



## ARTIKEL PENELITIAN

# Sintesis Katalis Asam Heterogen Berbasis Polivinil Alkohol (PVA) dan Pemanfaatannya dalam Produksi Metil Ester Asam Lemak

Ryan Hartono<sup>1</sup>, Nicholas Reinaldo<sup>1</sup>, Henky Muljana<sup>1,\*</sup>, Asaf Kleopas Sugih<sup>1</sup>, Usman Oemar<sup>2</sup>, Jessica Atin<sup>2</sup>, Gadmon Ahimsa<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Universitas Katolik Parahyangan Jl. Ciumbuleuit No. 94, Bandung, 40141, Indonesia

<sup>2</sup>PT. Ecogreen Oleochemicals, Jl. Raya Pelabuhan Kabil Kav. 1, Batam, Indonesia

Disubmit 16 Mei 2023; direvisi 11 Agustus 2023; diterima 12 Agustus 2023



**OBJECTIVES** Sulfonated polyvinyl alcohol is a potential heterogeneous acid catalyst for fatty acid methyl esters (FAME) production. The catalyst (PVA/SSA) was synthesized via an esterification reaction between polyvinyl alcohol (PVA) and sulfosuccinic acid (SSA). This research aimed to study the effect of several process variables, such as the molecular weight (MW) of PVA, washing step with methanol, annealing conditions (time, temperature, and annealing pressure), and drying temperature on the performance of the PVA/SSA catalyst in free fatty acid (FFA) esterification. **METHODS** The sulfonated PVA catalyst was successfully synthesized, as indicated by the presence of the sulfonate group ( $\text{SO}_3$ ) at an absorption band of  $1088\text{ cm}^{-1}$  and the carbonyl group ( $\text{C}=\text{O}$ ) at an absorption band of  $1728\text{ cm}^{-1}$  in the FT-IR spectra. **RESULTS** The resulting PVA/SSA catalyst shows a good performance, where maximum conversion of the fatty acid esterification reaction can reach 81.9%. In addition, the catalyst can be used for at least four repetitions with a decrease in FAME conversion from the first to the second stage of 28.2% and has relatively stable performance in the second and subsequent reactions (conversion range 49, 1% - 58.8%). **CONCLUSIONS** The resulting catalyst also has good thermal stability with a first-stage degradation range of  $200\text{ }^\circ\text{C}$  to  $290\text{ }^\circ\text{C}$ , allowing it to be applied in a temperature range suitable to the FAME manufacturing industries requirement.

**KEYWORDS** Esterification; FAME; heterogenous acid catalyst;

sulfonated polyvinyl alcohol

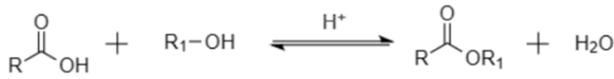
**TUJUAN** Katalis polivinil alkohol tersulfonasi (PVA/SSA) merupakan katalis asam heterogen yang memiliki potensi yang baik untuk digunakan sebagai katalis pada sintesis metil ester asam lemak (FAME). Katalis ini disintesis melalui reaksi esterifikasi antara polivinil alkohol (PVA) dan asam sulfosuksinat (SSA). Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mempelajari pengaruh beberapa variabel proses seperti berat molekul (BM) PVA, tahap pencucian menggunakan metanol, kondisi *annealing* (waktu, temperatur, dan tekanan *annealing*) dan temperatur pengeringan terhadap kinerja katalis PVA/SSA dalam reaksi pembuatan FAME. **METODE** Katalis PVA tersulfonasi telah berhasil disintesis seperti yang ditunjukkan dengan keberadaan gugus sulfonat ( $\text{SO}_3$ ) pada puncak serapan gelombang  $1088\text{ cm}^{-1}$  dan gugus karbonil ( $\text{C}=\text{O}$ ) pada puncak serapan gelombang  $1728\text{ cm}^{-1}$  pada hasil analisa FT-IR. **HASIL** Katalis PVA/SSA yang dihasilkan memiliki kinerja yang baik dimana konversi reaksi esterifikasi asam lemak maksimum dapat mencapai 81,9%. Selain itu, pada pengulangan reaksi, katalis yang dihasilkan sudah dapat digunakan untuk minimal empat kali reaksi esterifikasi dengan penurunan konversi FAME dari tahap pertama ke tahap kedua sebesar 28,2% dan memiliki kinerja yang relatif stabil pada reaksi kedua dan selanjutnya (rentang konversi 49,1% - 58,8%). **KESIMPULAN** Katalis yang dihasilkan juga memiliki kestabilan termal yang baik dengan rentang degradasi tahap pertama pada temperatur  $200\text{ }^\circ\text{C}$  sampai  $290\text{ }^\circ\text{C}$  sehingga memungkinkan untuk dapat diaplikasikan pada rentang temperatur yang sesuai dengan keperluan industri pembuatan FAME.

**KATA KUNCI** Esterifikasi; FAME; katalis asam heterogen; PVA tersulfonasi

## 1. PENDAHULUAN

FAME atau metil ester asam lemak, dihasilkan dari reaksi esterifikasi asam lemak bebas (FFA) dengan metanol dan merupakan salah satu *oleochemicals* yang dapat digunakan baik secara langsung atau sebagai bahan baku produk turunan asam lemak lainnya. FAME secara langsung digunakan seba-

\*Korespondensi: [henky@unpar.ac.id](mailto:henky@unpar.ac.id)



GAMBAR 1. Reaksi esterifikasi pembentukan ester asam lemak.

gai bahan bakar pengganti petroleum diesel dengan keunggulan merupakan bahan bakar terbarukan, lebih mudah terdegradasi, emisi CO<sub>2</sub> lebih rendah dan memiliki *flash point* yang tinggi (Changmai dkk. 2020; Mishra dan Goswami 2018). Aplikasi lain dari FAME adalah sebagai bahan baku pembuatan *fatty alcohol*. Untuk mensintesis *fatty alcohol*, FAME dihidrogenasi menggunakan katalis *cooper chromite* pada temperatur 300 °C dan tekanan 25-30 MPa (Kemar dkk. 2017). Produk *fatty alcohol* merupakan bahan baku di dalam pembuatan surfaktan (deterjen dan cairan pembersih), serta bahan campuran di dalam kosmetik (Rabiu dkk. 2018).

Dalam reaksi esterifikasi pembuatan FAME yang melibatkan asam lemak bebas dan metanol umumnya digunakan katalis asam untuk mempercepat reaksi dan meningkatkan konversi produk (Almeida dkk. 2018). Katalis asam ini berperan sebagai pendonor proton bagi asam karboksilat sehingga gugus karbonil pada asam karboksilat menjadi lebih reaktif dan mudah mengalami substitusi nukleofilik oleh metanol seperti terlihat pada Gambar 1 (Khan dkk. 2021), dimana R adalah rantai karbon panjang asam lemak dan R<sub>1</sub> adalah gugus metil. Katalis asam yang digunakan dalam sintesis FAME dapat berupa katalis asam homogen misalnya golongan asam kuat seperti asam klorida, asam fosfat dan asam sulfat (Almeida dkk. 2018). Akan tetapi, katalis asam homogen memiliki keterbatasan khususnya dalam proses pemisahan dengan produk FAME yang dihasilkan (*catalyst recovery*), sehingga menimbulkan permasalahan lebih lanjut antara lain menyebabkan korosi pada peralatan proses dan menurunkan kemurnian dari produk FAME yang dihasilkan (Mandari dan Devarai 2022).

Selain menggunakan katalis asam homogen, katalis asam heterogen dapat digunakan dalam reaksi esterifikasi FFA dengan metanol sebagai alternatif untuk mengatasi permasalahan yang muncul akibat penggunaan katalis asam homogen (Irawan dkk. 2022). Katalis asam heterogen pada umumnya disintesa dengan menambahkan gugus fungsi yang bersifat asam pada *support* padat baik secara fisik

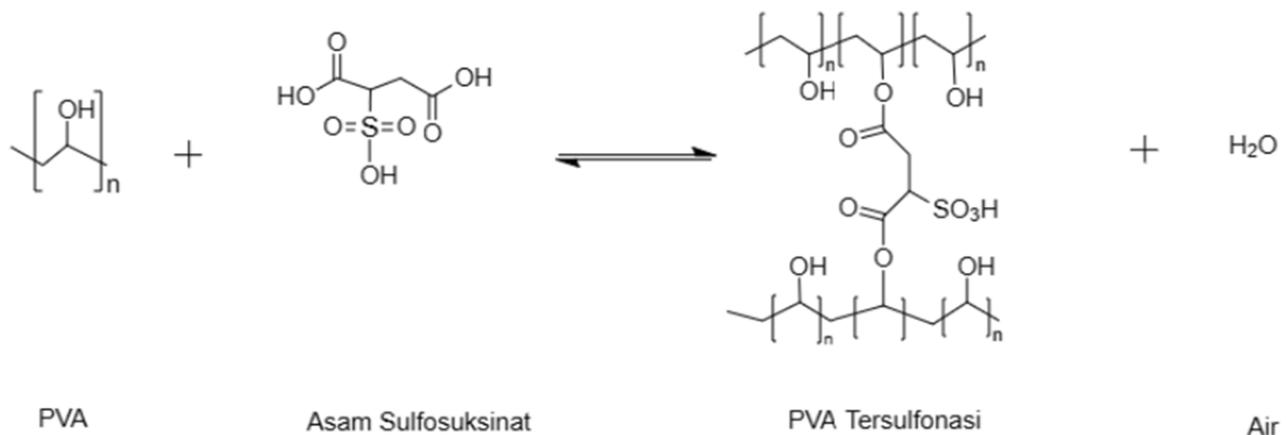
TABEL 1. Komposisi asam lemak bebas Ecoric-24.

