rute non alkohol dilakukan dengan cara mengganti alkohol dengan metil asetat yang sama-sama berfungsi sebagai pensuplai alkil dalam reaktor *batch*. Hasil penelitian menunjukan bahwa konsentrasi biodiesel terbesar yang dihasilkan adalah 3.86 (mol/L) mengunakan biokatalis *Porcine pancreatic* tersuspensi. persentase yield biodiesel adalah 62.78 %, yang dihasilkan dengan menggunakan biokatalis dalam bentuk tersuspensi dengan rasio mol minyak : metil asetat adalah 1:12 (Risan, 2008).

Sintesis biodiesel secara kontinyu pada Reaktor Unggun Isian juga dilakukan oleh Diah Ayu P., peneliti asal Indonesia. Penelitian ini menggunakan *C. rugosa* lipase terimmobilisasi sebagai biokatalis dalam reaksi interesterifikasi minyak goreng bekas dengan metil asetat pada Reaktor Unggun Isian secara kontinyu. HPLC digunakan sebagai teknik analisis reaktan dan produk. Hasil penelitian menunjukkan bahwa biokatalis tersebut dapat mengkonversi 71,5% trigliserida dari minyak kelapa sawit bekas. Uji stabilitas menunjukkan bahwa biokatalis terimmobilisasi ini masih memiliki aktivitas yang baik untuk reaksi 50 jam secara kontinyu (Diah Ayu, 2009).

Achmad Wafa melakukan penelitian tentang sintesis biodiesel dari minyak nabati melalui rute non alkohol secara kontinyu menggunakan *C. rugosa* lipase. Penelitian ini dilakukan pada Reaktor Unggun Isian, dengan mereaksikan metil asetat dengan minyak nabati. Uji yang dilakukan adalah uji aktivitas dengan memvariasikan laju alir dan uji stabilitas dengan memvariasikan jenis minyak nabati. Jenis minyak nabati yang digunakan adalah minyak kelapa sawit, minyak kacang kedelai, minyak kelapa, minyak jagung, dan minyak canola. Uji stabilitas dilakukan untuk mengukur ketahanan biokatalis dalam reaksi. Konsentrasi reaktan dan produk diukur dengan HPLC. Hasil dari uji aktivitas menunjukkan bahwa pada laju alir 1 mL/jam, diperoleh konversi biodiesel terbesar yaitu 91,12%,

Scale up..., Edilberd Christophel N., FT UI, 2012

sedangkan untuk uji stabilitas konversi terbesar diperoleh dari minyak kelapa sawit yaitu 93,31%. Uji stabilitas menunjukkan bahwa biokatalis terimmobilisasi ini masih memiliki aktivitas yang bagus sampai 40 jam reaksi (Wafa, 2009).

Penelitian ini adalah tentang *scale up* produksi biodiesel rute non alkohol dalam Reaktor Unggun Isian. Reaktor berjalan secara kontinyu dengan menggunakan biokatalis *C. rugosa* lipase. Biokatalis lipase akan diimmobilisasi pada penyangga zeolit. Perancangan reaktor dilakukan berdasarkan prinsip similaritas geometrik. Eksperimen yang akan dilakukan adalah uji stabilitas untuk mengetahui waktu pakai dari biokatalis. Analisa produk hasil eksperimen akan dilakukan dengan teknik analisa *High Performance Liquid Chromatography* (HPLC).

Scale up..., Edilberd Christophel N., FT UI, 2012

BAB 3

METODOLOGI PENELITIAN

Dalam bab ini dibahas secara menyeluruh mengenai alur proses penelitian, bahan dan peralatan yang digunakan, variabel penelitian, dan prosedur penelitian.

3.1 Alur Penelitian

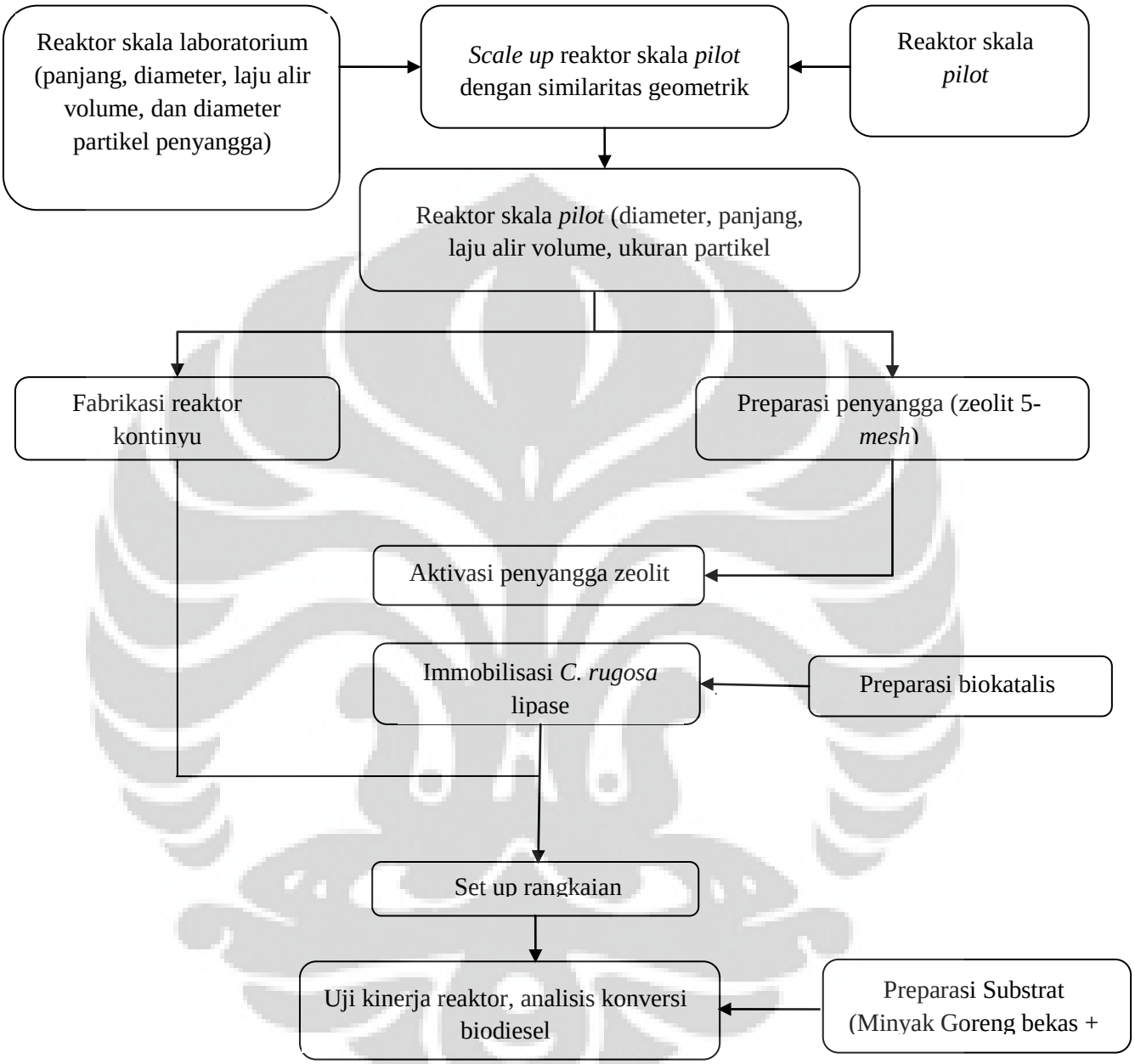
Penelitian yang dilakukan terdiri dari beberapa pekerjaan utama, yaitu:

1. Merancang reaktor kontinyu skala *pilot* berdasarkan data-data yang didapatkan dari penelitian skala laboratorium (Ayu, 2009).
2. Penentuan diameter partikel media penyangga optimal dalam produksi biodiesel rute non alkohol menggunakan Reaktor Unggun Isian.
3. Mengimmobilisasi enzim menggunakan metode adsorpsi dengan zeolit sebagai media penyangga.
4. Uji stabilitas biokatalis menggunakan minyak goreng bekas sebagai umpan dalam sintesis biodiesel rute non alkohol pada Reaktor Unggun Isian.
5. Uji Analisa HPLC untuk mengetahui komponen-komponen penyusun produk.

Penelitian dilakukan di laboratorium Rekayasa Produk Kimia dan Bahan Alam, Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia. Biodiesel yang dihasilkan dari penelitian dianalisis menggunakan *High Performance Liquid Chromatography* (HPLC). Uji Analisis ini dilakukan di Pusat Penelitian Teknologi Serpong (puspitek).

Scale up..., Edilberd Christophel N., FT UI, 2012

Secara garis besar, diagram alir penelitian dapat dilihat pada gambar 3.1 di bawah ini:



Gambar 3.1 Diagram alir Penelitian

Scale up..., Edilberd Christophel N., FT UI, 2012

3.2 Alat dan Bahan

3.2.1 Alat Penelitian

Peralatan-peralatan yang digunakan dalam penelitian adalah:

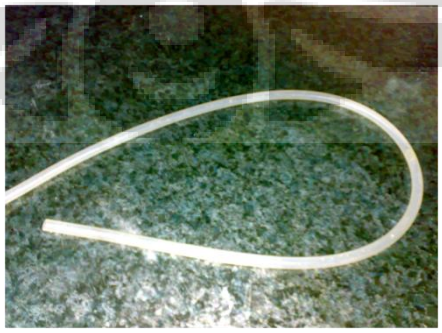
- *Beaker Glass*, digunakan untuk menampung bahan-bahan kimia yang dibutuhkan selama penelitian.

Gambar 3.2 *Beaker glass*

- Termometer, digunakan untuk memastikan suhu pada kondisi yang diinginkan.

Gambar 3.3 Termometer

- Selang silikon



Gambar 3.4 Selang silikon

Scale up..., Edilberd Christophel N., FT UI, 2012

- Unit Reaktor Unggun Isian, digunakan sebagai tempat berlangsungnya reaksi interesterifikasi.

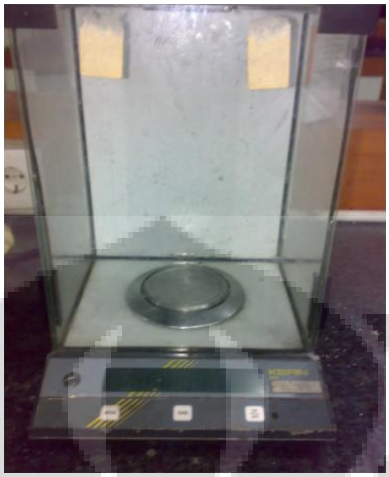
Gambar 3.5 Reaktor kontinyu

- Timbangan manual, digunakan untuk menimbang bahan-bahan kimia yang dibutuhkan dalam kuantitas besar.

Gambar 3.6 Timbangan manual

Scale up..., Edilberd Christophel N., FT UI, 2012

- Timbangan digital, digunakan untuk menimbang bahan-bahan kimia yang dibutuhkan dalam penelitian.



Gambar 3.7 Timbangan digital

- Pompa air, digunakan untuk mensirkulasikan air ke dalam jaket reaktor.

Gambar 3.8 Pompa air

- Pompa peristaltik, digunakan untuk mengalirkan substrat melewati reaktor.

Gambar 3.9 Pompa peristaltik

Scale up..., Edilberd Christophel N., FT UI, 2012

- *Stopwatch*, digunakan sebagai alat pengukur waktu dalam penelitian

Gambar 3.10 *Stopwatch*

- Mortar, digunakan untuk menumbuk material penyangga.

Gambar 3.11 Mortar

- Alat ayak, digunakan untuk mendapatkan ukuran material penyangga yang dibutuhkan.

Gambar 3.12 Ayakan

Scale up..., Edilberd Christophel N., FT UI, 2012

- *Oven*, digunakan sebagai pemanas dalam proses aktivasi zeolit.

Gambar 3.13 *Oven*

- Unit HPLC, digunakan untuk analisa produk yang dihasilkan dalam sintesis biodiesel rute non alkohol.

Gambar 3.14 Unit HPLC

- UV-S*pectrophotometer*, digunakan untuk mengukur konsentrasi larutan enzim sebelum dan sesudah immobilisasi.

Gambar 3.15 UV-S*pectrophotometer*

Scale up..., Edilberd Christophel N., FT UI, 2012

3.2.2 Bahan Penelitian

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah:

- Enzim *C. rugosa lipase* (Sigma Co.), digunakan sebagai katalis.

Gambar 3.16 *C. rugosa lipase*

- Minyak goreng bekas, digunakan sebagai sumber trigliserida dalam reaksi sintesis biodiesel rute non alkohol (berasal dari limbah restoran *fastfood California Fried Chicken* Depok).

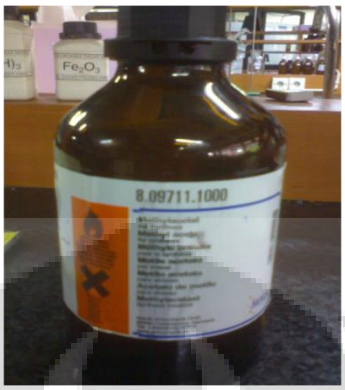
Gambar 3.17 Minyak goreng bekas

- Zeolit alam lampung, digunakan sebagai material penyangga dalam immobilisasi enzim.

Gambar 3.18 Zeolit alam lampung

Scale up..., Edilberd Christophel N., FT UI, 2012

- Metil asetat pro analis (Merck Schuchardt, Hohenbrunn, Germany), digunakan sebagai pensuplai gugus metil dalam sintesis biodiesel rute non alkohol



Gambar 3.19 Metil asetat

- Buffer fosfat 0,05 M; pH 7 (buatan sendiri)

Gambar 3.20 Buffer fosfat 0,05 M

- *Phenol Reagent* (buatan sendiri)

Gambar 3.21 *Phenol reagent*

- *Lowry reagent* (buatan sendiri)

Gambar 3.22 *Lowry reagent*

3.3 Prosedur Penelitian

3.3.1 Rancang Reaktor Kontinyu

Perancangan reaktor diawali dengan menargetkan kapasitas produksi biodiesel sebanyak 5 liter per hari. Selanjutnya dilakukan langkah-langkah berikut:

1. Menentukan basis waktu produksi, yaitu 24 jam, dengan asumsi awal waktu hidup katalis minimal bertahan hingga 24 jam untuk mendukung reaksi interesterifikasi pembentukan biodiesel.
2. Dari reaktor skala laboratorium (Ayu, 2009), diperoleh data diameter reaktor, panjang reaktor, laju alir substrat, rasio mol substrat, temperatur operasi dan diameter partikel penyangga.
3. Dari data reaktor skala *pilot* diketahui kapasitas produksi yang diinginkan, yaitu 5 liter biodiesel/ hari.
4. Menghitung dimensi reaktor skala *pilot*, yaitu diameter dan panjang reaktor dengan similaritas geometrik.
5. Menghitung laju alir substrat untuk reaktor skala *pilot*.
6. Menghitung diameter partikel penyangga yang dibutuhkan dan menyesuaikannya dengan ukuran *mesh* yang tersedia.
7. Menghitung total penyangga yang diperlukan pada reaktor skala *pilot*.
8. Menghitung total katalis yang dibutuhkan.

