

APLIKASI CARBOXYMETHYL CHITOSAN - UREA GLUTARAT (CMCHI - UGLU) SEBAGAI KATALIS TERFLUIDAKAN PADA SINTESIS BIODIESEL DARI VIRGIN COCONUT OIL (VCO)

Handoko Darmokoesoemo^{1*}, Suyanto Suyanto¹, Denny Ika Rahmawati¹

¹Departemen Kimia Fakultas Sains dan Teknologi
Universitas Airlangga, Surabaya

*email: handokodarmokoesoemo@gmail.com

Abstrak

Penelitian ini bertujuan untuk mentransformasi kitosan menjadi *carboxymethyl chitosan* yang selanjutnya diubah menjadi *carboxymethyl chitosan urea glutarat (CMChi-UGLU)* dan kemudian diaplikasikan sebagai katalis terfluidakan untuk sintesis biodiesel. Selain itu, penelitian ini juga bertujuan untuk menentukan aktivitas katalitik katalis *CMChi-UGLU*. *CMChi-UGLU* yang diperoleh dikarakterisasi dengan menggunakan *Fourier Transform Infra Red (FTIR)* sedangkan biodiesel yang diperoleh dikarakterisasi dengan menggunakan *Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS)*. Sintesis biodiesel dilakukan dengan menggunakan kolom fluidisasi yang diisi dengan *Virgin Coconut Oil* dan metanol (1:60) serta katalis *CMChi-UGLU* sebanyak 10% b/b minyak selama 90 menit dan pada suhu 65-70°C. Hasil penelitian menunjukkan bahwa aktivitas katalitik katalis *CMChi-UGLU* adalah 80,046%, hasil ini lebih tinggi dibandingkan katalis *chitosan* yaitu 40,023%.

Kata kunci: *kitosan, CMChi-UGLU, fluidisasi, aktivitas katalitik*

Abstract

This study aims to transforming chitosan into carboxymethyl chitosan which is converted into carboxymethyl chitosan urea glutaric acid (CMChi-UGLU) that will be used as a fluidized catalyst for synthesis biodiesel. In addition, this study aims to determining the catalytic activity of CMChi-UGLU. CMChi-UGLU is characterized by Fourier Transform Infra-Red (FTIR) while biodiesel is characterized by Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS). Synthesis of biodiesel is performed using fluidization column which filled with virgin coconut oil and methanol (1:60) and also heterogeneous catalyst CMChi-UGLU as many as 10% of oil weight on condition within 90 minutes at temperature 65-70°C. The result of synthesis of biodiesel showed that the catalytic activity of CMChi-UGLU is 80,046%, this result is higher than uses chitosan which it's catalytic activity is 40,023%.

Keywords: *chitosan, CMChi-UGLU, fluidization, catalytic activity*

Pendahuluan

Secara global kebutuhan energi dunia diperkirakan terus mengalami pertumbuhan rata-rata 1,7% per tahun hingga tahun 2030 yang sekitar 90%-nya masih bersumber dari bahan bakar fosil (Prihandana dan Hendroko, 2007). Konsumsi energi di

Indonesia sendiri juga meningkat cepat seiring dengan pertumbuhan ekonomi dan penambahan populasi. Sehingga perlu adanya upaya global melalui berbagai organisasi internasional untuk meningkatkan upaya penyeimbangan *supply* dan *demand*, konversi energi dan

diversifikasi energi untuk mengurangi ketergantungan terhadap minyak bumi yang merupakan sumber daya alam yang tak terbarukan (*non renewable*). Salah satu upaya tersebut adalah dengan memproduksi biodiesel.

Ada tiga jenis katalis yang digunakan untuk membuat biodiesel dari trigliserida dengan alkohol, yaitu katalis asam dan katalis basa baik berupa katalis homogen maupun heterogen, serta enzim (Murugesan *et al.*, 2009). Umumnya katalis homogen yang digunakan untuk menghasilkan biodiesel adalah NaOH, KOH, kalium karbonat, H₂SO₄ dan HCl (Arzamendi *et al.*, 2008). Namun katalis ini sulit dipisahkan setelah reaksi, dapat merusak lingkungan, bersifat korosif dan menghasilkan limbah beracun (Helwani *et al.*, 2009). Sedangkan kelemahan pemanfaatan enzim sebagai katalis dalam pembuatan biodiesel adalah biaya yang tinggi dan laju reaksi yang lambat karena diaktivasi oleh enzim (Lam *et al.*, 2010).