Komponen	Komposisi (%-mol)
Asam lemak C10	0,6
Asam lemak C12	76,6
Asam lemak C14	22
Asam lemak C16	0,65
Asam lemak C18	0,15

ataupun secara kimiawi sehingga terbentuk pusat asam aktif yang mampu mengkatalisis reaksi esterifikasi (Mendaros dkk. 2020). Beragam support padat dapat digunakan antara lain montmorillonite clay (Devaraj Naik dan Udayakumar 2019), carbon-based support (Cao dkk. 2021), zeolite (Mostafa Marzouk dkk. 2021), dan polimer (Kansedo dkk. 2019). Salah satu polimer yang sering digunakan sebagai support adalah polistiren tersulfonasi dengan ikatan silang (*cross-linking*) menggunakan *divinyl benzene*. Proses sintesa polistiren dengan ikatan silang *divinyl benzene* yang banyak digunakan meliputi *membrane technique*, *template imprinting*, *activated swelling*, *seeded emulsion polymerization*, dan *precipitation polymerization* dengan penambahan gugus asam sulfonat pada rantai polistiren (Cong dkk. 2020). Katalis polistiren tersulfonasi dengan ikatan silang *divinyl benzene* sudah banyak digunakan di berbagai industri antara lain memiliki nama dagang Amberlyst dan Dowex (Cabral dkk. 2020; Caetano dkk. 2009).

Pada penelitian ini akan dikembangkan katalis asam heterogen berbasis polimer jenis lain yaitu polivinil alkohol (PVA) tersulfonasi. Katalis ini disintesis melalui reaksi esterifikasi antara PVA dan SSA sesuai dengan mekanisme reaksi yang disajikan pada Gambar 2. Pada Gambar 2, dapat dilihat juga reaksi esterifikasi merupakan reaksi kesetimbangan yang menghasilkan produk samping berupa air.

PVA tersulfonasi dilaporkan memiliki aktivitas katalitik yang lebih tinggi dibandingkan katalis asam komersial berbasis polistiren tersulfonasi dengan ikatan silang *divinyl benzene* yakni Dowex® 50W X8 ketika digunakan pada reaksi esterifikasi asam palmitat dan metanol pada temperatur 60 °C (Caetano dkk. 2009). PVA tersulfonasi (PVA/SSA) sebagai membran penukar proton diteliti oleh Gomaa et al dan ha-



GAMBAR 2. Reaksi antara PVA dan SSA menghasilkan PVA tersulfonasi.

TABEL 2. Rincian kondisi percobaan dan hasil pengukuran kapasitas asam.

Kode	Berat Molekul PVA	Temperatur Pengeringan (°C)	Temperatur Annealing (°C)	Waktu Annealing (jam)	Tekanan Annealing	Pencucian	Massa Sebelum Reaksi (g)	Massa Setelah Reaksi (g)	Kapasitas Asam Sebelum Reaksi (mmol/g)	Kapasitas Asam Setelah Reaksi (mmol/g)
Katalis 1	31.000-50.000	70	120	3	11,325 kPa	Tidak	0,2	0,05*	7,5	1,6*
Katalis 2	146.000-186.000	70	120	3	11,325 kPa	Tidak	0,2	0,05**	6,6	6,4**
Katalis 3	205.000	70	120	3	11,325 kPa	Tidak	0,2	0,06	9,3	5,2
Katalis 4	205.000	70	120	3	11,325 kPa	Ya	0,2	0,18	3,2	2,6
Katalis 5	205.000	70	120	3	Tekanan ruang	Ya	0,2	0,19	3,4	3,3
Katalis 6	205.000	70	120	1	Tekanan ruang	Ya	0,2	0,18	4,2	3,4
Katalis 7	205.000	70	110	1	Tekanan ruang	Ya	0,2	0,19	4,2	3,4
Katalis 8	205.000	40	110	1	Tekanan ruang	Ya	0,2	0,19	5,4	3,6

\* Setelah 1 kali reaksi esterifikasi

\*\* Setelah 2 kali reaksi esterifikasi.

silnya kapasitas asam dari PVA tersulfonasi ini cukup tinggi mencapai 2,064 mmol/g (Gomaa dkk. 2018). Dengan kemampuan menukar proton dari PVA tersulfonasi yang cukup tinggi, PVA/SSA bisa menjadi alternatif katalis asam heterogen untuk reaksi esterifikasi FFA dengan metanol untuk memproduksi metil ester asam lemak atau FAME. Walaupun memiliki potensi yang baik untuk digunakan dalam sintesa FAME, akan tetapi belum banyak studi terkait pengaruh variabel-variabel proses utama seperti berat molekul PVA, ada tidaknya prosedur pencucian dengan metanol, waktu annealing, temperatur annealing, tekanan annealing dan temperatur pengeringan terhadap kinerja katalis dan kemampuan katalis tersebut ketika digunakan berulang. Caetano dan rekan-nya (Caetano dkk. 2009) telah melaporkan bahwa katalis PVA tersulfonasi yang dihasilkan dalam penelitiannya dapat digunakan sampai tujuh kali reaksi (Caetano dkk. 2009), akan tetapi tidak disebutkan atau dijelaskan kinerja katalis tersebut dalam setiap tahapnya (konversi tiap tahap) dan pengaruh dari variabel-variabel proses utama terhadap kinerja katalis. Oleh karena itu, penelitian ini akan memiliki fokus untuk mempelajari pengaruh dari variabel proses pada sintesa PVA/SSA, karakteristik produk katalis dan kinerja katalis tersebut secara keseluruhan. Informasi terkait pengaruh variabel proses dan karakteristik produk yang dihasilkan menjadi penting apabila produk ini akan diproduksi dalam skala yang lebih besar di masa mendatang.

## 2. METODOLOGI PENELITIAN

### 2.1 Bahan

Bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah polivinil alkohol atau PVA (99% *hydrolised*) dengan berat molekul 31.000-50.000, berat molekul 146.000-186.000 dan berat molekul 205.000 (Merck, Jerman), asam sulfosuksinat (SSA, 70%-berat, Sigma-Aldrich, Jerman) asam lemak bebas atau FFA (Ecoric-24, produk asam lemak dari PT Ecogreen Oleochemicals), metanol teknis (96%) (PT. Brataco, Indonesia), metanol PA (99,9% Merck, Jerman) dan air *reverse osmosis*

(air RO). Komposisi asam lemak bebas Ecoric-24 yang digunakan di dalam penelitian ini dapat dilihat pada Tabel 1.

### 2.2 Metode penelitian

#### 2.2.1 Pembuatan katalis PVA/SSA

PVA dilarutkan dalam air RO dengan perbandingan massa 1:10 (berat/berat) pada temperatur 90 °C. Kemudian ke dalam larutan PVA tersebut ditambahkan SSA dengan perbandingan massa SSA dan PVA adalah 2:1 (berat/berat). Campuran PVA dan SSA tersebut diaduk selama 15 jam pada temperatur 40 °C. Setelah itu campuran PVA/SSA dituang ke dalam cawan petri untuk kemudian dikeringkan menggunakan oven vakum pada tekanan 11,325 kPa sesuai variasi temperatur pengeringan yang telah ditetapkan (Tabel 2). Sintesis dilanjutkan dengan tahap *annealing* yakni pemanasan menggunakan oven pada temperatur, waktu dan tekanan yang divariasikan (Tabel 2). *Annealing* ini dilakukan sehingga proses pembentukan ikatan silang antara PVA dan SSA dapat terjadi dan jumlahnya semakin bertambah (Rhim dkk. 2004). Untuk menghilangkan sisa SSA yang tidak bereaksi, produk dicuci dengan menggunakan metanol sebanyak 100 mL sambil diaduk menggunakan *magnetic stirrer* dengan kecepatan 320 rpm. Kemudian metanol dan padatan katalis dipisahkan dengan penyaringan, dan dilanjutkan dengan pengukuran pH larutan metanol setelah pencucian. Prosedur pencucian diulangi beberapa kali sampai pH larutan metanol setelah pencucian tidak berubah dan sama dengan pH metanol awal (sebelum pencucian). Setelah tahap pencucian, kemudian katalis dikeringkan kembali di dalam oven vakum pada tekanan 11,325 kPa dan temperatur sesuai dengan variasi pengeringan.

#### 2.2.2 Pengujian kapasitas asam katalis

Kapasitas asam dari katalis PVA/SSA diukur menggunakan metode titrasi volumetri asam-basa menggunakan indikator phenolphthalein (Caetano dkk. 2009). Katalis PVA/SSA direndam dalam 20 ml larutan NaOH 0,2 M selama 24 jam. Larutan

TABEL 3. Pengaruh berat molekul PVA terhadap konversi esterifikasi.

