

MEMBRAN KITOSAN-SITRAT SEBAGAI KATALIS HETEROGEN DALAM PRODUKSI BIODIESEL DARI MINYAK KELAPA

Retno Ariadi Lusiana^{1*}, Rahma Wahyu Widyastuti¹, Nurwarrohman Andre Sasongko¹,
Ayub Indra¹, Ahmad Suseno¹

¹Departemen Kimia, Universitas Diponegoro

retno.lusiana@live.undip.ac.id

Artikel Info

Diterima
tanggal
11.01.2021

Disetujui
publikasi
tanggal
30.04.2021

Kata kunci :
Taut Silang,
Membran,
Kitosan, CC,
Konversi
Biodiesel

ABSTRAK

Melalui reaksi taut silang antara kitosan dan asam sitrat, membran kitosan-asam sitrat (CC) disiapkan sebagai katalis heterogen dalam proses produksi biodiesel dari minyak kelapa sawit dan metanol. Sifat membran CC dianalisis secara fisikokimia dan menggunakan spektroskopi FTIR dan TGA. Berdasar data fisikokimia, didapatkan bahwa masuknya gugus TPP dalam rangka kitosan berkorelasi dengan peningkatan porositas, hidrofilisitas, serapan air, dan fluks membran. Sisi katalitik dari membran CC pada proses produksi biodiesel dipelajari pada beberapa kondisi konversi. Didapatkan bahwa konversi minyak kelapa sawit mencapai 98,4% dengan kondisi waktu reaksi 75 menit, suhu 70 °C, rasio mol minyak/metanol 1:3 dan jumlah katalis sebesar 70 mg.

ABSTRACT

Through the cross-linking reaction of chitosan and citric acid, the chitosan-citric acid (CC) membrane was prepared as a heterogeneous catalyst for biodiesel production from palm oil and methanol. The properties of the CC membrane were analyzed physicochemically and FTIR and TGA spectroscopy. Based on physicochemical data, it was found that the inclusion of the TPP group in the framework of chitosan was correlated with an increase in porosity, hydrophilicity, water absorption, and membrane flux. The catalytic side of the CC membrane in the biodiesel production process was studied under several conversion conditions. The conversion of palm oil reached 98.4% with a reaction time of 75 minutes, a temperature of 70 °C, 1: 3 mole ratio of oil / methanol and 70 mg of catalyst.

PENDAHULUAN

Biodiesel adalah bahan bakar energi terbarukan, pengganti diesel yang memiliki emisi rendah dan *green product*. Metoda paling praktis untuk menghasilkan biodiesel adalah esterifikasi minyak dengan penambahan katalis. Terdapat tiga katalis yang bisa digunakan: katalis homogen, enzim dan heterogen. Katalis homogen seperti: H₂SO₄, HCl, NaOH, dan KOH, menimbulkan limbah beracun dan daur ulang yang sulit. Katalis enzim sangat sulit ditangani, biaya tinggi, laju reaksi lambat dan sering terjadi deaktivasi enzim (Lam *et al.*, 2010).

Penggunaan katalis heterogen memberikan banyak keuntungan, seperti sisi katalitik, mudah dipisahkan, *regeneratif*, *reuse*, dan non-korosif (Guan *et al.*, 2009). Beberapa katalis heterogen dibuat dari oksida logam (ZnO-Al₂O₃/ZSM-5, KF/Ca-Al-hidrotalsit, CaO-ZnO) dengan konversi biodiesel >90% (Liu *et al.*, 2012, Tantirungrotechai *et al.*, 2013,). Namun, katalis ini membuat konsumsi energi tinggi dan non-degradabel (He *et al.*, 2017, Suratago, *et al.*, 2015).