Reaktor skala menengah ini akan diperbesar hingga beberapa kali (basis volume) dengan pertimbangan pada pembesaran ini, reaktor skala *pilot* dapat beroperasi pada kondisi yang mendekati kondisi skala laboratorium. Tahapan *scale up* ini dilakukan karena reaktor tidak dapat langsung dilakukan *scale up* menjadi skala *pilot* ataupun industri terkait dengan kondisi operasi yang sangat berbeda.

Scale up..., Edilberd Christophel N., FT UI, 2012

3.3.2 Preparasi Minyak Goreng Bekas

Minyak goreng bekas yang digunakan dalam penelitian ini adalah hasil perlakuan penggorengan ayam dan kentang, yang diperoleh dari restoran cepat saji *California Fried Chicken* (CFC). Ketika minyak digunakan untuk menggoreng, terjadi peristiwa oksidasi dan hidrolisis yang memecah molekul minyak menjadi asam. Oleh karena itu, dilakukan perlakuan khusus terhadap minyak goreng bekas sebelum digunakan sebagai substrat dalam sintesis bioiesel. Adapun preparasi minyak goreng bekas tersebut adalah dengan mengukur kadar air dari minyak goreng bekas dan menyaring pengotor-pengotor menggunakan kertas saring.

3.3.2.1 Pengukuran Kadar Air

Prosedur untuk penentuan kadar air dari minyak goreng bekas adalah sebagai berikut:

1. Sampel yang telah diaduk ditimbang sebanyak 5 gram.
2. Minyak goreng bekas seberat 5 gram diletakkan di dalam cawan penguap dan dipanaskan di dalam oven pada suhu 105°C.
3. Setelah dipanaskan, minyak goreng bekas didinginkan di dalam desikator selama kurang dari 10 menit sampai mencapai suhu kamar.
4. Setelah pendinginan, sampel minyak goreng bekas ditimbang. Prosedur diulangi sampai perbedaan berat interval 2 pengukuran tidak lebih dari 0.05%.

Kadar air dihitung dengan persamaan berikut:

3.3.2.2 Tetapan Fisika Densitas

Penentuan densitas dilakukan menggunakan piknometer 10 mL dengan prosedur sebagai berikut:

1. Memastikan piknometer dalam keadaan kering dan bersih.
2. Menimbang piknometer kosong dan mencatat massa hasil timbangan.

Scale up..., Edilberd Christophel N., FT UI, 2012

3. Memasukkan larutan ke dalam piknometer hingga terisi penuh tanpa adanya gelembung udara.
4. Menimbang piknometer berisi sampel dan mencatat massanya.

Densitas dari sampel dihitung menggunakan persamaan:

3.3.3 Percobaan Penentuan Enzim *Loading*

3.3.3.1 Pembuatan Kurva Kalibrasi Standar

Tujuan dari pembuatan kurva kalibrasi ini adalah untuk mengukur konsentrasi protein dalam larutan. Metode yang digunakan adalah metode Lowry. Adapun bahan-bahan yang digunakan dalam metode Lowry ini adalah sebagai berikut:

1) Lowry *Reagent* (48 mL larutan A + 1 mL larutan B + 1 mL larutan C), dimana:
   - ❖ Larutan A : 2 gram Na_2CO_3 dalam 100 mL 0,1 N NaOH (0,4 gram NaOH dalam 100 mL akuades)
   - ❖ Larutan B : 0,1 gram NaK Tartrate dalam 10 mL akuades
   - ❖ Larutan C : 0,1 gram $CuSO_4.5H_2O$ dalam 20 mL akuades
2) *Phenol reagent* (5 mL *Follin Ciocalteu phenol reagent* + 5 mL akuades)

Prosedurnya adalah sebagai berikut:

1) Larutan BSA dengan konsentrasi 0,01 gram/mL (1 gram BSA dalam 100 mL larutan buffer fosfat).
2) Memvariasikan konsentrasi BSA menjadi beberapa konsentrasi dengan cara mengencerkan 0,01 gram/mL larutan BSA yang telah dibuat pada tahap 1. Kemudian menyiapkan tiap-tiap larutan pada tabung reaksi.

Scale up..., Edilberd Christophel N., FT UI, 2012

Tabel 3.1 Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian

Konsentrasi awal	Konsentrasi akhir	Volume akhir	Volume awal	Buffer fosfat yang ditambahkan
0,01 gr/mL	0,0002 gr/mL	10 mL	0,2 mL	9,8 mL
0,01 gr/mL	0,0005 gr/mL	10 mL	0,5 mL	9,5 mL
0,01 gr/mL	0,001 gr/mL	10 mL	1 mL	9 mL
0,01 gr/mL	0,005 gr/mL	10 mL	5 mL	5 mL

3) Menambahkan 2 mL Lowry *Reagent* ke setiap sampel konsentrasi BSA.
4) Menginkubasi selama 10 menit pada suhu ruang.
5) Menambahkan 0,2 mL larutan *phenol reagent* pada setiap tabung.
6) Vortex (melakukan pencampuran dengan bantuan vibrator) segera setiap tabung tersebut.
7) Menginkubasi selama 30 menit pada suhu ruang.
8) Mengambil tiap sampel ke dalam kuvet.
9) Menentukan absorbansi setiap sampel menggunakan spektrofotometer pada panjang gelombang 750 nm. (Sampel dibuat triplo dan blanko menggunakan larutan buffer fosfat)
10) Memplot absorbansi vs gram/mL BSA untuk memperoleh kurva kalibrasi standar.

Buffer fosfat dalam percobaan ini digunakan untuk melarutkan enzim atau protein dan untuk menjaga pH reaksi. Berikut adalah cara pembuatan buffer fosfat:

Larutan A : 0.05 M larutan KH_2PO_4 dalam 1000 mL

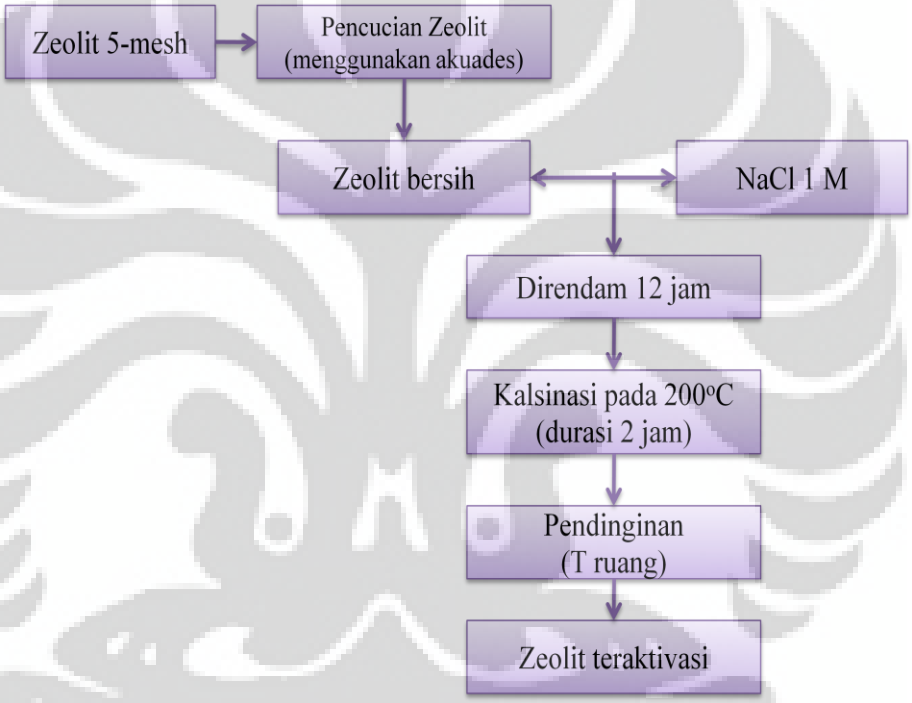
Larutan B : 0.05 M larutan $K_2HPO_4.2H_2O$ dalam 1000 mL

Komposisi larutan: X mL larutan A + YmL larutan B ➔ larutkan sampai 1000 mL

Scale up..., Edilberd Christophel N., FT UI, 2012

3.3.3.2 Preparasi Material Penyangga

Zeolit disiapkan dengan cara ditumbuk dan diayak. Zeolit yang sudah diayak kemudian dicuci dengan air untuk pembersihan. Selanjutnya zeolit direndam dalam NaCl selama 12 jam untuk menghilangkan ion Ca^{2+} dengan pergantian larutan sebanyak dua kali. Setelah itu, zeolit dipanaskan pada temperatur 220°C selama 1 jam di dalam oven dan didinginkan pada temperatur ruang. Zeolit yang sudah teraktivasi ini dipersiapkan untuk tahap immobilisasi di dalam larutan lipase. Diagram alir preparasi material penyangga dapat dilihat pada gambar 3.23 berikut:



Gambar 3.23 Diagram alir preparasi material penyangga

3.3.3.3 Preparasi Larutan Enzim

Sebanyak 8 gram serbuk *C. rugosa lipase* dilarutkan dalam 800 mL buffer fosfat (0,05 M, pH 7) pada *beaker glass*, kemudian di stirrer (500 rpm) selama 60 menit untuk melarutkan enzim. Konsentrasi enzim di larutan lipase diukur menggunakan spektrofotometer UV.

Scale up..., Edilberd Christophel N., FT UI, 2012

3.3.3.4 Pengukuran Enzim *Loading*

Larutan enzim dicampurkan dengan 1500 gram penyangga (zeolit) dalam tahapan proses immobilisasi. Sebelum diimmobilisasi, *free* enzim diukur absorbansinya. Mengukur absorbansi tiap sampel dengan menggunakan metode Lowry. Sampelnya dibuat triplo. Enzim *loading* dihitung dengan menggunakan rumus :

$$C_E = C_0 - C_t \qquad (3.3)$$

Keterangan :

C_E = konsentrasi enzim terimmobilisasi (gr/mL)

C_0 = konsentrasi enzim sebelum immobilisasi (gr/mL)

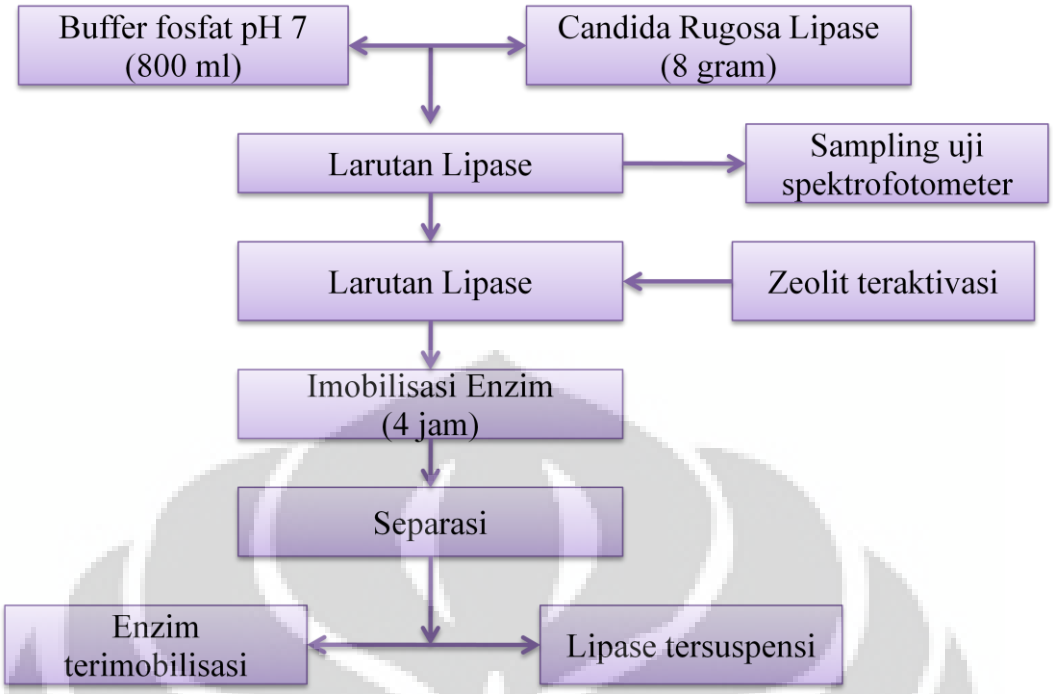
C_t = konsentrasi enzim pada waktu t (gr/mL)

3.3.4 Percobaan Immobilisasi Enzim

Pada percobaan ini akan dilakukan tahapan proses immobilisasi enzim. Proses dilakukan dalam unit *shaking waterbath* yang diisi air untuk pengontrolan temperatur saat dilakukannya proses immobilisasi. Berikut ini prosedur yang dilakukan:

1. *Setup* unit *shaking waterbath*, temperatur air dalam *waterbath* di atur pada 37^oC dan ditunggu hingga tercapai.
2. Material penyangga yang telah diaktivasi dimasukkan ke dalam 6 buah botol immobilisasi.
3. Ditambahkan 120 mL larutan enzim dalam masing-masing botol immobilisasi.
4. Botol immobilisasi disusun dalam unit *shaking waternath*, dan dilakukan *shaking* selama 4 jam pada 200 rpm.
5. Setelah 4 jam, separasi penyangga dari larutan enzim. Penyangga disimpan untuk percobaan interesterifikasi.
6. Dilakukan pengukuran absorbansi menggunakan spektrofotometer UV dari larutan enzim sebelum dan setelah proses immobilisasi.