Konversi	Berat Molekul 31.000- 50.000 (katalis 1)	Berat Molekul 146.000- 186.000 (katalis 2)	Berat Molekul 205.000 (katalis 3)
Reaksi ke-1	86,4 %	89,2 %	87,8 %
Reaksi ke-2	-	36,5 %	32,5 %
Reaksi ke-3	-	-	16,3 %
Reaksi ke-4	-	-	15,2 %

kemudian dititrasi menggunakan larutan HCl 0,05 M sampai titik akhir titrasi dicapai. Kapasitas asam per gram katalis dihitung menggunakan persamaan 1.

$$\text{Kapasitas asam (mmol NaOH/g)} = \frac{C_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}} - C_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}}}{W_{\text{katalis}}} \quad (1)$$

Dimana  $C_{\text{NaOH}}$  adalah konsentrasi NaOH,  $V_{\text{NaOH}}$  (ml) adalah volume NaOH yang digunakan untuk merendam katalis,  $C_{\text{HCl}}$  adalah konsentrasi dari HCl yang digunakan untuk titrasi,  $V_{\text{HCl}}$  (ml) adalah volume HCl yang digunakan untuk mentitrasi NaOH berlebih dan  $W_{\text{katalis}}$  (g) adalah berat katalis yang diuji

### 2.2.3 Pengujian performa katalis dalam esterifikasi asam lemak bebas dengan metanol

Sebanyak 1.65 g campuran asam lemak bebas (Ecoric-24), 0,2 g katalis PVA/SSA dan 30 mL metanol PA dimasukkan ke dalam reaktor *batch* berpengaduk. Reaksi esterifikasi antara asam lemak bebas dan metanol dilakukan pada temperatur 60 °C selama 4 jam. Konversi asam lemak bebas dari reaksi esterifikasi ditentukan menggunakan metode titrasi dengan menghitung nilai derajat keasaman (*acid value*) campuran menurut persamaan 2. Konversi asam lemak bebas dari reaksi esterifikasi kemudian dihitung menurut persamaan 3 (Fu dkk. 2015).

$$\text{Derajat Keasaman} = \frac{V_{\text{KOH}} \times 56.1 \times C_{\text{KOH}}}{m_{\text{sample}}} \quad (2)$$

dengan  $V_{\text{KOH}}$  (ml) adalah volume KOH yang digunakan selama titrasi, 56.1 adalah berat molekul KOH,  $C_{\text{KOH}}$  adalah konsentrasi KOH yang digunakan dan  $m_{\text{sample}}$  adalah massa sample yang dititrasi

$$\text{Konversi} = \frac{AV_1 - AV_2}{AV_1} \times 100\% \quad (3)$$

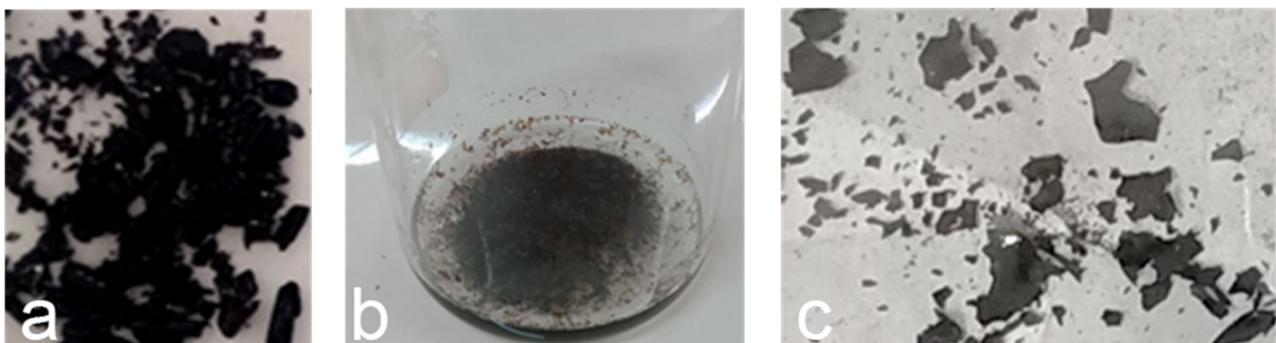
dengan  $AV_1$  adalah derajat keasaman campuran FFA dan methanol sebelum dilakukan reaksi dan  $AV_2$  adalah derajat keasaman dari produk reaksi esterifikasi. Reaksi esterifikasi ini akan dilakukan selama empat kali tanpa ada *treatment* khusus untuk katalis sebelum katalis digunakan kembali untuk reaksi selanjutnya.

### 2.3 Instrumentasi dan analisis data

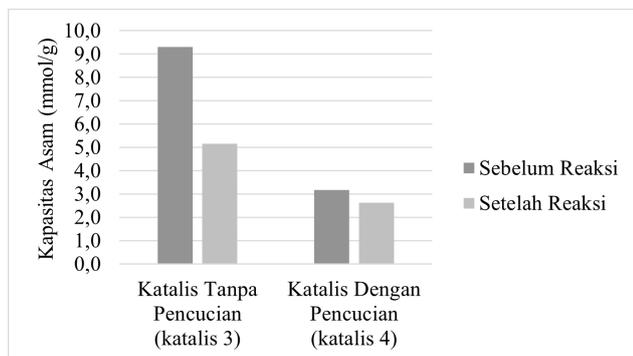
Pengujian katalis PVA/SSA dilakukan menggunakan beberapa instrumen yaitu *Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy*, *Thermogravimetric Analysis (TGA)*, *X-Ray Diffraction (XRD)* dan *Scanning Electron Microscopy (SEM)*. Struktur kimia dari PVA murni dan membran PVA/SSA diidentifikasi menggunakan spektrum FTIR. Gugus fungsi yang terdapat pada PVA murni dan PVA/SSA diukur menggunakan FTIR Prestige 21, Shimadzu Japan dengan metode KBr. Instrumen dioperasikan untuk mengukur absorbansi dari panjang gelombang 4000 sampai 400  $\text{cm}^{-1}$  dengan jumlah scan 50 kali. Thermogravimetric analyser (TGA) dilakukan untuk mengkarakterisasi sifat termal dari PVA murni dan PVA/SSA pada temperatur berbeda dari temperatur ruang sampai 700 °C pada laju pemanasan 10 °C  $\text{min}^{-1}$  dengan dialiri gas nitrogen. XRD digunakan untuk melihat kristalinitas dari katalis PVA/SSA menggunakan instrumen Rigaku MiniFlex 300/600 yang dioperasikan dari 3 ° sampai 90 ° dengan kecepatan scan 5 °/min dan *step width* 0,02 °. SEM digunakan untuk mempelajari struktur morfologi dan karakteristik permukaan dari PVA murni dan katalis PVA/SSA.

### 3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada penelitian sintesa katalis PVA tersulfonasi ini, selain melihat potensi penggunaan katalis asam heterogen pada reaksi esterifikasi asam lemak bebas menjadi metil ester asam lemak (FAME), juga akan dipelajari lebih lanjut mengenai pengaruh dari beberapa variabel proses yang penting dan dapat memberikan dampak terhadap proses sintesa katalis dan kinerja katalis yang dihasilkan dalam reaksi esterifikasi. Variabel-variabel proses tersebut adalah berat molekul PVA, variasi pencucian metanol, kondisi tahap *annealing* (temperatur, waktu dan tekanan) dan temperatur pengeringan. Detail informasi mengenai variasi dari variabel tersebut di da-



GAMBAR 3. Bentuk katalis yang dihasilkan (a) sebelum digunakan (b) katalis 2 setelah dua kali reaksi esterifikasi dan (c) katalis 3 setelah empat kali reaksi esterifikasi.

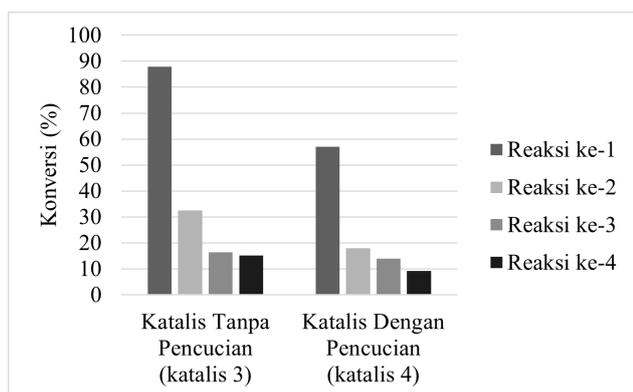


GAMBAR 4. Pengaruh pencucian terhadap kapasitas asam katalis.

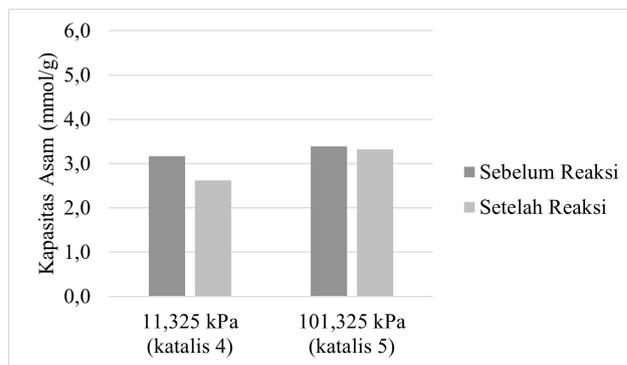
lam percobaan dan kapasitas asam yang dihasilkan dapat dilihat di Tabel 2. Padatan katalis yang dihasilkan dari prosedur 2.2.1 diatas merupakan katalis yang berbentuk film tipis dan memiliki warna hitam yang kemudian digerus menggunakan mortar sehingga ukuran katalis menjadi lebih kecil (Gambar 3a).