Studi untuk memanfaatkan bahan alam sebagai katalis heterogen mulai berkembang diantaranya: kitosan-sulfonat (Chamidy and Riniati, 2017), oksida grafin/kitosan (Lin *et al.*, 2017), glutaraldehida-kitosan (Wafiroh *et al.*, 2017), guanidinil-kitosan (He *et al.*, 2015), kitosan (Unlu *et al.*, 2018). Penggunaan kitosan sebagai bahan baku katalis heterogen, tidak lepas dari sifat kitosan yang unik seperti hidrofil dan memiliki gugus reaktif yang memberikan kemudahan modifikasi untuk mendapatkan senyawa yang sesuai dengan kebutuhan penggunaannya (Lusiana, *et al.*, 2019, Saengpracum, *et al.*, 2019). Selain itu kitosan memiliki struktur kimia meruah dan *biodegradable*. Sifat-sifat ini membuat pemanfaatan kitosan berkembang dengan pesat, sejalan dengan keberhasilan untuk memodifikasinya, menjadi material dasar maupun pendukung pada teknologi membran, biomedis, pemisahan, dan energi (Wafiroh *et al.*, 2017). Bagian terpenting dari katalis heterogen adalah desain struktur katalis, seperti punya sisi katalitik berupa gugus yang mampu membentuk ikatan hidrogen baik dengan alkohol maupun dengan asam bebas untuk mempercepat reaksi esterifikasi.

Pada penelitian ini digunakan membran kitosan-asam sitrat (CC) sebagai katalis heterogen dalam transesterifikasi biodiesel yang berasal dari minyak kelapa sawit dengan metanol. Dalam proses ini, dipelajari pengaruh suhu, rasio mol minyak/metanol, konsentrasi katalis, dan waktu pemanasan terhadap konversi biodiesel.

METODE

Alat dan Bahan

Alat-alat yang akan digunakan dalam penelitian ini adalah alat-alat gelas dan alat pendukung lainnya, *Fourier Transform Infra Red* (FTIR, *Perkin Elmer*), *Thermogravimetry-Derivative thermogravimetry* (TG/DTG, *Shimadzu*), *Gas Chromatography* (GC), reaktor biodiesel, pengaduk magnet, *sessil drop*, oven, dan neraca analitik. Bahan-bahan yang digunakan

dalam penelitian ini adalah Minyak kelapa sawit, metanol, kitosan, asam sitrat, natrium hidroksida, dan asam asetat. Semua bahan kimia dibeli dari *Merck* dan memiliki *analytical reagent (AR) grade* serta digunakan tanpa proses pemurnian.

Prosedur

Penyiapan membran kitosan-asam sitrat (CC)

1,5 g kitosan dilarutkan dalam asam asetat 1% selama 24 jam, selanjutnya ditambahkan asam sitrat dengan perbandingan mol 1:1 dengan kitosan secara perlahan sambil diaduk selama 4 jam dengan suhu 55 °C. Larutan yang telah tercampur dicetak pada *petri dish* dan dikeringkan menggunakan oven, lalu di lepas menggunakan NaOH dan dicuci dengan akuades.

Karakterisasi Fisikokimia membran CC

1. Uji Gugus Fungsi dengan FTIR

Membran hasil sintesis dianalisis menggunakan spektrofotometer FTIR Perkin Elmer untuk mengetahui gugus fungsi dalam komponen membran. Spektra FTIR direkam pada suhu kamar dengan bilangan gelombang 400-4000 cm⁻¹.

2. Uji stabilitas termal (TGA-Perkin Elmer)

TGA disetting pada kisaran suhu 30-900 °C dengan laju pemanasan 5 °C/menit di bawah aliran nitrogen.

3. Uji ketebalan dan berat membran

Pengukuran ketebalan membran menggunakan alat *Thickness meter Mitutoyo* dan berat membran dari setiap komposisi ditimbang dengan neraca analitik OHAUS, pengukuran ketebalan dan berat membran dilakukan 3 kali pengulangan untuk setiap membran.