Scale up..., Edilberd Christophel N., FT UI, 2012



Gambar 3.24 Diagram alir percobaan immobilisasi

3.3.5 Uji Stabilitas

Percobaan ini dilakukan untuk mengetahui seberapa lama waktu pakai dari biokatalis untuk menghasilkan konversi yang besar dalam sintesis biodiesel rute non alkohol dalam Reaktor Unggun Isian. Kondisi operasi dari sintesis biodiesel dapat dilihat pada tabel 3.2 berikut ini:

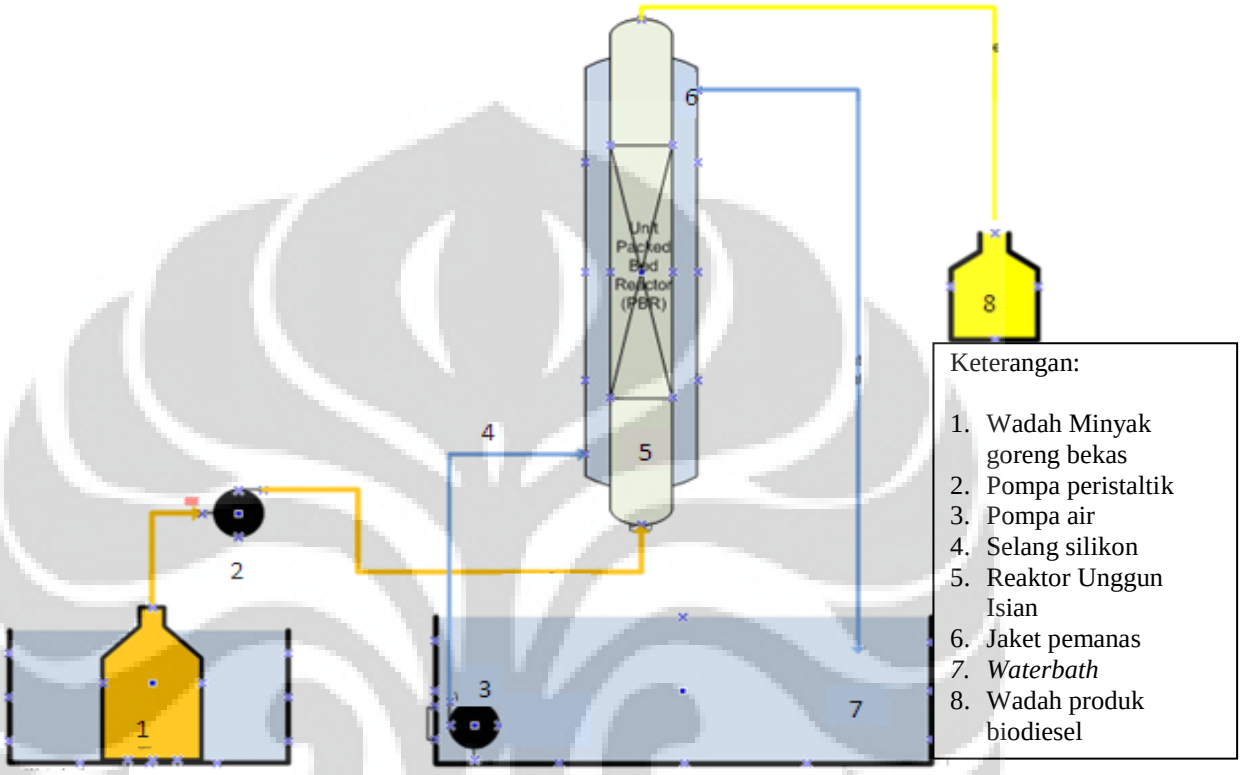
Tabel 3.2 kondisi operasi uji aktivitas

Kondisi Reaksi	
Konsentrasi awal enzim	0,01 gram lipase/mL buffer fosfat
Rasio mol minyak goreng bekas : metil asetat	1 :12
Temperatur reaksi	37 ^{0}C
Laju alir	144 mL/jam
Diameter partikel penyangga	4 mm

Reaksi akan di dalam Reaktor Unggun Isian yang telah dikembangkan untuk enzim terimmobilisasi. Umpan berupa campuran minyak goreng bekas dan metil asetat akan dipompa menuju dasar kolom reaktor menggunakan pompa peristaltik dengan laju alir konstan. Temperatur akan dijaga konstan pada 37 ^{o}C.

Scale up..., Edilberd Christophel N., FT UI, 2012

Di dalam reaktor, akan terjadi reaksi interesterifikasi antara minyak goreng bekas denga metil asetat menggunakan enzim lipase terimmobilisasi sebagai biokatalis. Air akan disirkulasikan dalam jaket reaktor melalui *thermal bath* untuk menjaga temperatur konstan.



Gambar 3.25 Skema proses percobaan interesterifikasi

Prosedur uji stabilitas dalam sintesis biodiesel rute non alkohol:

1. Mengisi biokatalis ke dalam reaktor hingga terisi penuh.
2. Memastikan tutup reaktor dan selang terpasang dengan baik.
3. Menyambungkan unit dengan listrik, kemudian *switch*:

   Power → *ON*

   Heater → *ON*, *set* suhu pada 37 ^{o}C. ditunggu hingga suhu pada *waterbath* tercapai.

   Pompa sirkulasi → *ON*, mengalirkan air pada jaket reaktor
4. Menyiapkan substrat, yaitu campuran minyak goreng bekas sebanyak 4327 mL dan metil asetat 4627 mL dalam wadah umpan.
5. Melakukan pemanasan awal substrat.

Scale up..., Edilberd Christophel N., FT UI, 2012

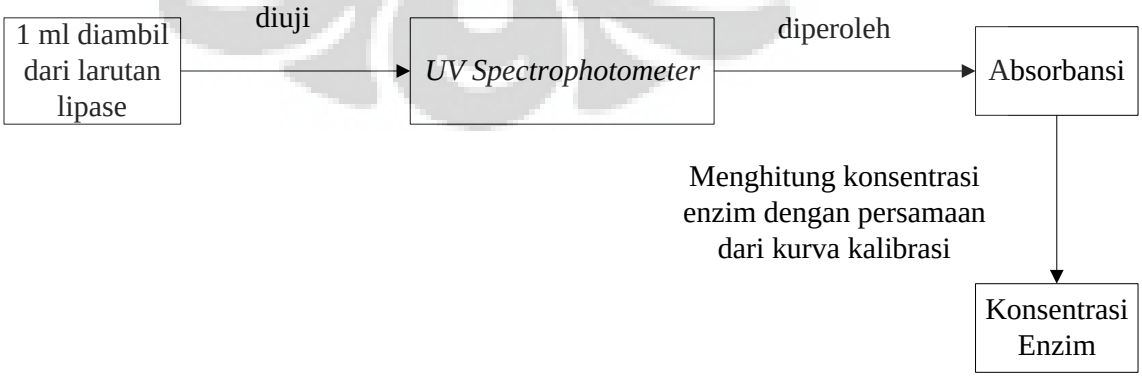
6. Setelah mencapai temperatur 37 ^{o}C, Pompa peristaltik → ON , *set* pada 144 mL/jam ***(speed 2)***.
7. Catat *residence time* dengan menggunakan *stopwatch.*
8. Pengambilan sampel dilakukan pada 13 titik, yaitu pada menit 0, menit 10, menit 30, menit 45, jam ke-1, jam ke-2, jam ke-4, jam ke-8, jam ke-12, jam ke-15, jam ke-20, jam ke-30, dan jam ke-50.
9. Sampel disimpan untuk uji analisa menggunakan HPLC *(High Performance Liquid Chromatography).*
10. Setelah reaksi selesai, dipastikan semua unit dalam keadaan mati.
    - *heater* → *OFF*
    - pompa air sirkulasi → *OFF*
    - pompa peristaltik → *OFF*
    - *power* → *OFF*

3.4 Teknik Analisis Data

Teknik analisis data dalam penelitian ini adalah sebagai berikut:

3.4.1 Teknik Analisis Percobaan Immobilisasi Enzim

Dari tahapan ini akan didapatkan data konsentrasi enzim sebelum dan sesudah immobilisasi. Selanjutnya, data tersebut akan diolah untuk menentukan enzim *loading*, yakni banyaknya biokatalis yang teradsorpsi oleh zeolit. Diagram alir dari teknik analisis data percobaan immobilisasi enzim ditunjukkan pada gambar 3.28.



Gambar 3.26 Diagram alir teknik analisis data percobaan immobilisasi enzim

Scale up..., Edilberd Christophel N., FT UI, 2012

3.4.2 Teknik Analisis Percobaan Uji Stabilitas

Untuk mengetahui % konversi biodiesel yang dihasilkan maka analisa dilakukan menggunakan HPLC (*high performance liquid chormatograph*). Penggunaan HPLC didasari oleh sifat fasa sampel yang berbentuk liquid. Banyaknya (%) konversi biodiesel yang terbentuk dilihat dari kandungan metil-oleatnya. Komponen oleat digunakan karena mewakili jumlah komponen asam lemak terbesar didalam kandungan trigliserida.

Persamaan yang digunakan untuk menghitung konsentrasi standar masing-masing komponen. (mol/L).

$$[T] = \frac{Konsentras\ \ i\ mg\ /\ L\ Trioleat}{Mr\ \ Trioleat} \tag{3.4}$$

$$[D] = \frac{Konsentras\ \ i\ mg\ /\ L\ Dioleat}{Mr\ \ Dioleat} \tag{3.5}$$

$$[M] = \frac{Konsentras\ \ i\ mg\ /\ L\ Mono\ \ oleat}{Mr\ \ Mono\ \ oleat} \tag{3.6}$$

$$[F] = \frac{Konsentras\ \ i\ mg\ /\ L\ FAME}{Mr\ \ FAME} \tag{3.7}$$

Menghitung konsentrasi sampel (mol/L) dengan melakukan interpolasi terhadap luas area yang diperoleh dari percobaan terhadap luas area standar yang digunakan.

$$[Sampel\ \ ] = \frac{Luas\ \ area\ \ sampel}{Luas\ \ area\ \ std} \times [Std\ ] \tag{3.8}$$

Menghitung *mol balance* untuk memperoleh konsentrasi biodiesel yang terbentuk pada waktu tertentu.

$$mol\ \ balance\ \ = \frac{3 \times C_{T,t=t} + 2 \times C_{D,t=t} + C_{M,t=t} + C_{B,t=t}}{3 \times C_{T,t=0} + 2 \times C_{D,t=0} + C_{M,t=0} + C_{B,t=0}} \tag{3.9}$$

Scale up..., Edilberd Christophel N., FT UI, 2012

Dari persamaan tersebut diperoleh konsenstrasi biodiesel saat $t = t$. Untuk mendapatkan % konversi biodiesel yang terbentuk maka konsentrasi biodiesel yang terbentuk dibandingkan dengan konsentrasi awal substrat. Pengertian % konversi konsentrasi disini merupakan perbandingan konsentrasi produk terhadap konsentrasi awal substrat.

Menghitung % konversi masing-masing komponen.

$$\%\ konversi\quad trioleat\ = \frac{C_{T,t=0} - C_{T,t=t}}{C_{T,t=0}} \times 100\ \% \tag{3.10}$$

$$\%\ konversi\quad dioleat\ = \frac{2 \times C_{D,t=t}}{3 \times C_{T,t=0}} \times 100\ \% \tag{3.11}$$

$$\%\ konversi\quad mono\quad oleat\ = \frac{C_{M,t=t}}{3 \times C_{T,t=0}} \times 100\ \% \tag{3.12}$$

$$\%\ konversi\quad biodiesel\ = \frac{C_{B,t=t}}{3 \times C_{T,t=0}} \times 100\ \% \tag{3.13}$$

Scale up..., Edilberd Christophel N., FT UI, 2012

BAB 4
HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 *Scale up* Reaktor Kontinyu

Reaktor yang digunakan dalam penelitian ini adalah Reaktor Unggun Isian. Reaktor berkatalisis ini dirancang dengan target kapasitas produksi sebesar 5 liter per hari. Katalis yang digunakan adalah *C. rugosa* lipase. Perhitungan dilakukan dengan prinsip similaritas geometrik berdasarkan data-data yang didapatkan dari reaktor skala laboratorium, yaitu penelitian yang telah dikerjakan oleh Diah Ayu (2009). Berikut ini adalah data-data yang didapatkan dari penelitian-penelitian tersebut:

Tabel 4.1 Data Reaktor skala laboratorium (Ayu, 2009)

Variabel	Kuantitas
Diameter	1.1 cm
Panjang	15 cm
Laju alir substrat	1 ; 2 ; 4 ; 5 mL/jam
Residence time	5.5 ; 2.5 ; 1.5 ; 1 jam
Diameter partikel penyangga	0.8 mm (20-mesh)
Temperatur operasi	37 ^{o}C
Rasio mol substrat (minyak goreng bekas : metil asetat)	1 : 12
Massa *C. rugosa* lipase	0.4 gram

Dari hasil percobaan skala laboratorium yang dilakukan oleh Ayu diperoleh hasil sebagai berikut:

- *yield* biodiesel terbesar adalah 87,09 %.
- Pada reaktor berkatalisis ini, tidak terjadi *pressure drop* yang dapat mengakibatkan berakhirnya reaksi. Reaksi akan berakhir apabila katalis terdeaktivasi akibat terjadinya kejenuhan atau lemahnya ikatan enzim terhadap material penyangga sehingga katalis terbawa ke aliran produk.
- Waktu hidup katalis yang diuji paling lama adalah 50 jam dan masih dapat berlanjut.
- Semakin lama waktu tinggal, maka % *yield* biodiesel yang dihasilkan semakin tinggi.