### 3.1 Pengaruh berat molekul PVA terhadap kapasitas asam dan konversi reaksi esterifikasi katalis

Berdasarkan Tabel 3 katalis 1, katalis 2 dan katalis 3 memberikan konversi esterifikasi pertama yang cukup tinggi dan dapat mencapai rentang 86,4% - 89,2%. Jumlah reaksi esterifikasi asam lemak berulang yang bisa dilakukan juga berbeda berdasarkan berat molekul PVA yang digunakan. Katalis 1 menggunakan PVA dengan berat molekul 31.000-50.000 hanya dapat digunakan untuk satu kali reaksi esterifikasi. Katalis 2 menggunakan PVA dengan berat molekul 146.000-186.000 dapat digunakan sebanyak dua kali reaksi esterifikasi. Keterbatasan penggunaan secara berulang dari kedua katalis tersebut (katalis 1 dan katalis 2) adalah akibat penurunan konversi dan hancurnya katalis menjadi bubuk halus (lihat Gambar 3b). Hal ini menyebabkan, baik katalis 1 maupun katalis 2 tidak bisa digunakan kembali untuk reaksi berikutnya. Kecenderungan hasil yang berbeda diperoleh untuk katalis 3, dimana katalis 3 disintesis menggunakan PVA dengan berat molekul yang lebih tinggi dibandingkan katalis 1 dan katalis 2 yakni 205.000. Katalis 3 dapat digunakan dalam reaksi esterifikasi asam lemak secara berulang sampai empat kali dengan bentuk yang relatif tetap (tidak hancur, lihat Gambar 3c). Dari variasi berat molekul PVA ini, dapat dilihat bahwa semakin besar berat molekul polimer PVA yang digunakan, maka kekuatan mekanik dari katalis pun semakin besar (ti-



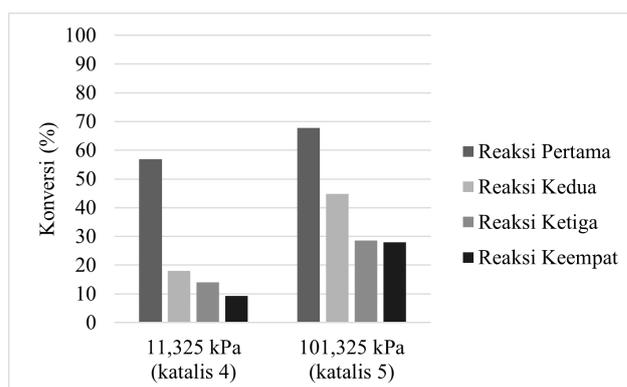
GAMBAR 5. Pengaruh pencucian terhadap konversi esterifikasi asam lemak.



GAMBAR 6. Kapasitas asam katalis pada tekanan annealing yang berbeda.

dak hancur) sehingga katalis yang dihasilkan pada berat molekul PVA tertinggi (berat molekul = 205.000) dalam percobaan ini telah dapat digunakan secara berulang sampai empat kali (Balani dkk. 2015). Meskipun dapat dilakukan reaksi esterifikasi berulang, konversi reaksi esterifikasi kedua untuk katalis 2 dan katalis 3 berkurang sangat signifikan, begitu pula dengan konversi reaksi esterifikasi ketiga dan keempat pada katalis 3. Besar kemungkinan telah terjadi *leaching* dari pusat aktif katalis (lepasnya gugus sulfonat) ketika digunakan untuk melakukan reaksi esterifikasi berulang sehingga kapasitas asam katalis menjadi berkurang dibandingkan ketika katalis pertama kali digunakan dalam reaksi esterifikasi asam lemak.

Bila dilihat pada Tabel 2, kapasitas asam dari katalis yang dihasilkan khususnya katalis 1, katalis 2 dan katalis 3 dapat mencapai rentang antara 6,6 mmol/g sampai 9,3 mmol/g. Setelah digunakan dalam reaksi esterifikasi ternyata kapasitas asam katalis yang tinggi ini mengalami penurunan yang cukup besar. Pengurangan kapasitas asam secara signifikan pada katalis 1, katalis 2, dan katalis 3 ini diduga karena adanya sisa SSA yang tidak bereaksi dan kemudian lepas (*leaching*) dari permukaan katalis dan bercampur dengan produk esterifikasi. Oleh karena itu, dalam percobaan sintesa katalis berikutnya, kami menambahkan prosedur pencucian untuk menghilangkan sisa asam SSA yang tidak bereaksi dengan PVA dan secara fisik menempel pada permukaan katalis. Hasil percobaan dari penambahan prosedur pencucian dapat dilihat pada sub bab 3.2 berikut ini.



GAMBAR 7. Pengaruh tekanan annealing katalis terhadap konversi esterifikasi asam lemak.

### 3.2 Pengaruh pencucian menggunakan metanol terhadap kapasitas asam dan konversi reaksi esterifikasi katalis

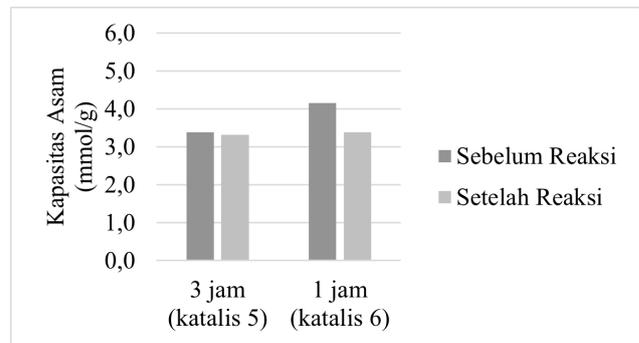
Pengaruh penambahan prosedur pencucian dengan metanol pada tahap sintesis katalis PVA/SSA terhadap kapasitas asam katalis dapat dilihat pada Gambar 4. Berdasarkan pengamatan pada Gambar 4, kapasitas asam katalis setelah dicuci dengan metanol (katalis 4) ternyata mengalami penurunan dibandingkan dengan kapasitas asam katalis yang tidak dicuci dengan metanol (katalis 3). Hal ini membuktikan adanya sisa asam sulfosuksinat (SSA) yang tidak bereaksi dan hanya menempel secara fisik pada permukaan katalis. Dengan adanya prosedur pencucian ini maka *leaching* SSA dari permukaan katalis ketika digunakan di dalam reaksi esterifikasi dapat diminimalisir. Hal ini ditunjukkan pada katalis 4 (katalis yang dicuci metanol). Kapasitas asam setelah reaksi tidak menurun jauh, berbeda dari katalis 3 (tidak dicuci metanol) yang berkurang secara signifikan setelah digunakan dalam reaksi esterifikasi.

Selain berkurangnya *leaching* dari SSA pada katalis 4, dapat dilihat pada Gambar 5, konversi asam lemak pada reaksi esterifikasi menggunakan katalis 4 juga lebih kecil dibandingkan dengan katalis 3. Hal ini sejalan dengan adanya pengurangan kapasitas asam pada katalis 4 akibat pencucian dengan metanol. Secara teoritis, mekanisme kerja katalis asam bergantung pada jumlah proton yang bisa didonorkan oleh katalis tersebut pada gugus karbonil asam lemak, sehingga berkurangnya kapasitas asam pada katalis 4 menyebabkan berkurangnya kemampuan katalis 4 dibandingkan katalis 3 untuk mengaktifkan gugus karbonil pada asam lemak dan mengurangi konversi asam lemak pada reaksi esterifikasi (Mekala dan Goli 2015).

Gambar 5 menunjukkan bahwa kinerja katalis 4 tidak lebih baik dibandingkan dengan katalis 3, walaupun katalis 4 juga sudah bisa digunakan sebanyak empat kali pengulangan akan tetapi konversi yang diperoleh masih lebih rendah dibandingkan katalis 3 dan berkisar pada rentang 8% - 18%. Penurunan konversi yang terjadi baik pada katalis 3 maupun pada katalis 4 dapat disebabkan juga oleh pengurangan kapasitas asam akibat lepasnya gugus sulfonat pada katalis PVA/SSA (*leaching*). *Leaching* dapat terjadi karena adanya reaksi samping antara air (produk samping reaksi esterifikasi asam lemak, Gambar 1) dengan katalis PVA/SSA. Seperti yang telah dijelaskan pada Gambar 2, reaksi antara PVA dan SSA berlangsung dengan mekanisme esterifikasi dan kesetimbangan reaksi akan terganggu dengan keberadaan air, sehingga ikatan SSA dan PVA dapat terhidrolisis. Selain dapat menyebabkan *leaching*, tentunya keberadaan air juga akan mengganggu kesetimbangan dari reaksi esterifikasi asam lemak dan menggeser reaksi ke arah reaktan. Kedua hal tersebut akan menyebabkan penurunan konversi esterifikasi asam lemak

### 3.3 Pengaruh kondisi *annealing* terhadap kapasitas asam dan kinerja katalis

Tahap *annealing* adalah tahap perlakuan termal terhadap katalis PVA/SSA untuk dapat meningkatkan ikatan silang yang terjadi antara PVA dan SSA. Oleh karena itu, tahap ini menjadi penting untuk dapat mengurangi jumlah gugus sulfonat yang mengalami *leaching* akibat keberadaan air seperti yang dijelaskan pada sub bab 3.2. Beberapa variabel *annealing*



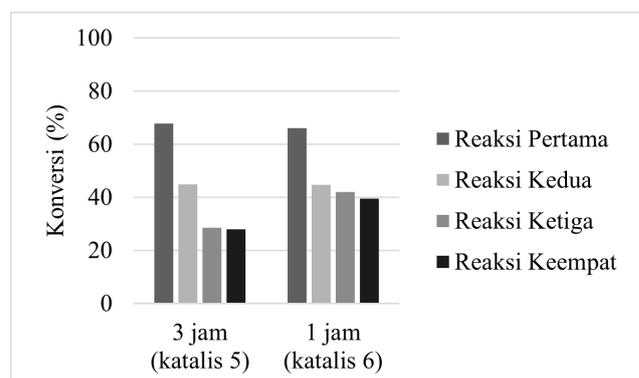
GAMBAR 8. Pengaruh waktu *annealing* terhadap kapasitas asam katalis.

ling yang diteliti antara lain tekanan, waktu dan temperatur *annealing*.