4. Uji Porositas

Membran direndam dalam akuades 10 mL selama 24 jam, dikeringkan dan ditimbang dengan neraca analitik OHAUS. Selanjutnya membran dikeringkan dalam oven pada suhu 100 °C selama 24 jam, kemudian ditimbang kembali dengan neraca OHAUS. Nilai porositas untuk setiap membran dapat dihitung menggunakan persamaan berikut

$$\text{Porositas} = \frac{w_o - w}{V \cdot \rho} \times 100\% \quad (1)$$

Dengan w_o adalah berat basah awal membran (g), w merupakan berat kering membran (g), V adalah volume membran (cm³) dan ρ merupakan kerapatan air (1,0 g/cm³) (Zhang, 2018).

5. Uji Hidrofilisitas

Uji hidrofilisitas dilakukan menggunakan *sessile drops*, yaitu dengan meneteskan setetes air di atas permukaan membran, kemudian dilakukan pengambilan gambar. Tingkat hidrofilisitas ditentukan dengan mengukur sudut kontak θ (*contact angle*) yang terbentuk antara air dan permukaan membran.

Sudut kontak dapat di hitung dengan rumus:

$$\tan \frac{\theta}{2} = \frac{h}{r} \rightarrow \theta = 2 \arctan \frac{h}{r} \quad 2)$$

6. Performa Katalitik membran CC

Reaksi transesterifikasi dilakukan pada *batch reactor* dengan menggunakan labu leher tiga yang dilengkapi dengan kondensor untuk mencegah keluarnya metanol dan pengaduk magnet. Minyak kelapa sawit dan metanol dipanaskan secara terpisah terlebih dahulu sampai suhu reaksi. Reaksi dimulai dengan menuangkan kelapa sawit kedalam labu berisi metanol, dan ditambahkan sejumlah membran CC yang akan berfungsi sebagai katalis dalam produksi biodiesel dari minyak kelapa dan metanol.

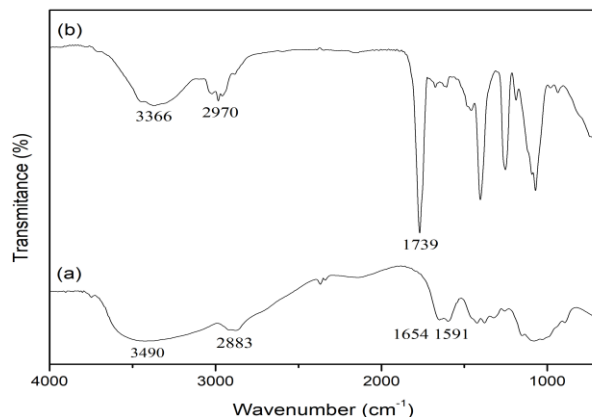
HASIL DAN PEMBAHASAN

A. Penentuan Panjang Gelombang Optimum Larutan Congo Red

1. Spektra FTIR

Gambar 1a menunjukkan spektra IR membran kitosan (Cs). Serapan pada daerah 3490 cm^{-1} dan 2883 cm^{-1} menunjukkan regangan O-H dan C-H, serapan pada 1591 cm^{-1} dan 1654 cm^{-1} mengindikasikan tekukan kembar gugus N-H primer, serta pada bilangan gelombang 1077 cm^{-1} yang menunjukkan serapan khas gugus C-O. Pada gambar 1b terjadi pergeseran regangan O-H dari 3490 cm^{-1} (spektra kitosan) ke daerah 3366 cm^{-1} (spektra CC) dengan intensitas lebih kuat menunjukkan telah terjadi perubahan pada gugus OH. Selain itu, spektra kembar pada bilangan gelombang 1591 cm^{-1} dan 1654 cm^{-1} (N-H primer) mengalami pergeseran dan membentuk satu puncak pada bilangan gelombang 1739 cm^{-1} yang merupakan serapan gugus C=O. Hal ini