Kelebihan penggunaan katalis heterogen dibandingkan katalis homogen terletak pada faktor teknis yaitu kemudahan proses pemisahan dari produknya dengan filtrasi karena fasanya berbeda dari produknya, mudah diregenerasi, ramah lingkungan, lebih murah dan tidak bersifat korosif (Helwaniet *al.*, 2009). Selain itu, penggunaan katalis heterogen akan lebih ekonomis karena katalis heterogen dapat diregenerasi dan digunakan kembali pada proses produksi (Wilson and Dan Clark, 2000).

Pada penelitian ini digunakan katalis heterogen dari bahan organik dalam upaya meningkatkan laju reaksi transesterifikasi pada pembuatan biodiesel dari *virgin coconut oil* (minyak kelapa murni). Katalis tersebut berasal dari turunan kitosan yaitu *carboxymethyl chitosan* yang disubstitusikan dengan urea dan asam glutarat membentuk *carboxymethyl chitosan-urea glutarat* (CMChi-UGLU). Metode yang digunakan pada penelitian ini adalah metode fluidisasi yang memungkinkan katalis heterogen dapat

berotasi terhadap dirinya sendiri sekaligus berevolusi terhadap seluruh bagian fluida sehingga proses kontak antara katalis dan reaktan dapat berlangsung lebih sempurna. Dari penelitian ini diharapkan CMChi-UGLU mampu mengatalisis reaksi transesterifikasi VCO yang terlihat pada nilai aktivitas katalitik dan dapat digunakan secara berulang sehingga dapat berperan sebagai katalis yang efektif dan efisien.

Metode Penelitian

Alat dan Bahan

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah spektroskopi FT-IR, GCMS seperangkat alat fluidisasi dan alat gelas. Adapun bahan yang digunakan adalah kitosan, VCO, asam asetat glasial, NaOH, asam kloroasetat, isopropanol, etanol, metanol, urea, asam glutarat, indikator fenolftalein (pp), aquadem dan aquades.

Prosedur Penelitian

Penelitian ini diawali dengan menyintesis *carboxymethyl chitosan* dari kitosan yang selanjutnya *dicrosslinked* dengan asam glutarat dan urea membentuk *carboxymethyl chitosan-urea glutarat* (CMChi-UGLU). CMChi-UGLU yang terbentuk dapat langsung diaplikasikan sebagai katalis pada reaksi transesterifikasi VCO atau yang dikenal dengan istilah sintesis biodiesel.

Sintesis biodiesel terdiri dari 2 tahap reaksi yaitu reaksi esterifikasi dan transesterifikasi. Reaksi esterifikasi dilakukan untuk menurunkan angka asam dari minyak kelapa mentah menggunakan katalis asam yang kemudian dilanjutkan dengan reaksi transesterifikasi jika angka asam telah mengalami penurunan hingga <2 mg NaOH/g menggunakan katalis basa (Freedman and Pryde, 1982; Mittelbach *et al.*, 1992; Liu, 1994; Canakci and Van Gerpen, 1999).

Reaktan yang digunakan pada proses produksi biodiesel skala laboratorium ini adalah VCO dan metanol. Tahap pertama adalah mereaksikan katalis asam H₂SO₄ 1% terhadap minyak dengan metanol dalam

kolom fluidisasi yang dilengkapi dengan kondensor dan selang pengalir udara serta diatur suhunya pada 65 – 70°C, campuran ini difluidisasi selama 15 menit. Kemudian memasukkan sejumlah VCO dengan perbandingan molar antara VCO dan metanol adalah 1:6. Fluidisasi dilanjutkan selama 5 jam. Pada penelitian Canakci and Gerpen (2001), perbandingan molar antara metanol dan minyak yang jumlah metanolnya semakin besar maka penurunan angka asam semakin meningkat.