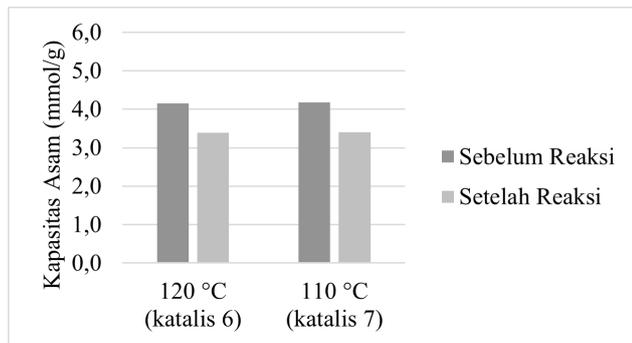
#### 3.3.1 Pengaruh tekanan terhadap kapasitas asam dan konversi reaksi esterifikasi katalis

Dalam penelitian ini, kondisi *annealing* divariasikan di dalam dua kondisi tekanan oven yakni kondisi vakum ( $P = 11,325 \text{ kPa}$ ) dan tekanan ruang. Berdasarkan Gambar 6, terjadi peningkatan kapasitas asam ketika tekanan *annealing* diubah dari kondisi vakum (katalis 4) menjadi tekanan ruang (katalis 5). Nilai kapasitas asam yang diperoleh pada katalis 4 sebesar 3,2 mmol/g sedangkan pada katalis 5 sebesar 3,6 mmol/g. Peningkatan kapasitas asam pada kondisi *annealing* dengan tekanan ruang (katalis 5) dapat terjadi karena pada kondisi vakum, SSA yang menempel pada permukaan PVA sebagian menguap akibat turunnya titik didih SSA pada kondisi vakum dan tidak bereaksi dengan PVA. Dengan menguapnya sebagian SSA maka semakin sedikit jumlah SSA yang dapat bereaksi dengan PVA.

Katalis 5 memiliki kinerja yang lebih baik dibandingkan dengan katalis 4 (Gambar 7) dimana pada empat kali pengulangan reaksi, konversi esterifikasi asam lemak dari katalis 5 berada pada rentang 27,9% - 67,8%, lebih tinggi dibanding katalis 4 yang berada pada rentang 9,2% - 57%. Katalis 5 telah memiliki kinerja yang stabil bahkan pada pengulangan ketiga dan keempat. Hal ini juga sesuai dengan kapasitas asam katalis 5 yang hanya mengalami sedikit saja pengurangan setelah digunakan untuk empat kali reaksi berulang.



GAMBAR 9. Pengaruh waktu *annealing* terhadap konversi reaksi esterifikasi asam lemak.

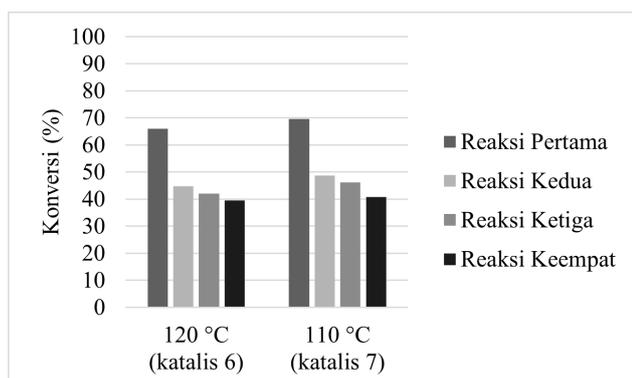


GAMBAR 10. Pengaruh temperatur annealing terhadap kapasitas asam katalis.

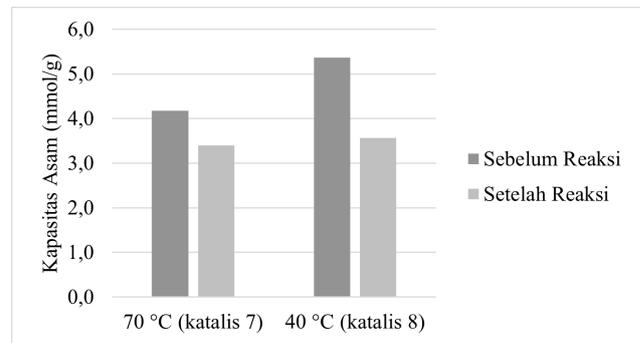
### 3.3.2 Pengaruh waktu *annealing* terhadap kapasitas asam dan kinerja katalis

Berdasarkan Gambar 8, katalis dengan waktu *annealing* 1 jam (katalis 6) memiliki kapasitas asam yang lebih tinggi dibandingkan katalis dengan waktu *annealing* 3 jam (katalis 5). Hal ini dapat disebabkan karena pada katalis 6, gugus SSA tidak berikatan silang secara sempurna dengan rantai polimer PVA sehingga masih ada gugus karboksilat pada SSA yang tidak berikatan dengan PVA (Gambar 2, mekanisme reaksi sintesis PVA/SSA). Gugus karboksilat yang tidak bereaksi ini dapat menambah proton yang bisa didonorkan dan meningkatkan kapasitas asam katalis (Dong dkk. 2021; Rhim dkk. 2004). Dengan adanya gugus SSA yang tidak berikatan silang secara sempurna dengan PVA, maka gugus sulfonat akan lebih mudah mengalami *leaching* ketika digunakan pada reaksi esterifikasi asam lemak.

Kinerja katalis 6 masih lebih baik jika dibandingkan dengan katalis 5 terutama ketika digunakan berulang pada tahap ketiga dan keempat (Gambar 9). Katalis 6 memiliki rentang konversi reaksi ketiga dan keempat antara 39,5% - 42%. Sementara katalis 5 memiliki rentang konversi tahap ketiga dan keempat lebih rendah yakni antara 27,9% - 28,6%. Keberadaan gugus karboksilat pada katalis 6 memberikan tambahan pusat aktif asam (Dong dkk. 2021; Rhim dkk. 2004) yang kemudian dapat membantu reaksi esterifikasi asam lemak. Walaupun demikian, kinerja katalis 6 masih harus diuji untuk jumlah pengulangan yang lebih besar dari 4 kali untuk memastikan kestabilan kinerja katalis akibat kemungkinan keberadaan gugus SSA yang belum berikatan silang dengan sempurna, apabila dibandingkan dengan katalis yang diannealing pada waktu 3 jam (katalis 5).



GAMBAR 11. Pengaruh temperatur annealing terhadap konversi reaksi esterifikasi asam lemak.

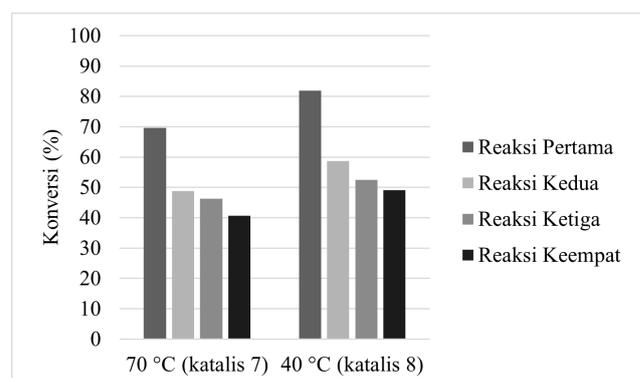


GAMBAR 12. Pengaruh temperatur pengeringan katalis terhadap kapasitas asam katalis.

### 3.3.3 Pengaruh temperatur *annealing* terhadap kapasitas asam dan Kinerja katalis

Proses *annealing* juga diteliti pada dua kondisi temperatur yang berbeda, yakni 120 °C (katalis 6) dan 110 °C (katalis 7) untuk melihat pengaruhnya terhadap kinerja katalis yang dihasilkan. Berdasarkan Gambar 10, temperatur annealing yang digunakan, tidak mempengaruhi nilai kapasitas asam. Hal ini berbeda dari yang dilaporkan oleh Dong et al dan Rhim et al, dimana nilai kapasitas asam berbanding terbalik terhadap peningkatan temperatur (Dong dkk. 2021; Rhim dkk. 2004). Perbedaan kecenderungan hasil yang diperoleh pada penelitian ini dibandingkan dengan apa yang dilaporkan di literatur, kemungkinan disebabkan oleh perbedaan temperatur annealing yang tidak terlalu jauh yakni hanya sebesar 10 °C.

Dengan kapasitas asam yang sama, konversi reaksi esterifikasi asam lemak kedua katalis pun tidak berbeda jauh seperti terlihat pada Gambar 11. Sama halnya dengan katalis 6, maka katalis 7 juga memiliki kinerja yang stabil khususnya pada pengulangan kedua, ketiga dan keempat (rentang 39,5% - 48,8%). Kedua katalis masih menunjukkan penurunan konversi pada pengulangan kedua. Penurunan konversi pada pengulangan kedua ini dapat terjadi karena adanya air (produk samping reaksi esterifikasi asam lemak, lihat Gambar 1) yang menempel pada permukaan katalis PVA/SSA, khususnya dengan gugus OH bebas pada PVA yang tidak berikatan dengan asam karboksilat dari SSA (Gambar 2).



GAMBAR 13. Pengaruh temperatur pengeringan katalis terhadap konversi reaksi esterifikasi asam lemak.

### 3.4 Pengaruh temperatur pengeringan terhadap kapasitas asam dan kinerja katalis

Temperatur pengeringan dapat mempengaruhi kapasitas asam dan kinerja dari katalis yang dihasilkan. Tahap pengeringan ini menjadi penting karena bertujuan untuk menghilangkan air yang menjadi pelarut PVA ketika direaksikan (sub bab 2.2.1). Seperti yang ditunjukkan pada Gambar 12 katalis yang dikeringkan pada temperatur 40 °C memiliki kapasitas asam yang lebih tinggi dibandingkan dengan katalis yang dikeringkan pada temperatur 70 °C (katalis 7). Temperatur pengeringan yang lebih rendah menyebabkan kadar air pada katalis 8 sebelum melalui tahap *annealing* lebih tinggi dan pada tahap *annealing*, air menghambat dan mengganggu kesetimbangan reaksi ikatan silang antara PVA dengan SSA (lihat Gambar 2). Dengan demikian akan semakin banyak gugus karboksilat yang tersisa akibat ikatan silang yang tidak sempurna (gugus karboksilat tidak bereaksi dengan gugus OH pada PVA) dan meningkatkan kapasitas asam (Dong dkk. 2021; Rhim dkk. 2004).