Scale up..., Edilberd Christophel N., FT UI, 2012

Berdasarkan hasil percobaan diatas, dilakukan *scale up* dengan menggunakan prinsip similaritas geometrik. Dari hasil perhitungan dengan menggunakan *scale up ratio* (S) = 153 diperoleh:

- Diameter reaktor = 4 cm
- Panjang reaktor = 144 cm
- Diameter partikel penyangga = 0.04 cm
- *Mesh* = 5 mesh

Selanjutnya dengan mengasumsikan konsentrasi larutan enzim sama dengan konsentrasi pada skala laboratorium, maka dapat dihitung kebutuhan katalis untuk reaktor skala *pilot* adalah 8 gram katalis. Berikut ini adalah gambar 4.1 hasil rancangan reaktor dari Diah Ayu:

Gambar 4.1 Reaktor Unggun Isian skala laboratorium (Ayu, 2009)

Realisasi reaktor berbahan dasar *pyrex borosilicate glass*. Pemilihan bahan yang digunakan dalam perancangan reaktor didasarkan hal-hal berikut:

a) Resistansi bahan kimia

   Borosilicate glass memiliki resistansi yang tinggi terhadap serangan air, asam, larutan asam, halogen dan pelarut organik. Selain itu, bahan yang digunakan juga resistan terhadap campuran alkalin. Korosi hanya dapat terjadi pada bahan gelas apabila terkena asam *hydrofluoric*, asam *phosphoric* berkonsentrasi tinggi dan larutan alkalin pekat.

b) Resistansi hidrolitik

Scale up..., Edilberd Christophel N., FT UI, 2012

Untuk berbagai aplikasi, penting sekali *glassware* laboratorium memiliki resistansi *hydrolytical* yang tinggi. Sebagai contoh dalam proses sterilisasi, dimana pemaparan terjadi berulang-ulang dengan uap air pada temperatur tinggi sehingga dapat meluluhkan ion alkali. *Borosilicate glass* memiliki konten alkali yang relatif kecil dan consequently resistan terhadap serangan air. Hal ini berdasarkan standar ISO *(International Standard Organization)*:

- *Hydrolytic resistance according to ISO 719 (98°C) – class 1*
- *Hydrolytic resistance according to ISO 720 (121°C) – class 1*

c) Resistansi temperatur

Borosilicate glass memiliki sifat termal yang sangat baik karena titik *softening* yang tinggi dan koefisien ekspansi yang rendah (3.3×10^{-6} K^{-1}). Rekomendasi temperatur kerja maksimum dari *borosilicate glas*s adalah $500^{o}C$ (untuk periode waktu yang singkat). Penelitian ini dilakukan pada temperatur $37^{o}C$, sehingga masih jauh dari batas maksimal yang diperbolehkan.

d) Tekanan

Glass merupakan material yang rapuh dan dapat break ketika mengalami gaya mekanikal yang kuat. Nilai maksimal tekanan kerja diketahui dari grafik 7.1 (lampiran), yaitu identifikasi tekanan pada varian diameter dan ketebalan. Nilai yang ditunjukkan pada grafik tersebut didasarkan oleh formula:

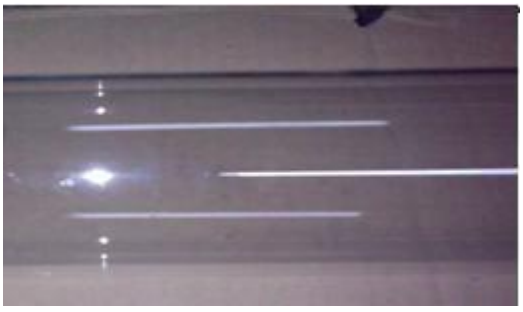
Dimana, P = *maximum working pressure* (kN/m^2)

t = *wall thickness* (mm)

d = *outside diameter* (mm)

Reaktor yang digunakan dalam penelitian dirancang pada ketebalan 3 mm dan diameter 40 mm. Hasil plot ketebalan dan diameter pada grafik menunjukkan tekanan kerja maksimal dari bahan yang digunakan adalah 200 psi (13.7 atm). Dari hasil perhitungan yang didapatkan, tekanan operasi dari proses produksi biodiesel masih jauh dibawah tekanan kerja maksimal dari bahan gelas, sehingga berada pada wilayah aman dari terjadinya kerusakan material pada bahan gelas

Scale up..., Edilberd Christophel N., FT UI, 2012



Gambar 4.2 *pyrex borosilicate glass*

Reaktor ini difabrikasi di bengkel fabrikasi bahan gelas yang berbasis di Bandung. Reaktor kaca yang akan digunakan untuk sintesis biodiesel rute non alkohol ini dapat dilihat pada gambar 4.3 di bawah ini:

Gambar 4.3 Rangkaian reaktor kontinyu hasil fabrikasi

Reaktor didesain untuk dioperasikan dengan posisi horizontal. Terdapat dua aliran masukan yaitu sisi bawah reaktor untuk aliran masuk substrat ke dalam kolom reaktor dan aliran sirkulasi air menuju kolom jaket reaktor. Sirkulasi air melalui jaket reaktor berfungsi untuk menjaga temperatur operasi tetap konstan di

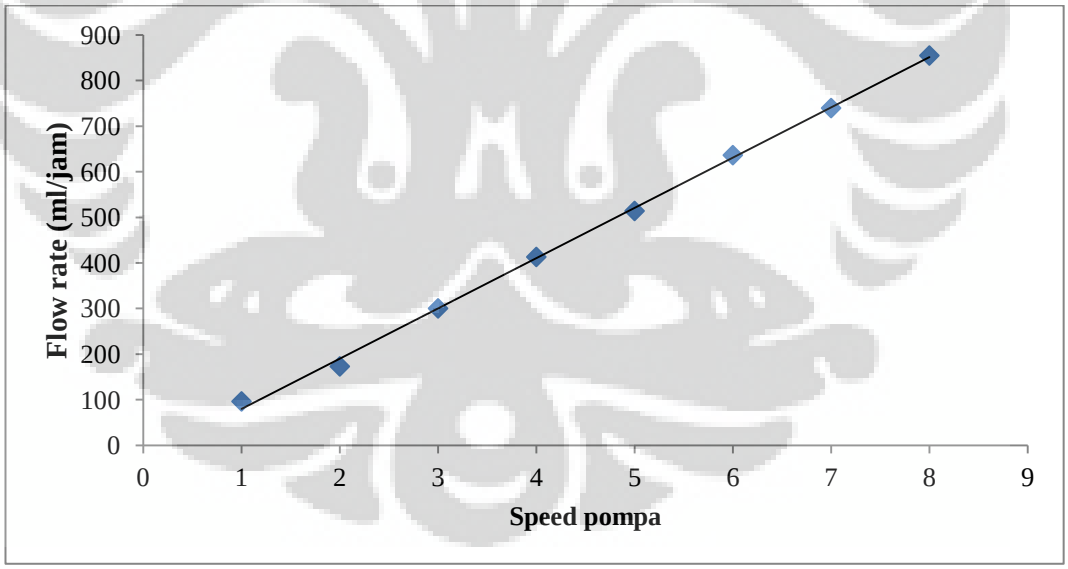
Scale up..., Edilberd Christophel N., FT UI, 2012

37°C. Aliran substrat masuk dari sisi bawah reaktor untuk menghindari pengaruh gaya gravitasi sehingga laju alir substrat dapat dijaga konstan pada 144 mL/jam. Reaktor dilengkapi dengan sekat berpori dan penutup yang dapat dilepas dan dipasang setiap saat sehingga mempermudah proses *loading* dan *unloading* biokatalis sebelum dan sesudah reaksi. Penutup reaktor disambungkan menggunakan *seal* untuk mencegah terjadinya kebocoran.

4.2 Eksperimen Preliminari

4.2.1 Pengukuran Kekuatan Pompa Peristaltik

Eksperimen ini merupakan tahapan awal sebelum memulai eksperimen utama. Tujuan yang ingin dicapai adalah untuk mengetahui kekuatan dari pompa peristaltic dalam mengalirkan umpan minyak. Cara yang digunakan adalah dengan mengukur volume minyak yang dapat dialirkan oleh pompa peristaltik per menit selama 10 menit, kemudian didapatkan rata-ratanya dan dikonversi ke dalam satuan mL/jam. Berikut ini gambar 4.4 menunjukkan laju alir pada masing-masing *speed* pada pompa peristaltik:



Gambar 4.4 laju alir pompa peristaltik pada masing-masing *speed*

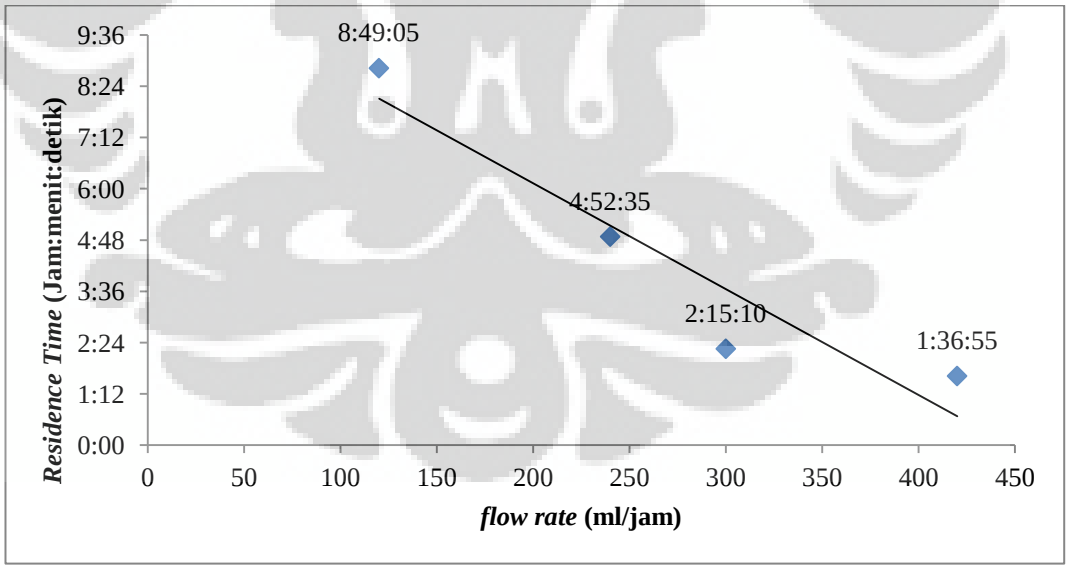
Berdasarkan hasil percobaan, diketahui bahwa semakin besar *speed* pompa, maka laju alir yang dihasilkan akan semakin besar. Pompa peristaltik yang digunakan memiliki kekuatan pada rentang 96 mL/jam – 854.4 mL/jam.

Scale up..., Edilberd Christophel N., FT UI, 2012

4.2.2 Pengukuran Residence Time

Percobaan ini dilakukan untuk menentukan laju alir volumetrik secara aktual dan *speed* pompa peristaltik untuk mendapatkan *residence time* tertentu. Minyak goreng bekas digunakan sebagai umpan masuk dalam percobaan, dimana minyak ini akan dialirkan oleh pompa peristaltik. Dari data yang didapatkan, dapat diketahui bahwa semakin besar laju alir umpan maka *residence time* yang dihasilkan akan semakin kecil.

Percobaan dilakukan menggunakan reaktor yang diisi dengan material penyangga berukuran 5 *mesh*. *Residence time* sebesar 5 jam didapatkan pada laju alir 144 mL/jam. Pada reaktor yang terisi oleh material penyangga terdapat variabel *void fraction* yang berpengaruh, sehingga volume reaktor yang mungkin terisi oleh umpan minyak menjadi lebih kecil. Oleh karena itu, laju alir yang dibutuhkan akan menjadi lebih kecil dalam hal untuk mencapai *residence time* yang sama dibandingkan dengan hasil perhitungan *scale up*. Kurva hubungan antara laju alir umpan dengan *residence time* menggunakan reaktor terisi oleh material penyangga dapat dilihat pada gambar 4.5 berikut:



Gambar 4.5 Hubungan laju alir umpan vs *residence time* pada reaktor terisi material penyangga

Scale up..., Edilberd Christophel N., FT UI, 2012

4.2.3 Preliminari Proses Aktivasi Zeolit dan Immobilisasi Enzim

Pada percobaan ini, akan diukur seberapa banyak kebutuhan zeolit untuk eksperimen dan volume NaCl yang dibutuhkan dalam proses aktivasi. Percobaannya dilakukan dengan memasukkan zeolit ke dalam reaktor hingga terisi penuh, kemudian menimbang total *loading* zeolit. Zeolit tersebut akan direndam dalam aquades, dengan asumsi bahwa volume aquades yang dibutuhkan untuk proses immobilisasi sama dengan kebutuhan NaCl 1 M pada percobaan aktivasi partikel penyangga. Berdasarkan percobaan ini, diketahui volume NaCl 1 M yang dibutuhkan untuk eksperimen aktivasi zeolit.

Tabel 4.2 Kebutuhan zeolit dan NaCl untuk percobaan aktivasi zeolit

Parameter	kuantitas
Zeolit 5-mesh	1354 gram
Kebutuhan NaCl 1 M	1000mL

Setelah diketahui kebutuhan bahan kimia yang dibutuhkan untuk eksperimen immobilisasi, maka dilakukan percobaan preliminari untuk membuat rangkaian sistem immobilisasi enzim. Dari hasil percobaan dapat diketahui kebutuhan larutan enzim, massa lipase dan rangkaian alat yang akan digunakan dalam proses immobilisasi. Hasil dari percobaan dapat dilihat pada tabel 4.3.

Tabel 4.3 Hasil preliminari proses immobilisasi

Parameter	Keterangan
Ukuran zeolit 5-mesh	4 mm
Kebutuhan zeolit	1354 g
Unit immobilisasi	*Shaking Water Bath*
Kekuatan *shaking*	200 rpm
Temperatur operasi	37 ^{o}C
Larutan enzim di tiap botol immobilisasi	120 mL (total botol 5 buah)
Durasi immobilisasi	4 jam
Kebutuhan buffer fosfat	800 mL
Kebutuhan *C. rugosa* lipase	8 gram

Scale up..., Edilberd Christophel N., FT UI, 2012

Percobaan preliminari proses immobilisasi enzim dilakukan pada unit *shaking waterbath*. Hal ini karena alat ini dapat mengontrol temperatur konstan pada 37°C dan melakukan *shaking* 200 rpm. Berikut ini gambar 4.6 rangkaian unit immobilisasi:

Gambar 4.6 Rangkaian alat proses immobilisasi

Dengan mengasumsikan bahwa volume larutan enzim yang digunakan sama dengan volume aquades yang dibutuhkan dalam proses perendaman zeolit pada botol immobilisasi, maka diketahui kebutuhan larutan enzim untuk proses immobilisasi adalah 800 mL.

Tabel 4.4 Kebutuhan lipase dalam berbagai volume buffer fosfat

Massa lipase (g)	Volume buffer fosfat (mL)
0.01	1
0.1	10
5	500
6	600
8	800

Berdasarkan tabel diatas, maka diketahui kebutuhan *C. rugosa* lipase untuk diimmobilisasi sebanyak 8 gram untuk menghasilkan konsentrasi larutan enzim 0.01 gram per mL buffer fosfat.