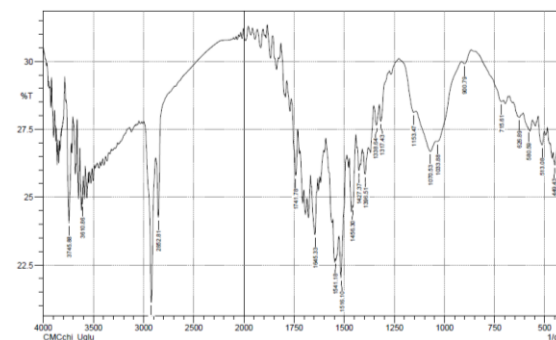
Setelah reaksi esterifikasi (selama 5 jam), dilakukan penguapan air yang bercampur metanol menggunakan *rotary vacuum evaporator*. Kemudian dicuci dengan aquadem sebanyak 2 kali dan dilakukan penentuan bilangan asam menggunakan titrasi NaOH 0,1 N. Tahap kedua adalah sintesis biodiesel. Pada tahap sintesis biodiesel ini dilakukan dengan 2 perlakuan yaitu dengan katalis kitosan dan dengan katalis *CMChi-UGLU*. Perbandingan rasio molar VCO dan metanol yang digunakan pada tahap sintesis biodiesel ini yaitu 1:60 dan sejumlah katalis yaitu 10% b/b minyak. Langkah pertama yaitu mereaksikan metanol dan kitosan dalam kolom fluidisasi yang telah dilengkapi dengan kondensor dan selang pengalir udara serta diatur suhunya pada 65-70°C selama 15 menit. Kemudian memasukkan VCO dan reaksi dilanjutkan hingga 90 menit. Cairan yang terbentuk sebagian dititrasi dengan NaOH 0,1 N menggunakan indikator pp untuk menentukan bilangan asam sebagai hasil aktivitas katalitik katalis dan sebagian lagi dikarakterisasi menggunakan GC-MS untuk mengetahui telah terbentuknya metil ester (biodiesel). Aktivitas katalitik katalis pada penelitian ini diukur berdasarkan konversi asam lemak bebas (ALB) menjadi metil ester. Hal ini dapat ditentukan menggunakan persamaan berikut ini:

$$\text{Konversi (\%)} = \frac{AV_o - AV_t}{AV_o} \times 100\% \quad (1)$$

Dengan AV_o dan AV_t berturut-turut adalah bilangan asam sebelum dan sesudah reaksi esterifikasi

Hasil dan Pembahasan

Hasil sintesis *CMChi – UGLU* yang terbentuk dikarakterisasi dengan Fourier Transform - InfraRed Spectroscopy (FT-IR) dan menghasilkan spektrum berikut ini :



Gambar 1. Spektrum *CMChi – UGLU*

Tabel 1. Analisis gugus fungsi *carboxymethyl chitosan urea asam glutarat (CMChi – UGLU)*

Gugus fungsi	Bilangan gelombang (cm ⁻¹)		
	Mourya et al., 2010	<i>CMChi</i>	<i>CMChi-UGLU</i>
O=C-NH	1417 sd 1377	-	1396,51
Urea	1011	-	1070,53
-COOH	1750 sd 1598	1739,85	1741,78

Terbentuknya *CMChi-UGLU* ditunjukkan dengan munculnya gugus fungsi baru pada bilangan gelombang 1396,51cm⁻¹ yang merupakan amida (O = C – NH) dan pada bilangan gelombang 1070,53 cm⁻¹ yang merupakan urea. Hal ini sesuai dengan Pustaka Mourya (2010) yang menyatakan bahwa bilangan gelombang pada amida (O=C-NH) adalah 1417 – 1377 cm⁻¹ dan bilangan gelombang pada urea adalah 1011 cm⁻¹. Dengan demikian telah dipastikan bahwa sintesis *CMChi-UGLU* berhasil dilakukan.