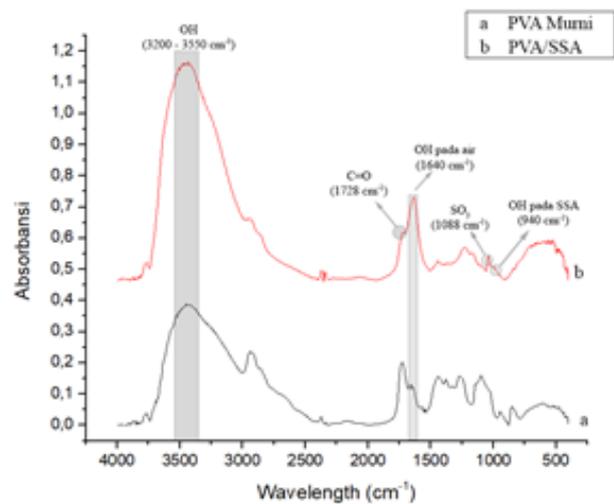
Konversi reaksi esterifikasi asam lemak dari katalis 8 memiliki nilai yang lebih tinggi dibandingkan konversi reaksi dari katalis 7 seperti terlihat pada Gambar 13. Hal ini tentunya sangat berkaitan dengan kapasitas asam dari katalis 8 yang lebih tinggi dibandingkan dengan katalis 7. Hasil konversi yang diperoleh oleh katalis 8 (Gambar 13) juga memiliki kecenderungan yang sama seperti katalis 5, katalis 6, dan katalis 7, yakni masih terjadi penurunan konversi pada pengu-langan kedua serta konversi yang semakin stabil pada pengu-langan ketiga dan keempat.

### 3.5 Karakterisasi produk

#### 3.5.1 Fourier-Transform Infra Red (FT-IR) spectroscopy

Gambar 14 menunjukkan spektrum FT-IR untuk PVA murni dengan berat molekul 205.000 (Gambar 14a) dan katalis 8 yaitu PVA yang sudah berikatan silang dengan SSA (Gambar 14b). Pada panjang gelombang 3200-3550  $\text{cm}^{-1}$  muncul puncak yang cukup besar, dimana puncak ini merupakan puncak serapan dari gugus hidrosil (OH *stretching vibration*) pada PVA murni maupun katalis PVA/SSA. Puncak serapan gugus OH yang muncul pada hasil analisa FT-IR katalis PVA/SSA ini, menunjukkan masih banyaknya gugus OH pada rantai PVA yang belum bereaksi dengan SSA. Dengan masih adanya gugus OH pada katalis PVA/SSA, maka katalis PVA/SSA masih bersifat hidrofilik, lebih mudah mengikat air dan hal ini akan mempengaruhi kinerja katalis.

Spektrum PVA yang telah berikatan silang dengan SSA memiliki ciri khas dengan keberadaan puncak serapan yang tidak muncul pada spektra PVA murni yaitu pada 1088  $\text{cm}^{-1}$ , dimana puncak ini merupakan puncak serapan dari gugus sulfonat ( $\text{SO}_3$ ) (Gomaa dkk. 2018; Rynkowska dkk. 2019). Selain itu, kemunculan puncak serapan pada panjang gelombang 1728  $\text{cm}^{-1}$  menandakan adanya gugus karbonil (C=O *stretching*) dari ikatan ester yang terbentuk antara PVA dengan SSA setelah reaksi ikatan silang pada proses sintesis katalis tersebut (Gomaa dkk. 2018; Rynkowska dkk. 2019). Kemunculan kedua puncak serapan tersebut menunjukkan bahwa reaksi sintesis PVA tersulfonasi sudah berhasil dilakukan. Selain itu, muncul juga puncak kecil pada 940  $\text{cm}^{-1}$  yang merupakan puncak serapan dari gugus -OH pada gugus karboksilat di SSA (OH *out-of-plane-motion*) (Rhim dkk.



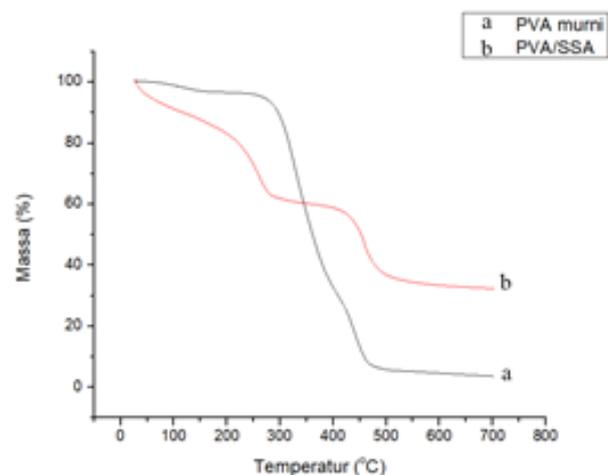
GAMBAR 14. Spektra FTIR untuk PVA murni (a) dan katalis PVA/SSA (b).

2004). Dengan keberadaan gugus OH pada spektrum SSA ini, maka artinya tidak semua gugus OH berikatan silang dengan SSA.

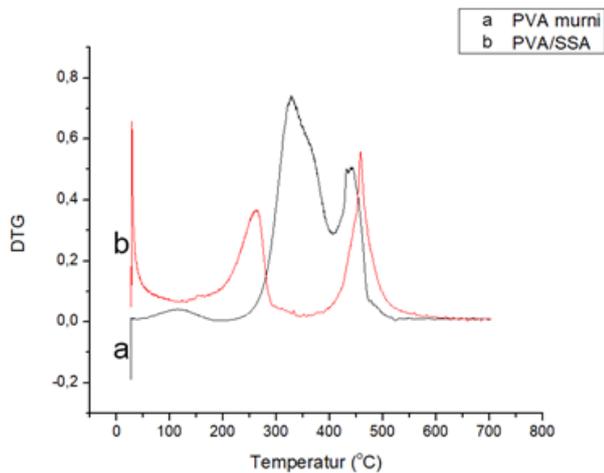
### 3.6 Analisa termal

Gambar 15 menunjukkan hasil TGA sedangkan Gambar 16 menunjukkan kurva derivatisasi pertama dari hasil TGA (DTG) untuk PVA murni dengan berat molekul 205.000 dan katalis PVA/SSA (katalis 8). Dapat dilihat pada kurva TGA untuk PVA murni terjadi penurunan berat dari sampel yang terbagi dalam tiga zona. Hal ini sesuai juga dengan hasil yang dilaporkan oleh Gomaa dkk. (2018) dan Rynkowska dkk. (2019). Penurunan massa pada zona pertama (pada rentang temperatur ruang sampai 200 °C) terjadi karena adanya penguapan air pada sampel. Sementara itu, penurunan massa pada zona kedua (300 °C sampai 410 °C) terjadi akibat degradasi gugus -OH. Sedangkan penurunan massa pada zona ketiga (410 °C - 500 °C) terjadi karena adanya degradasi rantai utama polimer (Gomaa dkk. 2018; Rynkowska dkk. 2019).

Penurunan massa pada produk katalis PVA/SSA juga terjadi dalam tiga tahap (Gomaa dkk. 2018; Rynkowska dkk. 2019). Tahap pertama penurunan massa terjadi pada rentang temperatur ruang sampai 200 °C dimana terjadi pengu-



GAMBAR 15. Kurva analisa termogravimetri (TGA) dari PVA murni dan katalis PVA/SSA.



GAMBAR 16. Kurva DTG untuk PVA murni (a) dan katalis PVA/SSA (b).

apan air dan kemungkinan sisa metanol yang menempel pada permukaan katalis PVA/SSA (lihat Gambar 15). Selanjutnya tahap kedua dan tahap ketiga (Gambar 16b) terjadi pada rentang temperatur 200 °C sampai 290 °C (tahap kedua) dan pada rentang temperatur 400 °C – 500 °C (tahap ketiga). Seperti pada PVA murni, penurunan massa pada tahap kedua terjadi akibat terdegradasinya gugus –OH. Pada tahap kedua ini juga terjadi proses desulfonasi serta pemutusan ikatan silang antara PVA dan SSA (Rynkowska dkk. 2019). Pada tahap ketiga, pengurangan massa terjadi akibat degradasi dari rantai utama polimer pada katalis (Gomaa dkk. 2018; Rynkowska dkk. 2019). Dari hasil TGA untuk katalis PVA tersulfonasi dapat dilihat bahwa katalis yang dihasilkan memiliki kekuatan termal yang cukup baik dan dapat digunakan sebagai katalis untuk proses esterifikasi asam lemak menghasilkan FAME dengan temperatur maksimum sebesar 200 °C. Saat ini, katalis komersial untuk pembuatan FAME digunakan pada temperatur 130 °C (Christopher dkk. 2014), sehingga katalis PVA tersulfonasi yang dihasilkan pada penelitian ini memiliki potensi untuk digunakan juga secara komersial di industri.