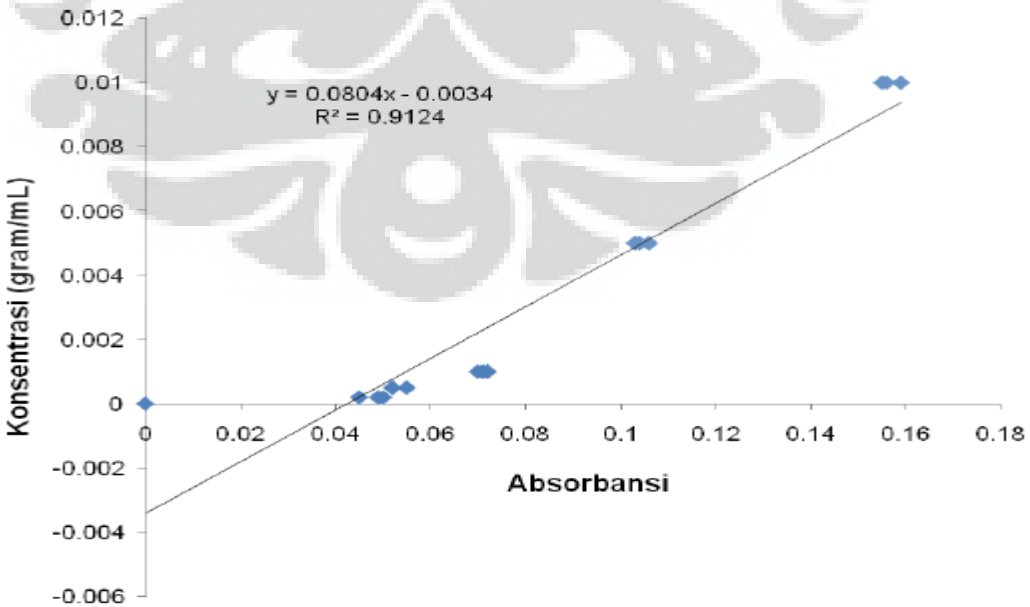
Scale up..., Edilberd Christophel N., FT UI, 2012

4.3 Percobaan Interesterifikasi

4.3.1 Pembuatan Kurva Kalibrasi Standar

Pembuatan kurva kalibrasi standar adalah untuk membuat kurva pembanding yang akan digunakan dalam penentuan konsentrasi larutan enzim sebelum dan setelah proses immobilisasi. Metode yang digunakan adalah metode lowry, dimana metode ini didasarkan pada reaksi antara protein dengan folin-ciocalteu yang menyebabkan perubahan fisis pada larutan. Perubahan fisis yang terjadi adalah perubahan warna larutan dari bening menjadi biru. Semakin banyak kandungan protein dalam sampel, maka warna yang terbentuk akan semakin pekat.

Sampel protein yang digunakan dalam pembuatan kurva kalibrasi ini adalah BSA (*Bovine Serum Albumin*) dimana kadar kandungan proteinnya mendekati kemurnian. Sampel BSA dilarutkan ke dalam larutan buffer fosfat dan kemudain ditambahkan Lowry reagent. Setelah itu diinkubasi pada suhu ruang selama 10 menit. Lalu campuran ditambahkan Folin-Ciocalteu *reagent* dan dibiarkan dalam suhu ruang selama 30 menit sebelum diukur absorbansinya dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis agar reaksi berjalan hingga maksimal. Konsentrasi protein BSA yang digunakan adalah 0,0002 g/mL; 0,0005 g/mL; 0,001 g/mL; 0,001 g/mL; 0,005 g/mL; dan 0,01 g/mL.



Gambar 4.7 Kurva kalibrasi standar menggunakan BSA

Scale up..., Edilberd Christophel N., FT UI, 2012

Berdasarkan kurva kalibrasi standar didapatkan persamaan linear y = 0,0804x – 0.0034, yang dimana x adalah nilai absorbansi dan y adalah nilai konsentrasi. Persamaan linear yang didapatkan akan digunakan untuk menghitung konsentrasi larutan enzim sebelum dan setelah immobilisasi dengan memplot data absorbansi hasil pengukuran uji spektrofotometer.

4.3.2 Pengukuran Enzim *Loading*

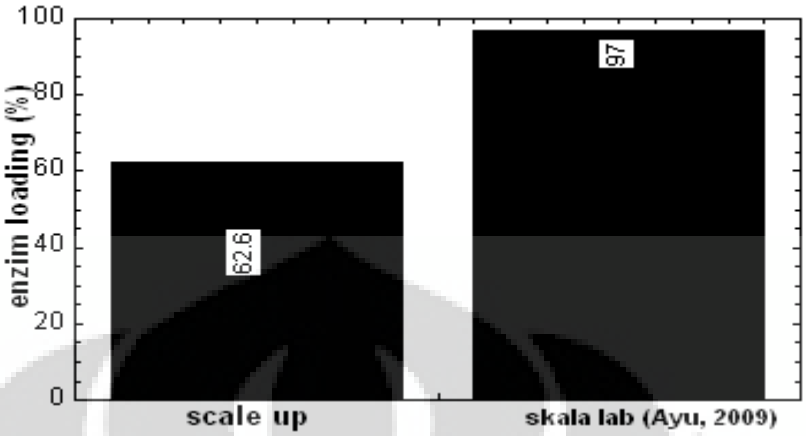
Percobaan ini bertujuan untuk mengetahui seberapa besar enzim yang teradsorp pada material penyangga selama proses immobilisasi. Metode yang digunakan untuk proses immobilisasi adalah metode adsorpsi yang didasarkan atas perpindahan ion. Sebanyak 8 gram serbuk *C. rugosa* lipase dilarutkan dalam 800 mL buffer fosfat (0,05 M, pH 7) pada *beaker glass*, kemudian di *stirrer* (500 rpm) selama 60 menit untuk melarutkan enzim. Berikut ini gambar 4.8 larutan enzim yang sedang di *stirrer*:

Gambar 4.8 Larutan enzim sedang di *stirrer*

Cara yang digunakan untuk mengukur enzim loading adalah dengan mengukur konsentrasi larutan enzim pada saat sebelum dan setelah immobilisasi. Selain itu, percobaan ini dilakukan untuk mengetahui seberapa banyak enzim yang akan ditambahkan pada eksperimen berikutnya. Berdasarkan data absorbansi yang didapatkan dari uji analisa spektrofotometer-UV, dilakukan plot ke dalam kurva kalibrasi standar sehingga didapatkan konsentrasi larutan. Berdasarkan perhitungan dari persamaan 3.3, diperoleh enzim loading sebesar 62,58% dan

Scale up..., Edilberd Christophel N., FT UI, 2012

61.90%. Perbandingan enzim *loading* antara percobaan skala lab dengan *scale up* dapat dilihat pada gambar 4.9:



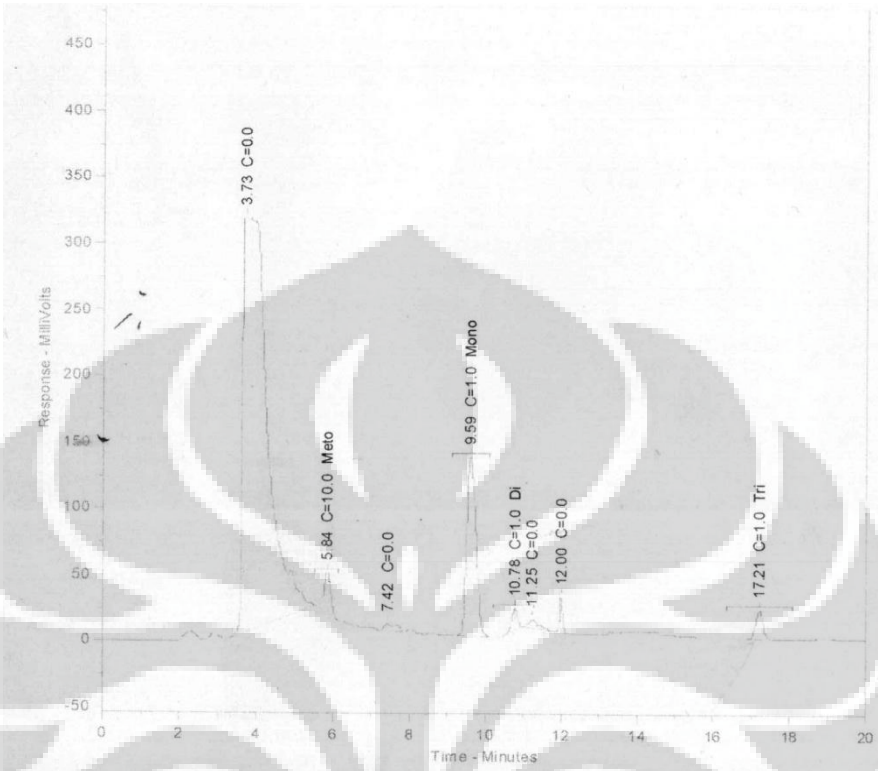
Gambar 4.9 Perbandingan persentase enzim loading skala laboratorium dengan *scale up*

Pada eksperimen enzim *loading* skala laboratorium, didapatkan persentase enzim *loading* pada rentang terbesar pada 97% (Ayu, 2009). Hal ini dikarenakan ukuran partikel penyangga yang digunakan sebagai penyangga lebih kecil, yaitu 0.8 mm. Sementara pada penelitian ini, partikel penyangga yang digunakan lebih besar, yaitu 4 mm. Semakin besar diameter dari zeolit yang digunakan, maka pori-pori dan luas permukaan zeolit yang dapat teraktivasi akan semakin kecil, sehingga kemampuan mengadsorpsinya akan semakin rendah dan kuantitas larutan enzim yang dapat menempel pada partikel penyangga akan semakin sedikit. Oleh karena itu, persentase enzim *loading* yang dapat diperoleh akan semakin kecil. Alat yang digunakan untuk mengukur absorbansi dari larutan sampel dapat dilihat pada gambar 4.10 berikut ini:

Gambar 4.10 Spektrofotometer UV-Vis

Scale up..., Edilberd Christophel N., FT UI, 2012

4.3.3 Kurva Hasil HPLC



Peak No	Ret. Time	Area	Conc.	Peak Name
1	3.729	14041570	0.000	
2	5.845	361909	10.000	Meto
3	7.425	124212	0.000	
4	9.595	2299722	1.000	Mono
5	10.777	180245	1.000	Di
6	11.252	129195	0.000	
7	12.002	146687	0.000	
8	17.213	282910	1.000	Tri

Gambar 4.11 Kurva standar uji HPLC

Pada gambar tersebut dapat terlihat kurva standar HPLC untuk sintesis biodiesel rute non alkohol. Standar uji HPLC yang digunakan adalah oleat karena mewakili komponen asam lemak terbesar dalam senyawa trigliserida. Pada gambar diatas, data hasil uji analisa HPLC diidentifikasikan oleh 4 komponen, yaitu trioleat, dioleat, mono oleat dan metil oleat. Kandungan biodiesel dalam produk sintesis biodiesel rute non alkohol diwakili oleh adanya metil oleat yang dideteksi oleh unit HPLC.

Scale up..., Edilberd Christophel N., FT UI, 2012

4.3.4 Uji Stabilitas Biokatalis pada Sintesis Biodiesel Rute Non Alkohol Berbasiskan Minyak Goreng Bekas

Percobaan interesterifikasi dilakukan dengan melakukan percobaan uji stabilitas dari biokatalis. Tujuan yang ingin dicapai adalah untuk mengetahui seberapa lama waktu pakai dari biokatalis dalam sintesis biodiesel rute non alkohol untuk mendapatkan konversi biodiesel yang besar dan mengetahui tingkat kestabilan dari teknik immobilisasi secara adsorpsi yang digunakan. Selain itu, percobaan ini dilakukan untuk mengetahui laju pembentukan produk utama terhadap waktu tertentu. Uji stabilitas ini dilakukan sebanyak dua kali percobaan untuk memastikan konsistensi dari prosedur dan hasil yang didapatkan. Berikut ini tabel 4.5 kondisi operasi dari percobaan:

Tabel 4.5 Kondisi operasi percobaan interesterifikasi

Kondisi Reaksi	
Konsentrasi awal enzim	0,01 gram lipase/mL *buffer phosphate*
Rasio mol minyak goreng bekas : metil asetat	1:12
Temperatur reaksi	37 ^{0}C
Laju alir	144 mL/jam

Reaksi dilakukan dalam Reaktor Unggun Isian hasil *scale up*, dimana biokatalis diisi penuh ke dalam kolom reaktor. Rasio mol substrat minyak goreng bekas terhadap metil asetat adalah 1:12. Temperatur operasi adalah 37°C, dimana temperatur ini merupakan kondisi optimal dari biokatalis. Setelah minyak goreng bekas dan metil asetat dicampur, dilakukan pemanasan awal terhadap substrat. Hal ini dilakukan supaya ketika substrat mengalami kontak dengan biokatalis, akan langsung mencapai kondisi optimal operasi. Setelah itu dialirkan menggunakan pompa peristaltik pada laju alir 144 mL/jam untuk mendapatkan *residence time* selama 5 jam. Rangkaian dari unit reaktor dapat dilihat pada gambar 4.12 berikut ini:

Scale up..., Edilberd Christophel N., FT UI, 2012

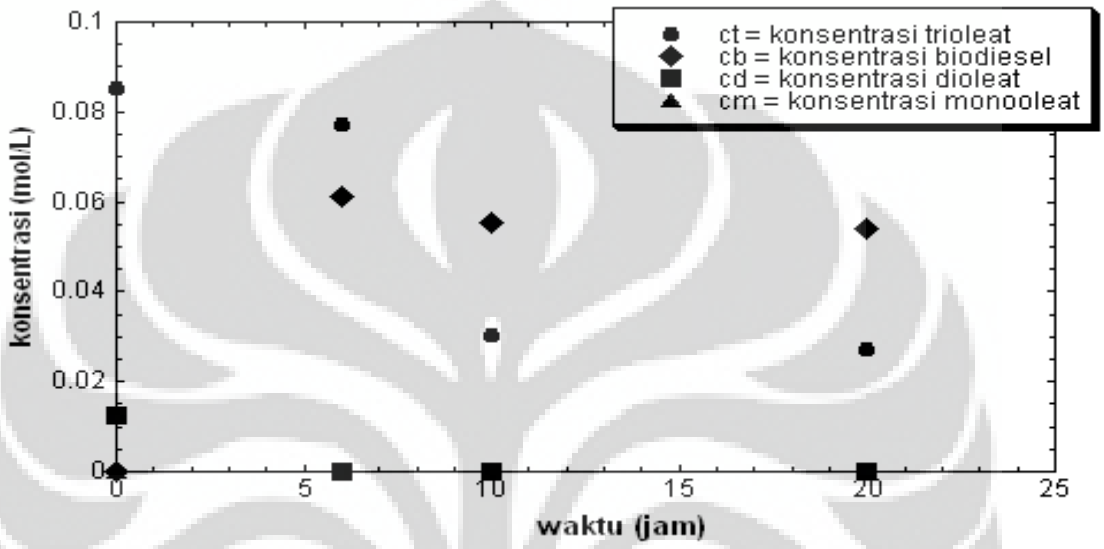
Gambar 4.12 Rangkaian Reaktor Unggun Isian