Sintesis biodiesel dilakukan dengan menggunakan metode fluidisasi yang memungkinkan katalis dapat berputar terhadap dirinya sendiri dan berevolusi terhadap seluruh bagian fluida akibat dari

aliran udara yang berasal dari pompa, sehingga proses kontak antara katalis dengan fluida (reaktan) berlangsung merata.

Pada sintesis biodiesel dengan katalis kitosan bilangan asam turun dari 8,67 mgNaOH/g menjadi 5,2 mgNaOH/g (konversi ALB) sebesar 40,023%. Sedangkan pada pemakaian katalis *CMChi-UGLU*, bilangan asam turun dari 8,67 mgNaOH/g menjadi 1,73 mgNaOH/g sehingga didapatkan aktivitas katalitik (konversi ALB) sebesar 80,046% (Tabel 2). Hasil ini menunjukkan bahwa aktivitas katalitik *CMChi-UGLU* lebih besar dibandingkan kitosan karena adanya gugus-gugus asam maupun basa pada struktur *CMChi-UGLU*.

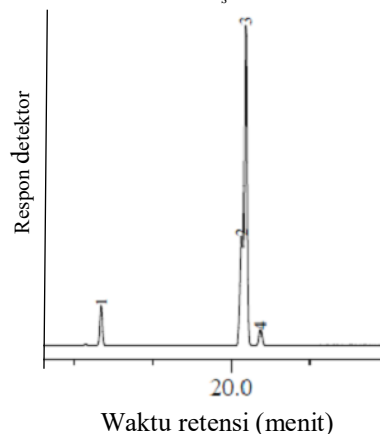
Tabel 2. Hasil uji ketahanan katalitik *CMChi – UGLU* hingga 3 kali perulangan

Uji Ke-	AV_o	AV_t	Konversi ALB (%)
1	8,67	1,73	80,046
2	8,67	3,47	59,98
3	8,67	3,47	59,98
4	8,67	5,20	40,023

Hasil analisis GC-MS menunjukkan senyawa metil ester (biodiesel), ditunjukkan puncak 1, 2, 3 dan 4 (Gambar 2). Dari penelusuran data MS senyawa tersebut merupakan senyawa metil heksadekanat (metil palmitat) dengan nilai indeks kemiripan (*similarity index*: SI) 86 metil-9-oktadekanat (metil oleat) dengan nilai SI 90 dan metil heptanoat dengan nilai 84. Adapun puncak nomor 3 adalah senyawa standar, yaitu metil heptadekanat. Dari data luas puncak difraktogram ada (Tabel 3), maka jumlah konversi biodiesel yang dihasilkan sebesar 8,14% dari perhitungan persamaan 2, diperoleh konversi. Sedangkan pada pemakaian katalis *CMChi-UGLU* diperoleh 3 puncak (Gambar 3). Berdasarkan data MS, puncak 1 merupakan metil heptanoat dengan nilai SI 85, puncak 2 merupakan senyawa standar yaitu metil heptadekanat dan puncak 3 adalah metil butanoate dengan nilai SI 84. Dari data luas

puncak difraktogram ada (Tabel 3), maka jumlah konversi biodiesel yang dihasilkan sebesar 1,84%.

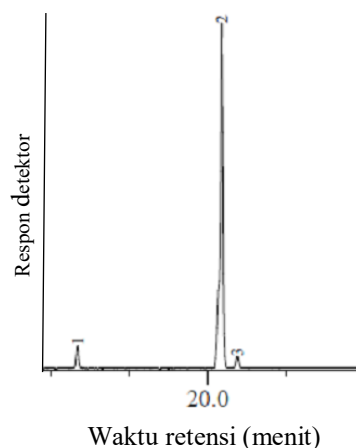
$$\text{Biodiesel (\%)} = \frac{\sum A - A_s}{\sum A_s} \times \frac{C_s V_s}{m} \times 100\% \quad (2)$$



Gambar 2. Difraktogram hasil analisis sintesis biodiesel dengan katalis kitosan

Tabel 3. Luas area difraktogram hasil sintesis biodiesel dengan katalis kitosan

Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Area
1	18.345	18.267	18.425	1336517
2	20.136	20.108	20.150	862563
3	20.187	20.150	20.225	6652488
4	20.376	20.317	20.442	508274
				9359842