### 3.7 Morfologi dan struktur kristal dari produk PVA/SSA

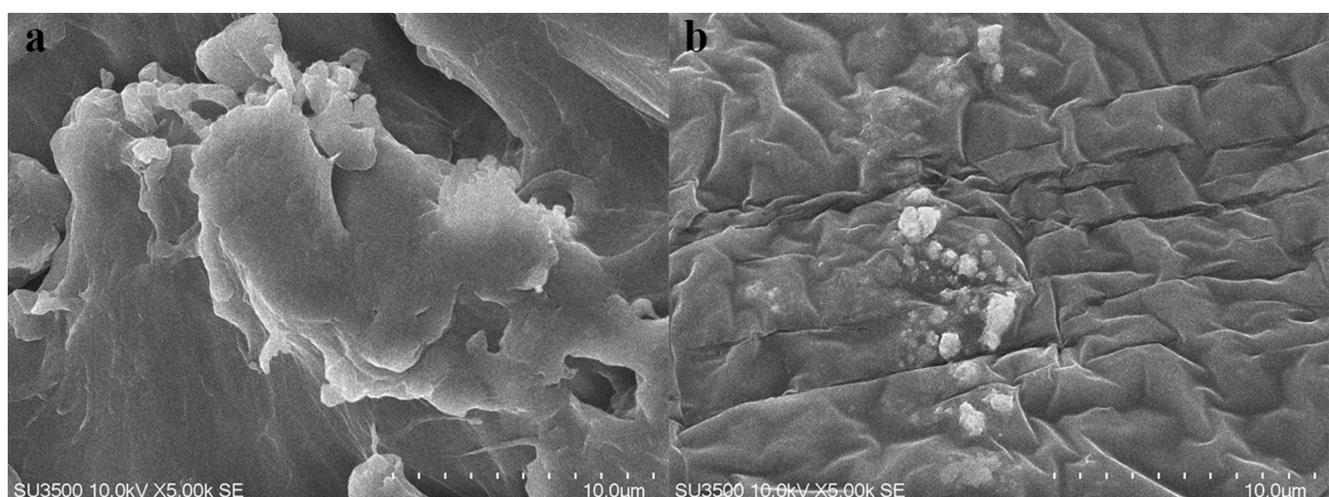
Morfologi dari PVA murni dengan berat molekul 205.000 dan katalis PVA/SSA (katalis 8) dapat dilihat pada Gambar 17. Berdasarkan Gambar 17, dapat diamati bahwa permukaan

an PVA murni cenderung halus, tidak beraturan dan memiliki rongga-rongga. Berbeda dengan permukaan PVA murni, katalis PVA-SSA yang berbentuk film tipis ternyata memiliki permukaan yang lebih bergelombang dan tidak sehalus permukaan film pada umumnya, serta dari pengamatan Gambar 17b, rongga-rongga yang muncul pada PVA murni menjadi tidak nampak/hilang. Pengamatan yang sama juga dilaporkan oleh Rynkowska dan rekannya (Rynkowska dkk. 2019). Perubahan morfologi dari katalis PVA tersulfonasi apabila dibandingkan dengan morfologi dari PVA murni menunjukkan bahwa proses modifikasi yang dilakukan terhadap PVA telah menghasilkan produk dengan karakteristik yang berbeda (Rynkowska dkk. 2019).

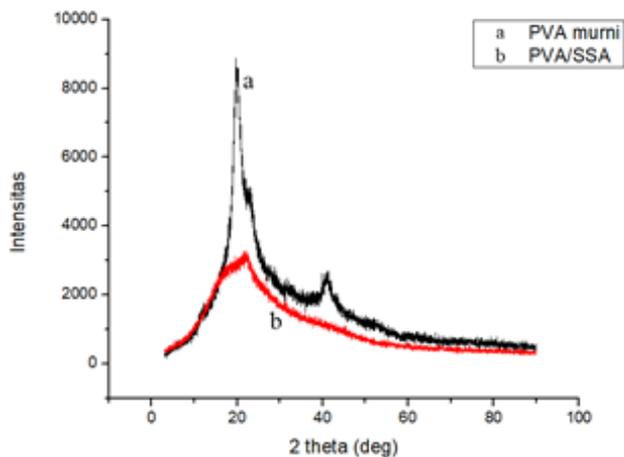
Gambar 18 menunjukkan pola difraksi dari PVA murni dengan berat molekul 205.000 dan pola difraksi dari katalis PVA/SSA (katalis 8). Pola difraksi PVA murni ditunjukkan dengan adanya 2 puncak yaitu puncak tajam pada 2 theta sebesar 20 ° dan puncak yang lebih kecil pada 2 theta sebesar 40,1 °. Pola difraksi dari PVA murni ini menunjukkan bahwa PVA memiliki struktur sifat semi kristalin (Aziz dkk. 2017). Setelah reaksi ikatan silang, terjadi perubahan pada pola difraksi dari produk katalis dimana kedua puncak pada PVA murni menjadi hilang dan digantikan dengan satu puncak yang besar dan landai. Hal ini menandakan bahwa setelah diesterifikasi dengan SSA, produk katalis mengalami penurunan kristalinitas dan menjadi lebih amorf dibandingkan dengan PVA murni (Rudra dkk. 2015).

### 3.8 Kinerja Katalis PVA Tersulfonasi (PVA/SSA) dan Upaya Pengembangannya

Dari hasil penelitian yang telah dilakukan, dapat dilihat bahwa, katalis PVA tersulfonasi yang dihasilkan memiliki potensi untuk digunakan sebagai alternatif dari katalis komersial. Katalis komersial (DPT-3) menghasilkan konversi asam lemak yang lebih kecil dibandingkan katalis PVA/SSA ketika katalis tersebut digunakan pada reaksi esterifikasi asam lemak dengan kondisi yang dijelaskan pada sub bab 2.2.3. Katalis DPT-3 menghasilkan konversi cukup rendah yakni sekitar 28% seperti ditampilkan pada Gambar 19. Berbeda dengan DPT-3, katalis PVA tersulfonasi (katalis 8) dapat menghasilkan konversi lebih besar bahkan hingga pengulangan keempat (hampir mencapai 50%, Gambar 19).



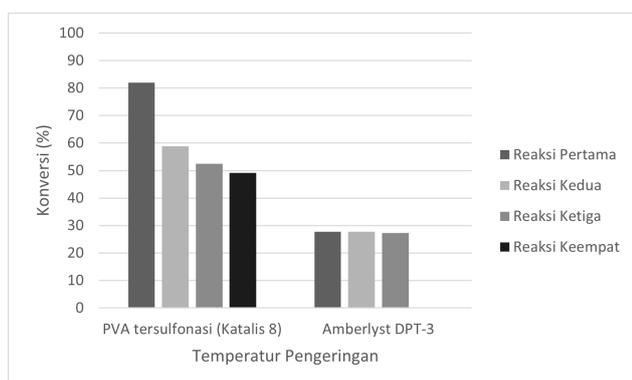
GAMBAR 17. Foto SEM dengan perbesaran 5.000 kali untuk (a) PVA murni dan (b) katalis PVA/SSA.



GAMBAR 18. Difraktogram dari PVA murni dan katalis PVA/SSA.

Katalis PVA tersulfonasi ini juga memiliki kekurangan apabila dibandingkan dengan katalis komersial seperti bentuk katalis berupa film tipis dan terjadinya penurunan konversi yang signifikan ketika katalis ini digunakan berulang kali. Bentuk film tipis dari katalis diperoleh karena prosedur sintesa yang digunakan adalah prosedur yang diambil dari literatur terkait pembuatan membran PVA tersulfonasi (Gomaa dkk. 2018; Rynkowska dkk. 2019), sehingga perlu dicari alternatif proses lain yang dapat dilakukan agar katalis yang dihasilkan dapat berbentuk granula. Kebutuhan untuk menghasilkan katalis PVA tersulfonasi berbentuk granula menjadi penting, agar katalis tersebut dapat digunakan pada unit proses yang saat ini umum digunakan dalam proses di industri yakni kolom distilasi reaktif. Di dalam kolom ini, padatan katalis disimpan di dalam tray pada tiap tahap distilasi tersebut. Katalis yang berbentuk film akan sangat sulit untuk diletakkan di dalam tray-tray pada kolom distilasi. Selain itu, katalis berbentuk film akan memberikan *pressure drop* yang lebih tinggi bila dibandingkan dengan katalis komersial yang berbentuk granula dengan ukuran diameter partikel sekitar 0,425 mm seperti amberlyst atau DPT-3.

Selain itu, penurunan konversi reaksi esterifikasi asam lemak pada tahap reaksi kedua dan seterusnya juga masih terjadi. Penurunan ini tidak dikehendaki di industri dan diharapkan katalis memberikan konversi yang stabil ketika dilakukan reaksi esterifikasi berulang. Salah satu yang perlu diperbaiki untuk meningkatkan kinerja katalis adalah dengan



GAMBAR 19. Perbandingan konversi reaksi esterifikasi asam lemak antara PVA tersulfonasi dan amberlyst DPT-3.

mengurangi afinitas yang tinggi dari katalis PVASSA terhadap air yang mengakibatkan kemungkinan lepasnya gugus sulfonat (*leaching*) dan bergesernya kesetimbangan reaksi esterifikasi asam lemak ke arah reaktan. Seperti yang sudah dijelaskan dalam sub bab sebelumnya, baik reaksi pembuatan katalis PVA/SSA maupun reaksi esterifikasi asam lemak merupakan reaksi kesetimbangan dengan menghasilkan air sebagai produk sampingnya (Khan dkk. 2021; Rynkowska dkk. 2019). Dengan demikian, untuk mengurangi dampak negatif dari air pada katalis sifat hidrofilik dari katalis harus dikurangi.

Saat ini, penelitian lebih lanjut terkait proses granulasi, mengurangi sifat hidrofilik katalis dan pengujian performansi katalis pada temperatur 130 °C sedang dilakukan. Hasil penelitian tahap lanjutan ini akan menjadi fokus di dalam laporan dan publikasi berikutnya.