Percobaan uji stabilitas dari biokatalis dilakukan selama 30 jam dan pengambilan sampel pada berbagai varian waktu. Pengambilan sampel dilakukan pada menit ke-0, menit ke-15, menit ke-30, menit ke-45, jam ke-1, jam ke-2, jam ke-4, jam ke-8, jam ke-12, jam ke-15, jam ke-20, jam ke-30 dan jam ke-50. Setiap titik pada pengambilan sampel, sampel produk dipisahkan 3 mL untuk uji analisa HPLC dan 15 mL untuk pengukuran densitas. Sampel produk yang akan diuji analisa HPLC dapat dilihat pada gambar 4.12 berikut:

Gambar 4.13 Sampel hasil uji stabilitas yang diuji HPLC

Scale up..., Edilberd Christophel N., FT UI, 2012

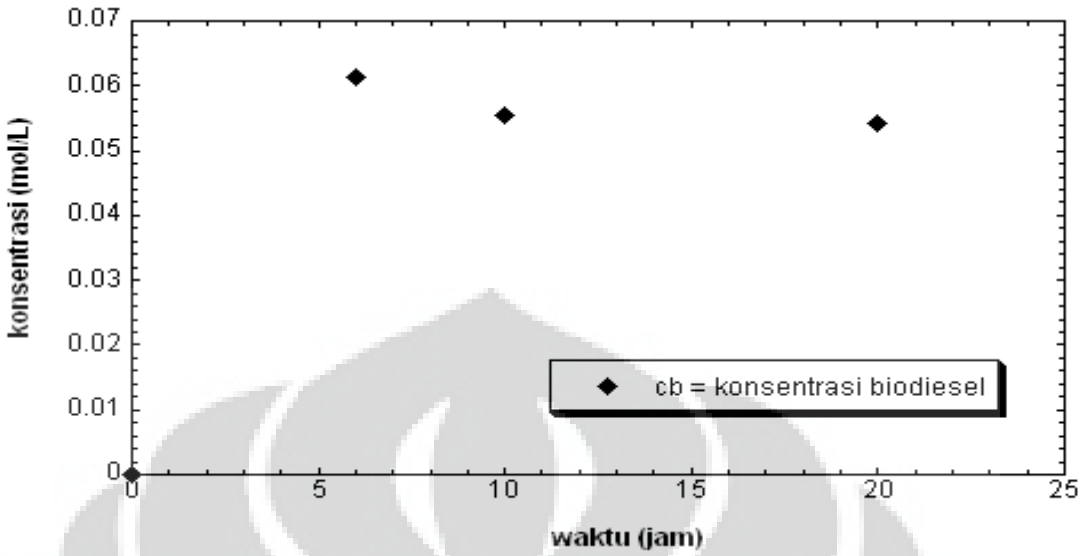
Kinerja enzim yang telah diimmobilisasi diinterpretasikan oleh distribusi konsentrasi metil ester yang terbentuk dalam waktu tertentu selama proses sintesis. Berikut ini gambar 4.14, yaitu kurva yang menunjukkan korelasi banyaknya komponen trioleat, dioleat, monooleat, dan biodiesel yang terbentuk terhadap waktu dalam uji stabilitas pertama:



Gambar 4.14 Konsentrasi masing-masing komponen dalam reaksi sintesis biodiesel menggunakan minyak goreng bekas dan *C. rugosa* lipase terimmobilisasi pada uji stabilitas pertama (kondisi operasi, rasio mol reaktan=1:12, t=50 jam, T=37oC, laju alir=144 mL/jam)

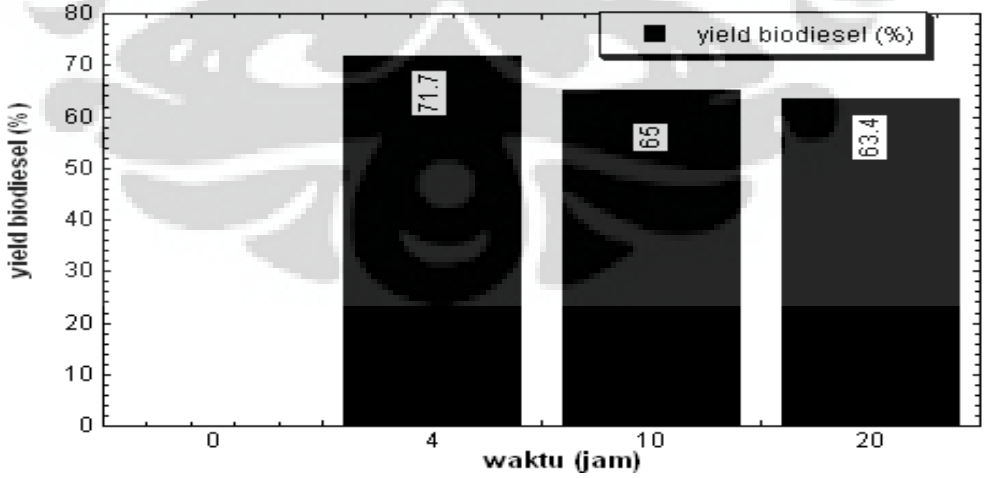
Pada gambar 4.14 terlihat bahwa konsentrasi trioleat mengalami penurunan dengan peningkatan waktu reaksi. Hal ini menunjukkan telah terjadi reaksi pembentukan produk menjadi senyawa metil ester. Monooleat tidak terbentuk selama berlangsungnya reaksi. Hal ini karena dioleat terbentuk selama reaksi dan tidak mengalami pembentukan lanjutan menjadi monooleat ataupun triasetilgliserol, melainkan akumulasi pembentukan dioleat dan monooleat yang terbentuk akan langsung bereaksi kembali untuk membentuk produk utama. Profil dari biodiesel yang terbentuk selama reaksi dapat dilihat pada gambar 4.15 berikut:

Scale up..., Edilberd Christophel N., FT UI, 2012



Gambar 4.15 Konsentrasi biodiesel (mol/L) dalam variasi waktu dengan substrat minyak goreng bekas menggunakan enzim terimmobilisasi metode adsorpsi pada uji stabilitas pertama. (kondisi operasi: rasio mol substrat = 1:12, laju alir = 144 mL/jam, t = 50 jam, dan T = 37 °C)

Gambar 4.15 menunjukkan perubahan konsentrasi dari produk utama biodiesel selama berlangsungnya reaksi interesterifikasi. Konsentrasi biodiesel optimum didapatkan pada jam ke 4 dimana enzim terimmobilisasi beraktivitas secara maksimal. Setelah dilakukan percobaan menggunakan enzim terimmobilisasi secara kontinyu selama 50 jam menggunakan minyak goreng bekas sebagai umpan didapatkan *yield* biodiesel berikut:

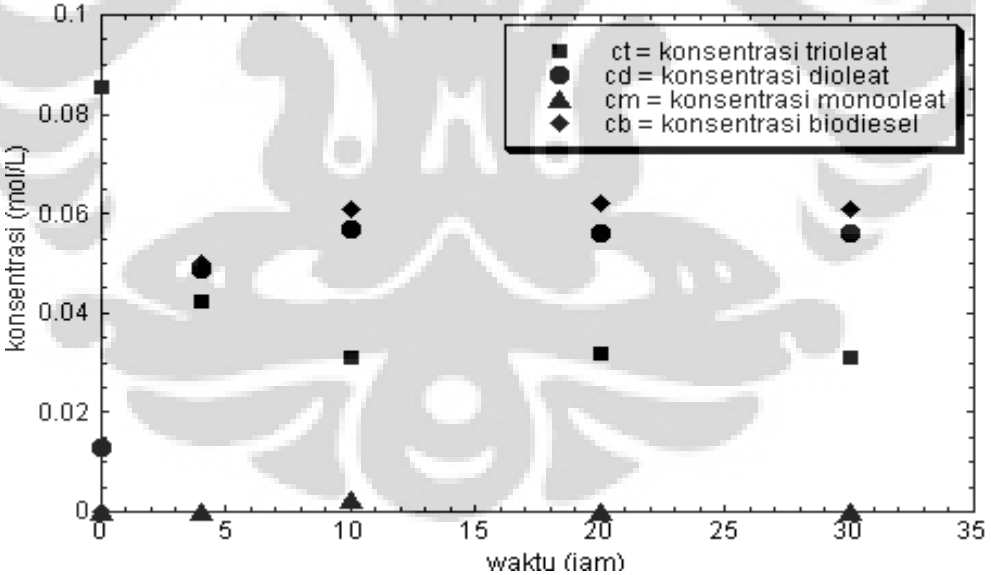


Gambar 4.16 *Yield* biodiesel yang dihasilkan dalam uji stabilitas enzim terimmobilisasi menggunakan minyak goreng bekas sebagai substrat dengan waktu tinggal 5 jam (kondisi operasi: rasio mol substrat = 1:12, laju alir = 144 mL/jam, t = 50 jam, dan T = 37 °C)

Scale up..., Edilberd Christophel N., FT UI, 2012

Yield biodiesel terbentuk dengan signifikan pada jam ke-4, dimana waktu ini merupakan titik optimal dari aktivitas biokatalis. Kondisi *steady* terjadi pada jam ke-10 dan masih stabil membentuk biodiesel hingga jam ke-20. Setelah jam ke-20 tidak terjadi lagi pembentukan biodiesel. Hal ini dimungkinkan karena katalis telah mengalami deaktivasi sehingga tidak memiliki kemampuan untuk membentuk biodiesel. Kemungkinan lain adalah ikatan enzim dengan material penyangga yang tidak kuat sehingga terjadi desorpsi dan enzim terbawa menuju produk.

Berdasarkan hasil percobaan yang didapatkan dari percobaan uji stabilitas pertama, data hasil uji analisa HPLC memunjukkan bahwa biokatalis telah terdeaktivasi pada jam ke-50, sehingga substrat tidak dapat dikonversi lagi menjadi biodiesel. Oleh karena itu, waktu reaksi dikurangi menjadi 30 jam. Berikut kurva hubungan konsentrasi senyawa metil ester yang terbentuk terhadap waktu:

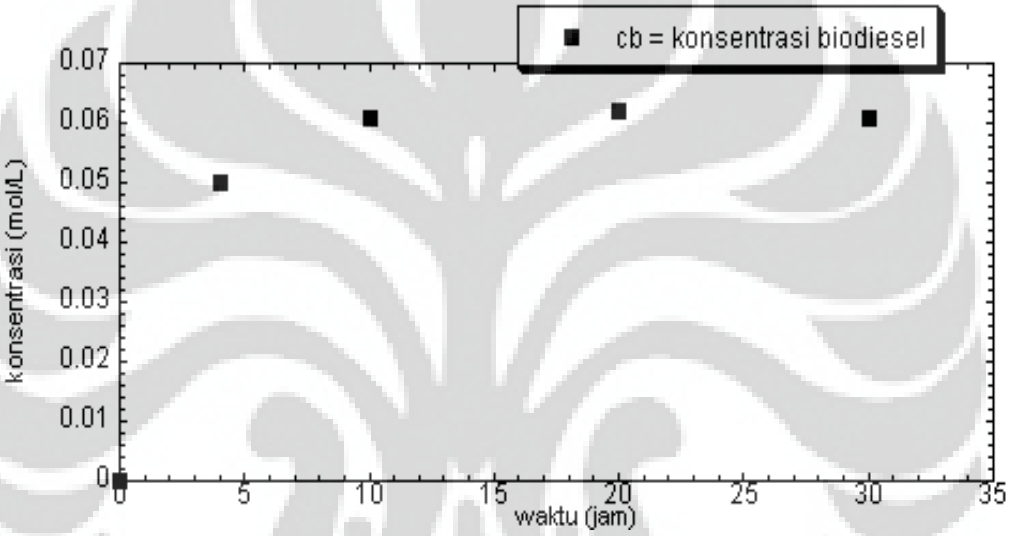


Gambar 4.17 Konsentrasi masing-masing komponen dalam reaksi sintesis biodiesel menggunakan minyak goreng bekas dan *C. rugosa* lipase terimmobilisasi pada uji stabilitas kedua (kondisi operasi, rasio mol reaktan=1:12, t=30 jam, T=37oC, laju alir=144 mL/jam)

Berdasarkan gambar 4.17, terlihat bahwa konsentrasi trioleat mengalami penurunan seiring dengan peningkatan waktu reaksi. Penurunan ini dikarenakan

Scale up..., Edilberd Christophel N., FT UI, 2012

oleh adanya sejumlah sebstrat yang terkonversi menjadi produk metil ester. Konsentrasi monooleat selama berlangsungnya reaksi sangat rendah dan tidak terdeteksi pada waktu tertentu. Hal ini karena dioleat terbentuk selama reaksi tidak mengalami pembentukan lanjutan menjadi monooleat dan triasetilgliserol. Pada kurva terlihat bahwa konsentrasi dioleat selalu lebih tinggi dibandingkan monooleat. Faktor penyebabnya adalah terjadinya akumulasi pembentukan dioleat dan monooleat yang terbentuk akan langsung bereaksi kembali untuk membentuk produk utama. Profil konsentrasi biodiesel yang terbentuk selama reaksi dapat dilihat pada gambar 4.18 berikut:



Gambar 4.18 Konsentrasi metil oleat (biodiesel) dalam variasi waktu dengan substrat minyak goreng bekas menggunakan enzim terimmobilisasi metode adsorpsi pada uji stabilitas kedua. (kondisi operasi: rasio mol substrat = 1:12, laju alir = 144 mL/jam, t = 30 jam, dan T = 37 °C)

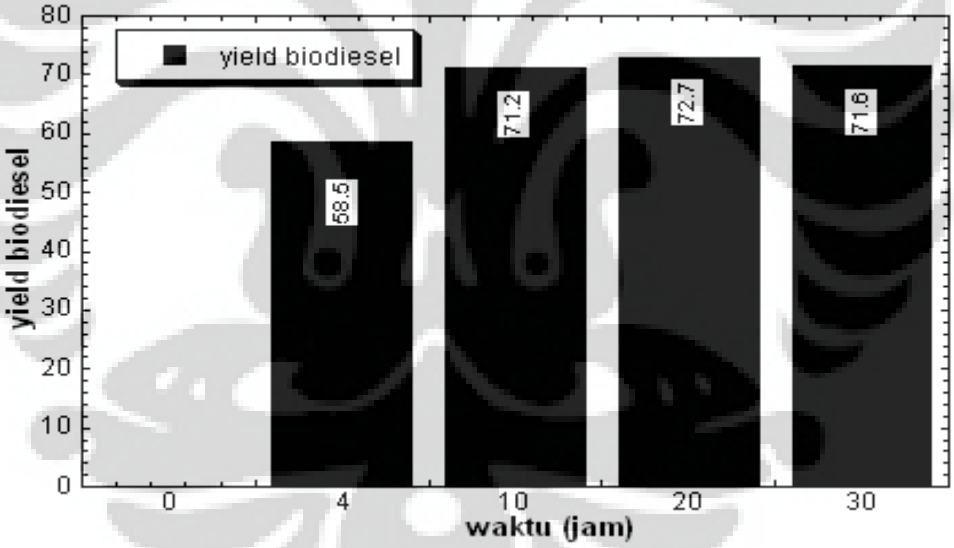
Berdasarkan teori laju reaksi dengan semakin lamanya waktu reaksi maka produk yang dihasilkan akan semakin besar.