Gambar 3. Difraktogram hasil analisis sintesis biodiesel dengan katalis *CMChi – UGLU*

Tabel 4. Luas area difraktogram hasil sintesis biodiesel dengan katalis kitosan

Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Area
1	18.347	18.292	18.408	382037
2	20.181	20.050	20.267	6403469
3	20.377	20.308	20.433	208352
				6993858

Uji ketahanan katalitik *CMChi*-UGLU dilakukan secara berulang, yaitu dengan cara mereaksikan katalis *CMChi*-UGLU yang telah digunakan sebelumnya dengan VCO dan metanol (1:60) hingga terjadi penurunan konversi ALB yang dihasilkan. Reaksi ini dilakukan pada suhu pada 65 - 70 °C dan pada waktu optimum yang telah ditentukan sebelumnya yaitu 75 menit. Dari hasil uji tersebut dapat diketahui bahwa kemampuan katalitik *CMChi*-UGLU bekerja optimum hingga 3 kali pengulangan dan semakin menurun pada pengulangan ke-4 dan seterusnya.

Kesimpulan dan Saran

Dari penelitian ini didapatkan kesimpulan sebagai berikut:

1. *Carboxymethyl chitosan* yang terikat silang dengan urea dan asam glutarat membentuk *CMChi* – UGLU dapat digunakan sebagai katalis heterogen pada reaksi transesterifikasi VCO dan metanol.
2. Aktivitas katalitik katalis pada sintesis biodiesel dari VCO dan metanol dengan katalis kitosan pada waktu optimum 90 menit adalah 40,023% dan dengan katalis *CMChi* – UGLU pada waktu optimum 75 menit adalah 80,046%.
3. Kemampuan katalitik *CMChi* – UGLU bekerja optimum hingga 3 kali pengulangan dan semakin menurun pada pengulangan ke-4 dan seterusnya.

Daftar Pustaka

- Arzamendi, G., Arguiñarena, E., Campo, I., Zabala, S. and Gandía, L. M. (2008). Alkaline and alkaline-earth metals compounds as catalysts for the methanolysis of sunflower oil, *Catalysis Today*, 133 – 135, 305 – 313.
- Canakci, M. and Gerpen, J. Van. (2001). Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids, *Transactions of the ASAE*, 44, 1429–1436.
- Freedman, B., Pryde, E. H. and Mounts, T. L. (1984). Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils, *Journal of the American Oil Chemists Society*, 61, 1638 – 1643.
- Helwani, Z., Othman, M. R., Fernando, W. J. N. and Kim, J. (2009). Technology for Production of Biodiesel Focusing on Green Catalytic in the Presence of Dimethyl Ether, *Fuel Processing Technology*, 90, 1502 – 1514.
- Lam, M. K., Lee T. K. and Mohamed, A. R. (2010). Homogeneous, Heterogeneous and Enzymatic Catalysis for Transesterification of High Free Fatty Acid Oil (Waste Cooking Oil) to Biodiesel: A Review, *Biotechnology Advances*, 28, 500 – 518.
- Mahanani, A. (2011). Aktivitas Katalitik TS-1 Mesopori dan Dolomit Terkalsinasi pada Sintesis Biodiesel dari Minyak Jarak Pagar (*Jatropha curca* L.) Melalui Dua Tahap, *Skripsi*, Departemen Kimia Fakultas Sains dan Teknologi Universitas Airlangga, Surabaya.
- Murugesan, A., Umarani, C., Chinnusamy, T. R., Krishnan, M., Subramanian, R. and Neduzchezhain, N. (2009). Production and Analysis of Bio-Diesel from Non-Edible Oils: A Review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13, 825 – 834.
- Mourya, V. K., Inamdar, N. N. and Tiwari, A. (2010). Carboxymethyl chitosan and its applications, *Advanced Materials Letters*, 1, 11 – 33.
- Prihandana, R. dan Hendroko, R. (2007). *Energi Hijau Pilihan Bijak Menuju Negeri Mandiri Energi*, Penebar Swadaya, Jakarta.