#### 4. KESIMPULAN

Katalis PVA/SSA (PVA tersulfonasi) berhasil disintesis dan dapat digunakan untuk mengkatalisis reaksi esterifikasi asam lemak dengan metanol. Keberadaan gugus sulfonat yang merupakan gugus asam pada katalis dapat diidentifikasi menggunakan FTIR. Untuk memperbaiki kinerja katalis maka pengaruh beberapa variabel proses (berat molekul PVA, tahap pencucian menggunakan metanol, tekanan *annealing*, waktu *annealing*, temperatur *annealing*, dan temperatur pengeringan) telah dipelajari sehingga dapat menghasilkan produk dengan kekuatan mekanik yang lebih baik (tidak mudah hancur ketika digunakan) dan konversi esterifikasi yang stabil dalam setiap tahap pengulangannya.

Salah satu katalis PVA/SSA yang dihasilkan, yakni katalis 8 sudah dapat mengurangi penurunan konversi reaksi esterifikasi dari reaksi pertama (81,9%) ke reaksi kedua (58,8%) apabila dibandingkan dengan katalis lainnya yang dihasilkan. Katalis 8 juga sudah menunjukkan kinerja yang relatif stabil ketika digunakan berulang pada reaksi esterifikasi asam lemak kedua sampai keempat dengan rentang konversi reaksi esterifikasi asam lemak berkisar antara 49,1% - 58,8%. Berdasarkan analisa TGA, katalis PVA tersulfonasi yang dihasilkan dalam percobaan ini memiliki potensi untuk digunakan pada kondisi di industri dengan temperatur operasi pada 130 °C, dimana katalis ini baru mulai terdekomposisi pada rentang suhu 200 °C sampai 290 °C. Dari hasil analisis SEM dan XRD diketahui bahwa produk katalis PVA/SSA yang dihasilkan merupakan film dengan permukaan yang bergelombang dan produk katalis memiliki sifat amorf dengan penurunan kristalinitas apabila dibandingkan dengan PVA murni. Konversi reaksi esterifikasi asam lemak yang dihasilkan katalis PVA tersulfonasi (katalis 8) lebih besar dua kali lipat katalis komersial (amberlyst DPT-3).

Katalis PVA tersulfonasi yang dihasilkan masih perlu dikembangkan lebih lanjut khususnya terkait bentuk padatan katalis dan peningkatan kinerjanya ketika dilakukan reaksi esterifikasi asam lemak berulang. Selain itu, perlu dilakukan pengujian reaksi esterifikasi asam lemak pada suhu 130 °C sesuai dengan kondisi reaksi esterifikasi di industri.

#### 5. UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis berterima kasih atas pendanaan penelitian yang diberikan oleh PT Ecogreen Oleochemicals (No Kontrak:

009/PKSLOG-UKP/VIII/2019) dan juga atas pemberian bahan baku asam lemak kepada peneliti.

## DAFTAR PUSTAKA

- Almeida EL, Andrade CMG, Andreo Dos Santos O. 2018. Production of Biodiesel Via Catalytic Processes: A Brief Review. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*. 16(5). doi:10.1515/ijcre-2017-0130.
- Aziz SB, Abdullah OG, Hussein SA, Ahmed HM. 2017. Effect of PVA blending on structural and ion transport properties of CS:AgNt-based polymer electrolyte membrane. *Polymers*. 9(11):622. doi:10.3390/polym9110622.
- Balani K, Verma V, Agarwal A, Narayan R. 2015. Biosurfaces: A Materials Science and Engineering Perspective. John Wiley & Sons, Inc. doi:10.1002/9781118950623.
- Cabral NM, Lorenti JP, Plass W, Gallo JMR. 2020. Solid Acid Resin Amberlyst 45 as a Catalyst for the Transesterification of Vegetable Oil. *Frontiers in Chemistry*. 8. doi:10.3389/fchem.2020.00305.
- Caetano CS, Guerreiro L, Fonseca IM, Ramos AM, Vital J, Castanheiro JE. 2009. Esterification of fatty acids to biodiesel over polymers with sulfonic acid groups. *Applied Catalysis A: General*. 359(1-2):41–46. doi:10.1016/j.apcata.2009.02.028.
- Cao M, Peng L, Xie Q, Xing K, Lu M, Ji J. 2021. Sulfonated Sargassum horneri carbon as solid acid catalyst to produce biodiesel via esterification. *Bioresource Technology*. 324:124614. doi:10.1016/j.biortech.2020.124614.
- Changmai B, Vanlalveni C, Ingle AP, Bhagat R, Rokhum L. 2020. Widely used catalysts in biodiesel production: A review. *RSC Advances*. 10(68):41625–41679. doi:10.1039/d0ra07931f.
- Christopher LP, Hemanathan Kumar, Zambare VP. 2014. Enzymatic biodiesel: Challenges and opportunities. *Applied Energy*. 119:497–520. doi:10.1016/j.apenergy.2014.01.017.
- Cong H, Xing J, Ding X, Zhang S, Shen Y, Yu B. 2020. Preparation of porous sulfonated poly(styrene-divinylbenzene) microspheres and its application in hydrophilic and chiral separation. *Talanta*. 210:120586. doi:10.1016/j.talanta.2019.120586.
- Devaraj Naik B, Udayakumar M. 2019. Optimization studies on esterification of waste cooking oil using sulfated montmorillonite clay acidic catalyst. *Materials Today: Proceedings*. 46:9855–9861. doi:10.1016/j.matpr.2020.11.419.
- Dong F, Xu S, Wu X, Jin D, Wang P, Wu D, Leng Q. 2021. Cross-linked poly(vinyl alcohol)/sulfosuccinic acid (PVA/SSA) as cation exchange membranes for reverse electrodialysis. *Separation and Purification Technology*. 267:118629. doi:10.1016/j.seppur.2021.118629.
- Fu J, Chen L, Lv P, Yang L, Yuan Z. 2015. Free fatty acids esterification for biodiesel production using self-synthesized macroporous cation exchange resin as solid acid catalyst. *Fuel*. 154:1–8. doi:10.1016/j.fuel.2015.03.048.
- Gomaa MM, Huginschmidt C, Dickmann M, Abdel-Hady EE, Mohamed HF, Abdel-Hamed MO. 2018. Crosslinked PVA/SSA proton exchange membranes: Correlation between physiochemical properties and free volume determined by positron annihilation spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 20(44):28287–28299. doi:10.1039/c8cp05301d.
- Irawan MG, Muljana H, Sugih AK, Oemar U, Atin J. 2022. Sintesis polivinil alkohol tersulfonasi sebagai katalis dalam produksi metil ester: review. *Jurnal Rekayasa Proses*. 16(1):66. doi:10.22146/jrekpros.70698.
- Kansedo J, Sim YX, Lee KT. 2019. Feasibility of Continuous Fatty Acid Methyl Esters (FAME) Production from Hydrolyzed Sea Mango (*Cerbera odollam*) Oil at Room Temperature Using Cationic Ion Exchange Resin. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 495(1):12050. doi:10.1088/1757-899X/495/1/012050.
- Kenar JA, Moser BR, List GR. 2017. Naturally Occurring Fatty Acids. In: *Fatty Acids*. Elsevier. p. 23–82. doi:10.1016/b978-0-12-809521-8.00002-7.
- Khan Z, Javed F, Shamair Z, Hafeez A, Fazal T, Aslam A, Zimmermann WB, Rehman F. 2021. Current developments in esterification reaction: A review on process and parameters. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 103:80–101. doi:10.1016/j.jiec.2021.07.018.
- Mandari V, Devarai SK. 2022. Biodiesel Production Using Homogeneous, Heterogeneous, and Enzyme Catalysts via Transesterification and Esterification Reactions: a Critical Review. *Bioenergy Research*. 15(2):935–961. doi:10.1007/s12155-021-10333-w.
- Mekala M, Goli VR. 2015. Kinetics of esterification of methanol and acetic acid with mineral homogeneous acid catalyst. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 23(1):100–105. doi:10.1016/j.cjche.2013.08.002.
- Mendaros CM, Go AW, Nietes WJT, Gollem BEJO, Cabatingan LK. 2020. Direct sulfonation of cacao shell to synthesize a solid acid catalyst for the esterification of oleic acid with methanol. *Renewable Energy*. 152:320–330. doi:10.1016/j.renene.2020.01.066.
- Mishra VK, Goswami R. 2018. A review of production, properties and advantages of biodiesel. *Biofuels*. 9(2):273–289. doi:10.1080/17597269.2017.1336350.
- Mostafa Marzouk N, Abo El Naga AO, Younis SA, Shaban SA, El Torgoman AM, El Kady FY. 2021. Process optimization of biodiesel production via esterification of oleic acid using sulfonated hierarchical mesoporous ZSM-5 as an efficient heterogeneous catalyst. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 9(2):105035. doi:10.1016/j.jece.2021.105035.
- Rabiu A, Elias S, Oyekola O. 2018. Oleochemicals from Palm Oil for the Petroleum Industry. In: *Palm Oil*. InTech. doi:10.5772/intechopen.76771.
- Rhim JW, Park HB, Lee CS, Jun JH, Kim DS, Lee YM. 2004. Crosslinked poly(vinyl alcohol) membranes containing sulfonic acid group: Proton and methanol transport through membranes. *Journal of Membrane Science*. 238(1-2):143–151. doi:10.1016/j.memsci.2004.03.030.
- Rudra R, Kumar V, Kundu PP. 2015. Acid catalysed cross-linking of poly vinyl alcohol (PVA) by glutaraldehyde: effect of crosslink density on the characteristics of PVA membranes used in single chambered microbial fuel cells. *RSC Advances*. 5(101):83436–83447. doi:10.1039/c5ra16068e.
- Rynkowska E, Fatyeyeva K, Marais S, Kujawa J, Kujawski W. 2019. Chemically and thermally crosslinked PVA-based

membranes: Effect on swelling and transport behavior.  
Polymers. 11(11):1799. doi:[10.3390/polym11111799](https://doi.org/10.3390/polym11111799).