$$\frac{d[B]}{dt} = \frac{k_p [T][E_0]}{[T] + k_m}$$

Berdasarkan persamaan diatas, maka kurva yang terbentuk pada Gambar 4.18 mengikuti aturan persamaan tersebut. Produk yang dihasilkan akan semakin besar seiring bertambahnya waktu. Pembentukan produk dari substrat melewati dua fase, yaitu fase transisi *(unsteady)* dan fase kesetimbangan *(steady)*. Fase transisi

Scale up..., Edilberd Christophel N., FT UI, 2012

merupakan tahapan dimana reaksi yang terjadi belum stabil dan terjadi perubahan konsentrasi metil ester yang signifikan. Berdasarkan kurva hasil percobaan, fase ini terjadi pada rentang jam ke-0 hingga jam ke-10. Setelah jam ke-10, tidak akan terjadi perubahan konsentrasi yang signifikan. Hal ini berarti reaksi memasuki fase kesetimbangan, dimana enzim telah mencapai waktu yang dibutuhkan untuk mencapai aktivitas optimumnya. Stabilnya konsentrasi metil ester yang dihasilkan menjadi indikasi bahwa reaksi dalam fase kesetimbangan. Pada jam ke-30, produk metil ester belum mengalami penurunan. Hal ini menunjukkan bahwa abilitas dari *C. rugosa* lipase untuk mengikat substrat masih baik. Setelah jam tersebut, terdapat probabilitas dimana enzim akan terdeaktivasi atau mengalami kejenuhan. Kemungkinan lainnya adalah enzim terbawa aliran substrat akibat tidak kuatnya ikatan dalam teknik immobilisasi yang dilakukan, sehingga tidak dapat membentuk produk metil ester yang diinginkan. *Yield* biodiesel yang terbentuk pada eksperimen uji stabilitas kedua dapat dilihat pada gambar 4.19 berikut:

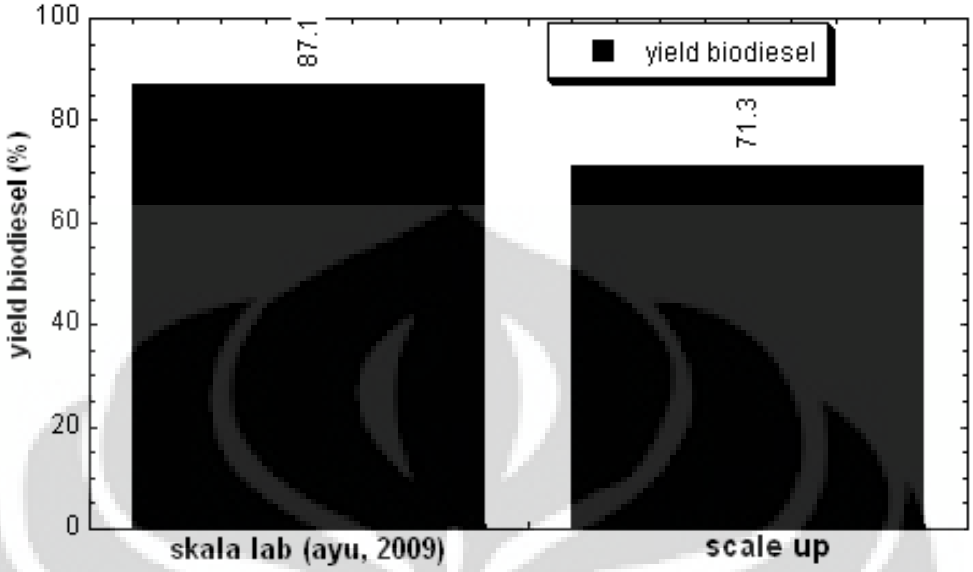


Gambar 4.19 *Yield* biodiesel yang dihasilkan dalam uji stabilitas enzim terimmobilisasi menggunakan minyak goreng bekas sebagai substrat dengan waktu tinggal 5 jam (kondisi operasi: rasio mol substrat = 1:12, laju alir = 144 mL/jam, t = 30 jam, dan T = 37 °C)

Kondisi *steady* dicapai pada jam ke 10 dimana terjadi peningkatan *yield* yang signifikan dan tetap stabil hingga jam ke 30. *yield* yang terbentuk tersebut meninjukkan bahwa aktivitas lipase terimmobilisasi yang digunakan masih baik. Pada jam ke-30 terdapat penurunan konversi yang relatif kecil sehingga dapat

Scale up..., Edilberd Christophel N., FT UI, 2012

disimpulkan bahwa penggunaan lipase terimmobilisasi pada reaktor kontinyu masih efisien hingga 30 jam.



Gambar 4.20 komparasi % *yield* biodiesel skala lab dengan hasil *scale up*

Ditinjau dari segi persentase *yield* biodiesel yang diperoleh, *yield* tertinggi diperoleh oleh Diah Ayu pada skala laboratorium adalah 87,09 %. Pada penelitian ini dicapai *yield* biodiesel sebesar 71.26%. Hal ini dikarenakan persentase enzim *loadin*g pada eksperimen skala laboratorium lebih besar yaitu 97 % sebagai efek dari penggunaan diameter partikel penyangga yang lebih kecil sehingga kuantitas enzim yang bekerja dalam reaksi interesterifikasi akan semakin banyak dan beraktivitas lebih baik dibandingkan dengan eksperimen *scale up.* Tujuan utama dari *scale up* adalah untuk meningkatkan kapasitas produksi dengan mempertahankan kualitas produk pada *level* yang sama. Dilihat dari selisih *yield* sebesar 17%, maka disimpulkan bahwa tujuan dari s*cale up* sudah terpenuhi.

Scale up..., Edilberd Christophel N., FT UI, 2012

4.3.5 Kapasitas produksi Reaktor Katalisis Unggun isian Skala *Pilot*

Pada awal perancangan, target produksi biodiesel adalah 5 liter/hari. Dari hasil percobaan diperoleh produk sebanyak 2500 mL dengan waktu yang dibutuhkan untuk sekali produksi adalah:

- Proses *loading* biokatalis = 15 menit
- Proses pemanasan reaktor = 1 jam
- *Residence time* = 5 jam

Jadi, total waktu yang dibutuhkan untuk satu kali produksi adalah 6 jam 30 menit. Apabila reaksi berlangsung secara kontinyu selama 24 jam, maka jumlah produk yang dihasilkan dalam satu hari adalah 2500 mL. Jumlah ini masih kurang dari target awal, yaitu 5 liter/hari. Hal ini disebabkan oleh kecilnya laju alir substrat sebesar 144 mL/jam. Padahal berdasarkan perhitungan *scale up*, dibutuhkan laju alir substrat sebesar 307 mL/jam.

Scale up..., Edilberd Christophel N., FT UI, 2012

BAB 5

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan hasil yang diperoleh dari penelitian ini, dapat disimpulkan beberapa hal berikut:

1. Dari *scale up* reaktor dengan prinsip similaritas geometrik, diperoleh:
    - Diameter reaktor = 4 cm
    - Tinggi reaktor = 141 cm
    - Diameter partikel penyangga = 4 cm
    - Laju alir substrat = 307 mL/jam
    - Jumlah *mesh* = 5 mesh
2. Untuk percobaan immobilisasi enzim, persentase enzim yang teradsorpsi adalah 62.50 %.
3. Uji stabilitas untuk *C. rugosa* lipase terimmobilisasi dari sintesis biodiesel rute non alkohol dalam Reaktor Unggun Isian menunujukkan bahwa setelah 30 jam aktivitas dari enzim terimmobilisasi masih baik.
4. *Yield* biodiesel yang dihasilkan dari uji stabilitas pada sintesis biodiesel ruten non alkohol dalam Reaktor Unggun Isian adalah 71,26%.
5. Kapasitas produksi biodiesel yang dihasilkan adalah 2500 mL/hari

5.2 Saran

Untuk penelitian selanjutnya, peneliti menyarankan supaya menggunakan teknik immobilisasi selain adsorpsi, seperti metode *cross-linking* atau *entrapping* karena memiliki ikatan yang lebih stabil. Penelitian sintesis biodiesel melalui rute non alkohol harus terus dilakukan pada masa yang akan datang karena melalui rute non alkohol, stabilitas biokatalis tetap tinggi selama berlangsungnya suatu reaksi.

Scale up..., Edilberd Christophel N., FT UI, 2012

DAFTAR REFERENSI

Aji Surendro, Risan., (2008). "*Reaksi Interesterifikasi Minyak Goreng bekas dengan Metil Asetat Menggunakan Biokatalis Porcine pancreatic lipase untuk Memproduksi Biodiesel*", Skripsi, Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik Universitas Indonesia, Depok.

A. R. Tembhurkar and Y. A. Mhaisalkar. (2006). *Study of Hydrodynamic Behavior of a Laboratory Scale Upflow Anaerobic Fixed Film Fixed Bed Reaktor*. journal of environ.science & engg. vol. 48, no. 2, p 75-80.

Chhetri, B.A., Watt, C. (2008). *Waste Cooking Oil as an Alternate Feedstock for Biodiesel Production.* Process Engineering, Dalhousie University, Halifax, Canada.

Coker Kayode, A., (2001). *"Modeling of Chemical Kinetics and Reaktor Design".* Gulf Publishing Company, Houston, Texas.

Du, W., Xu, Y., Liu, D., dan Zeng, J., (2004). *"Comparative Study on Lipase-Catalyzed Transformation of Soybean oil for Biodiesel Production with Different Acyl Acceptors"*. Journal of Molecular Catalyst B: Enzymatic *30*, 125-129.

Ekky Rizkiyadi, M., (2008). "*Reaksi Interesterifikasi Minyak Goreng bekas dengan Metil Asetat Menggunakan Biokatalis C. rugosa lipase untuk Memproduksi Biodiesel*", Skripsi, Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik Universitas Indonesia, Depok.

Elizabeth, Jenny., *Biodiesel Goreng bekas dan Pelumas Sawit*, http://www.kompas.com

Fatimah et al., (2009). *Continuous Biosynthesis of Biodiesel from Waste Cooking Oil in a Unggun isian Reaktor: Optimization Using Response Surface Methodology (RSM) and mass transfer studies.* Bioresource Technology, 710-716.

Fukuda, H., Kondo, A., and Noda, H., (2001). "Biodiesel Fuel Production by Transesterification of oils". *J. Biosci. Bioeng*. 92, 405-416.

Gerpen, J. Van., (2006). *Biodiesel Production and Fuel Quality*. Idaho: Biological and Agricultural Engineering, University of Idaho.

Gerpen, J. Van, et.al., (2005). *The Biodiesel Handbook*. Illinois: AOCS Press.

Hama, S., et al., (2007). *"Biodiesel Fuel Production in a Unggun isian Reaktor Using Lipase-Producing Rhizopus Oryzae Cells Immobilized within Biomass Support Particles"*. Biochem. Eng. J. 34, 273-278.

Hamilton, R.J., (1989). *Esterification and Interesterification*, in Proc. of Palm Oil Development Conference Chemistry Technology and Marketing, PORIM, Kuala Lumpur, Malaysia.

Heri Hermansyah**,** Arbianti, D.A. Prameshwari. (2009). *Non-Alcohol Route of Biodiesel Synthesis from Used Cooking Oil Using Immobilized Biocatalyst in Packed Bed Reaktor. Journal of Sustainable Energy & Environment* 2 1-5

Heri Hermansyah, Rita Arbianti, Tania Surya Utami, Achmad Wafa. (2009) *Sintesis Biodiesel dari Minyak Nabati Melalui Rute Non Alkohol Secara Kontinyu Menggunakan Candida Rugosa Lipase*, Prosiding Seminar Nasional Teknik Kimia Indonesia, Bandung, 18-19 Oktober 2009

Howell., *Biodiesel: An Alternative Energy*, http://www.tutor.com.

Leung, D.Y.C.; Guo, Y. (2006). *Transesterification of neat and used frying oil: optimization for biodiesel production.* Fuel processing Technology , *87*, 883-890.

Ma, Fangrui, Hanna, Millford A., (1998). *"Biodiesel production: a review". Bioresource Technology*, 70, 1-15.

Nasiri, Johan., *Biodiesel: Upaya Mengurangi Ketergantungan Minyak Bumi*, http://www.sentrapolimer.com.

Nauman B.E., (2002). *Chemical Reaktor Design, Optimization and Scale Up*. Rensselaer Polytechnic Institute Troy, New York.

Rahmad B., Alam. (2009). *Pembuatan Katalis H-Zeolit dari Zeolit Alam Lampung Untuk Reaksi Metanol menjadi Gasolin*. Undergraduate Thesis, Chemical Engineering, RSK 549.68 Ala p.

Ramachandra Murty, V., (2002). "*Hydrolysis of Oils by Using Immobilized Lipase Enzyme: A Review*", Biotechnol. Bioprocess Eng. 7:57-66.

Shimada, Y., Watanabe, Y., Samukawa, T., Sugihara, A., Noda, H., Fukuda, H., (1999). "*Conversion of Vegetabel Oil to Biodiesel Using Immobilized Candida Antartica Lipase*," JAOCS, 76 (7): 789-793.

Suhartono, *Bahaya Minyak Goreng bekas*, http://www.kompas.com.

Sunardi. (2006). *Penuntun Praktikum Kimia Analisa Instrumentasi*. Depok: Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Indonesia, hal. 56-60.

Scale up..., Edilberd Christophel N., FT UI, 2012

Supranto. (2002). *Pengaruh Suhu dan Perbandingan Reaksi pada Pembuatan Metil Ester Biodiesel dari Destilat Asam Lemak Minyak Sawit*. Yogyakarta: Pusat Studi Energi Universitas Gajah Mada.

Watanabe, Y., Shimada, Y., Sugihara, A., Noda, H., Fukuda, H., Tominga, Y., (2000). *"Continous Production of Biodiesel Fuel from vegetabel oil Using Immobilized Candida Antartica Lipase"*. *JAOCS 77(4)*, 335-360.

Xu, Y., Wu, W., Liu, D. (2005). "Study on Kinetics of Enzymatic Interesterification of Triglycerides for Biodisel Production with Methyl Acetate as the Acyl Acceptor". *Journal of Molecular Catalyst B: Enzymatic 32*, 241-245.

Scale up..., Edilberd Christophel N., FT UI, 2012

LAMPIRAN 1. PENURUNAN RUMUS TABEL 2.3

1.1 *Scale up* Diameter Reaktor

$$s = \frac{V_2}{V_1} = \frac{\frac{\pi}{4} D_2^2 L_2}{\frac{\pi}{4} D_1^2 L_1} \qquad (1)$$

Substitusi dengan persamaan *similaritas geometrik*,

$$\frac{L_2}{L_1} = \frac{D_2}{D_1} \qquad (2)$$

$$s = \frac{V_2}{V_1} = \frac{\frac{\pi}{4} D_2^2 L_2}{\frac{\pi}{4} D_1^2 L_1} = \left(\frac{D_2}{D_1}\right)^3$$

Sehingga didapatkan:

$$\frac{D_2}{D_1} = S^{1/3} \qquad (3)$$

1.2 *Scale up* Bilangan Reynold

Dengan menggunakan persamaan

$$Q = A.v$$

$$v = \frac{Q}{A} \qquad (4)$$

$$A = \frac{\pi}{4} D^2 \qquad (5)$$

Maka didapatkan *scale up* untuk Re adalah:

$$\frac{\mathrm{Re}_2}{\mathrm{Re}_1} = \frac{\dfrac{\rho v_2 D_2}{\mu}}{\dfrac{\rho v_1 D_1}{\mu}} = \frac{v_2 D_2}{v_1 D_1} = \frac{\dfrac{Q_2}{A_2}.D_2}{\dfrac{Q_1}{A_1}.D_2} = \frac{Q_2}{Q_1}.\frac{\dfrac{\pi}{4}D_1^2}{\dfrac{\pi}{4}D_2^2}.\frac{D_2}{D_1} = \frac{Q_2}{Q_1}\frac{D_1}{D_2} = S.S^{-1/3} = S^{2/3} \tag{6}$$

1.3 *Scale up* Koefisien Perpindahan Panas

Korelasi yang umum digunakan untuk koefisien perpindahan panas di dalam reaktor untuk aliran laminar dan nilai Gz< 75 adalah:

$$\frac{h.D}{\lambda} = 1.86\,Gz^{1/3}\left(\frac{\mu_{bulk}}{\mu_{wall}}\right)^{0.14} \tag{7}$$

$$\mathrm{Pr} = \frac{Cp\,\mu}{\lambda} \tag{8}$$

$$\mathrm{Re} = \frac{\rho v D}{\mu} \tag{9}$$

$$Gz = \frac{\mathrm{Re}\,.\mathrm{Pr}\,.D}{L} \tag{10}$$

Penurunan rumus *scale up factor* untuk h adalah:

$$\frac{\dfrac{h_2.D_2}{\lambda}}{\dfrac{h_1.D_1}{\lambda}} = \frac{1.86\,Gz_2^{1/3}\left(\dfrac{\mu_{bulk}}{\mu_{wall}}\right)^{0.14}}{1.86\,Gz_1^{1/3}\left(\dfrac{\mu_{bulk}}{\mu_{wall}}\right)^{0.14}}$$

$$\frac{\dfrac{h_2.D_2}{\lambda}}{\dfrac{h_1.D_1}{\lambda}} = \frac{1.86\left(\dfrac{\mathrm{Re}_2\,\mathrm{Pr}\,D_2}{L_2}\right)^{1/3}\left(\dfrac{\mu_{bulk}}{\mu_{wall}}\right)^{0.14}}{1.86\left(\dfrac{\mathrm{Re}_1\,\mathrm{Pr}\,D_1}{L_1}\right)^{1/3}\left(\dfrac{\mu_{bulk}}{\mu_{wall}}\right)^{0.14}}$$

$$\frac{h_2}{h_1} = \frac{1.86\,(\mathrm{Pr})^{1/3}\left(\dfrac{\mu_{bulk}}{\mu_{wall}}\right)^{0.14}.\lambda}{1.86\,(\mathrm{Pr})^{1/3}\left(\dfrac{\mu_{bulk}}{\mu_{wall}}\right)^{0.14}.\lambda}.\left(\frac{\mathrm{Re}_2}{\mathrm{Re}_1}\right)^{1/3}.\left(\frac{D_2}{D_1}\right)^{1/3}.\left(\frac{L_1}{L_2}\right)^{1/3}.\frac{D_1}{D_2}$$

$$\frac{h_2}{h_1} = \left(S^{2/3}\right)^{1/3}.\left(S^{1/3}\right)^{1/3}.\left(S^{-1/3}\right)^{1/3}.S^{-1/3}$$

$$\frac{h_2}{h_1} = S^{-1/9} \tag{11}$$

1.4 Scale up ΔP

Untuk aliran laminar, berlaku Hukum Poiseuille:

Sehingga,

A.5 *Scale up* A_{ext}

Untuk reaktor tubular, A_{ext} merupakan luas selimut reaktor, yaitu: $A_{ext} = \pi D L$

Sehingga perbandingannya menjadi:

LAMPIRAN 2. PERHITUNGAN *SCALE UP* REAKTOR

2.1 Data Reaktor Skala Laboratorium (Diah Ayu, 2008)

Variabel	Kuantitas
Diameter	1.1 cm
Panjang	15 cm
Laju alir substrat	1 ; 2 ; 4 ; 5 mL/jam
Residence time	5.5 ; 2.5 ; 1.5 ; 1 jam
Diameter partikel penyangga	0.8 mm (20-mesh)
Temperatur operasi	37 ^{o}C
Rasio mol substrat (minyak goreng bekas : metil asetat	1 : 12
Massa lipase	0.4 gram

2.2 Menghitung *Scale up* Rasio

Kita akan melakukan *scale up* reaktor skala laboratorium (1) menjadi skala *pilot* (2) dengan kapasitas produksi 5000 mL/hari. Dapat dihitung *scale up ratio*, yaitu:

2.3 Menghitung Laju Alir Substrat

Laju alir substrat untuk reaktor skala *pilot* (Q_2) adalah:

$$Q_2 = S \times Q_1$$

$$Q_2 = S \times 21 \text{ L/h} = 140 \text{ L/h}$$

Q_1(mL/jam)	Q_2 (mL/jam)
1	153.85
2	307.69
4	615.38
5	769.23

2.4 Menghitung Diameter dan Panjang Reaktor

Menghitung diameter dan panjang efektif reaktor skala pilot (L_2 dan D_2) dengan prinsip similaritas geometrik (Nauman, 2002):

—

—

Persamaan untuk menghitung volume reaktor,

Dengan mempertahankan volume reaktor reaktor sebesar 1813 mL, maka didapatkan perbandingan diameter dengan panjang reaktor sebagai berikut:

Tabel 5.18 Perbandingan diameter dan panjang reaktor teoritis

Diameter reaktor (cm)	Panjang reaktor (cm)
2	282
3	188
4	144
5	112.8
6	94

Diameter dan panjang reaktor yang dipilih untuk rancang bangun reaktor skala *pilot* adalah 4 cm dan 144 cm. Hal ini karena dimensi tersebut dianggap merupakan ukuran proporsional dan optimal pada situasi kontak substrat dengan katalis dibandingkan varian yang lain.

2.5 Menghitung Diameter Partikel Penyangga

Berdasarkan buku Nauman, 2003, dinyatakan bahwa untuk similaritas geometrik berlaku $Re_2/Re_1 = S^{2/3}$

ρ = densitas
d_{p1} = diameter partikel penyangga reaktor 1 (skala *lab*) = 0.8mm
d_{p2} = diameter patikel penyangga reaktor 2 (skala *pilot*)
v = kecepatan *superficial* fluida (substrat) = Q/A
Q = laju alir volumetrik substrat
A = luas spesifik (=1/4 πD^2)
D = diameter reaktor
μ = viskositas

Dengan menggunakan persamaan

$$Q = A.v$$

$$v = \frac{Q}{A}$$

$$A = \frac{\pi}{4} D^2$$

Maka didapatkan *scale up* untuk Re adalah (asumsi sifat fisik fluida kedua reaktor adalah sama):

$$\frac{Re_2}{Re_1} = \frac{\frac{\rho v_2 D_2}{\mu}}{\frac{\rho v_1 D_1}{\mu}} = \frac{v_2 D_2}{v_1 D_1} = \frac{\frac{Q_2}{A_2}.D_2}{\frac{Q_1}{A_1}.D_2} = \frac{Q_2}{Q_1}.\frac{\frac{\pi}{4} D_1^2}{\frac{\pi}{4} D_2^2}.\frac{D_2}{D_1} = \frac{Q_2}{Q_1}\frac{D_1}{D_2} = S.S^{-1/3} = S^{2/3}$$

Scale up..., Edilberd Christophel N., FT UI, 2012

Dengan penyesuaian ukuran mesh yang ada, yaitu 5-mesh (setara 4 mm), maka diameter partikel penyangga yang akan digunakan adalah 4 mm.

Scale up..., Edilberd Christophel N., FT UI, 2012

LAMPIRAN 3. Data Hasil uji Spektrofotometer pada Percobaan Enzim *Loading*

Lampiran 3.1 Data absorbansi dan konsentrasi percobaan enzim *loading* I

Jam ke-	Absorbansi	Konsentrasi
0	1,31	0,0077
0	1,151	0,0087
0	0,151	0,0087
4	0,053	0,0009
4	0,053	0,0013
4	0,059	0,0013

Lampiran 3.2 Data absorbansi dan konsentrasi percobaan enzim *loading* II

Jam ke-	Absorbansi	Konsentrasi
0	0,162	0,0096
0	0,155	0,0090
0	0,154	0,0089
4	0,061	0,0015
4	0,062	0,0015
4	0,069	0,0021

Scale up..., Edilberd Christophel N., FT UI, 2012

LAMPIRAN 4. Data Uji Stabilitas Biokatalis

Lampiran 4.1 Data konsentrasi biodiesel dengan dengan menggunakan minyak goreng bekas pada uji stabilitas I

t (jam)	Tri oleat		Di oleat		Mono oleat		Metil Oleat		mol balance
	luas area	Konsentrasi (mol/L)	luas area	Konsentrasi (mol/L)	luas area	Konsentrasi (mol/L)	luas area	Konsentrasi (mol/L)	
0	2465074	0.0854	163079	0.0127	16210	0.0002	0	0.0000	1.000
6	2229371	0.0772	0	0.0000	0	0.0000	75619	0.0612	1.039
10	870751	0.0302		0.0000		0.0000	68621	0.0555	0.518
20	780953	0.0271		0.0000		0.0000	66869	0.0541	0.480
30	732578	0.0254	322185	0.0252		0.0000		0.0000	0.449

Lampiran 4.2 Data konversi biodiesel menggunakan minyak goreng bekas pada uji stabilitas I

%konversi	uji stabilitas				
	t=0 jam	t=4 jam	t=10 jam	t=20 jam	t=30 jam
Tri oleat	0	9.5617	64.6765	68.3193	70.2817
Di oleat	0	0.000	0.000	0.000	0.000
Mono oleat	0	0.000	0.000	0.000	0.000
Metil oleat	0	71.659	65.028	63.367	0.000

Lampiran 4.3 Data konsentrasi biodiesel dengan dengan menggunakan minyak goreng bekas pada uji stabilitas II

t (jam)	trioleat		dioleat		mono oleat		metil oleat		mol balance
	luas area	Konsentrasi (mol/L)	luas area	Konsentrasi (mol/L)	luas area	Konsentrasi (mol/L)	luas area	Konsentrasi (mol/L)	
0	2465074	0.085	163079	0.013	16210	0.0002			1
4	1219997	0.042	626396	0.049			61737	0.050	0.974
10	887793	0.031	734479	0.057	210219	0.0023	75082	0.061	0.958
20	918977	0.032	720195	0.056			76751	0.062	0.958
30	903317	0.031	721522	0.056			75586	0.061	0.950

Lampiran 4.4 Data konversi biodiesel menggunakan minyak goreng bekas pada uji stabilitas I

%konversi	uji stabilitas				
	t=0 jam	t=4 jam	t=10 jam	t=20 jam	t=30 jam
Tri oleat	0	50.509	63.985	62.720	63.355
Dio leat	0	9.946	38.202	44.793	43.922
Mono loleat	0	0.206	0	2.666	0
Metil oleat	0	58.504	71.150	72.732	71.628

LAMPIRAN 5. Data Primer Hasil Uji Analisa HPLC

Notasi	Keterangan
A0	Data standar HPLC
A1	Datastandar metil oleat
A4	Data sampel hasil sintesis biodiesel dari minyak goreng bekas melalui rute non alkohol menggunakan enzim terimmobilisasi, t = 4 jam , stabilitas I
A10	Data sampel hasil sintesis biodiesel dari minyak goreng bekas melalui rute non alkohol menggunakan biokatalis terimmobilisasi, t = 10 jam, stabilitas I
A20	Data sampel hasil sintesis biodiesel dari minyak goreng bekas melalui rute non alkohol menggunakan biokatalis terimmobilisasi, t = 20 jam, stabilitas I
A30	Data sampel hasil sintesis biodiesel dari minyak goreng bekas melalui rute non alkohol menggunakan biokatalis terimmobilisasi, t = 30 jam, stabilitas I
A50	Data sampel hasil sintesis biodiesel dari minyak goreng bekas melalui rute non alkohol menggunakan biokatalis terimmobilisasi, t = 50 jam, stabilitas I
B4	Data sampel hasil sintesis biodiesel dari minyak goreng bekas melalui rute non alkohol menggunakan enzim terimmobilisasi, t = 4 jam, stabilitas II
B10	Data sampel hasil sintesis biodiesel dari minyak goreng bekas melalui rute non alkohol menggunakan enzim terimmobilisasi, t = 10 jam, stabilitas II
B20	Data sampel hasil sintesis biodiesel dari minyak goreng bekas melalui rute non alkohol menggunakan enzim terimmobilisasi, t = 20 jam, stabilitas II
B30	Data sampel hasil sintesis biodiesel dari minyak goreng bekas melalui rute non alkohol menggunakan enzim terimmobilisasi, t = 30 jam, stabilitas II

Scale up..., Edilberd Christophel N., FT UI, 2012