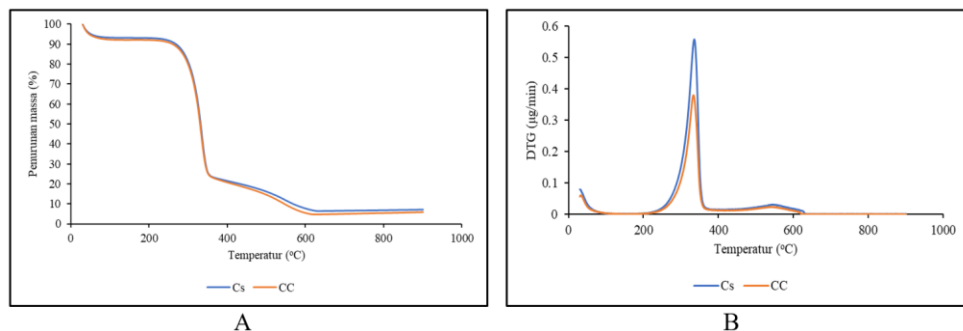
menunjukkan bahwa reaksi taut silang antara gugus -NH₂ pada kitosan dengan gugus -OH pada asam sitrat telah berhasil dilakukan.



Gambar 1. Spektra FTIR membran Cs (a) dan CC (b)

2. Stabilitas termal membran

Stabilitas termal Cs dan CC dianalisis menggunakan TG/DTG yang hasilnya dapat ditunjukkan pada Gambar 3. Dari kromatogram terlihat bahwa terjadi 2 tahap penurunan berat, baik pada membran Cs maupun membran CC. Penurunan berat pertama terjadi pada suhu <120 °C yang berhubungan dengan proses penguapan air yang teradsorpsi secara fisik dan terikat secara ikatan hidrogen pada membran. Pada tahap kedua penurunan berat terjadi pada range suhu 240-360 °C yang menunjukkan depolimerisasi atau dekomposisi rantai polimer melalui proses deasetilasi dan pemutusan ikatan glikosidik pada rantai backbone kitosan (Borowska *et al.*, 2015). Pada tahap ketiga, terjadi penurunan berat pada range suhu 400-650 °C yang berhubungan dengan pemutusan ikatan dalam cincin piranosa dan dekomposisi residu karbon.



Gambar 2. Kromatogram TGA (a) dan DTG (b) Cs dan CC

3. Tebal dan berat membran

Ketebalan dan berat membran menunjukkan nilai keseragaman massa membran. Membran hasil sintesis mempunyai berat dan tebal yang berbeda untuk masing masing jenis membran yang menunjukkan komposisi massa zat membran. Kandungan massa yang semakin banyak akan meningkatkan berat dan tebal membran. Hasil pengukuran ketebalan dan berat pada berbagai membran dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Data karakterisasi fisika membran

Tipe membran	Nilai			
	Berat (10^{-2} g)	Tebal (10^{-2} mm)	Porositas (%)	Sudut kontak, °
CS	6,24	11,8	17,5	69
CC	7,37	16,0	22,5	54

4. Porositas Membran

Pengukuran porositas membran bertujuan untuk mengetahui banyaknya ruang kosong di dalam membran. Dari Tabel 1 terlihat bahwa persentase porositas membran termodifikasi meningkat dibandingkan dengan membran kitosan murni. Peningkatan ini berhubungan dengan masuknya gugus karboksilat dari asam sitrat ke dalam komposisi membran. Gugus hidrofil -OH dari asam sitrat mengakibatkan membran menjadi lebih hidrofil, sehingga interaksi dengan molekul air meningkat. Menurut Lusiana *et al.* (2019), semakin banyak jumlah gugus hidrofil yang terdapat pada membran akan menyebabkan semakin banyak air yang terserap, sehingga porositas membran juga akan meningkat. Hal ini dikarenakan porositas membran berkaitan dengan rongga-rongga kosong pada membran yang dapat terisi air.

5. Hidrofilisitas membran

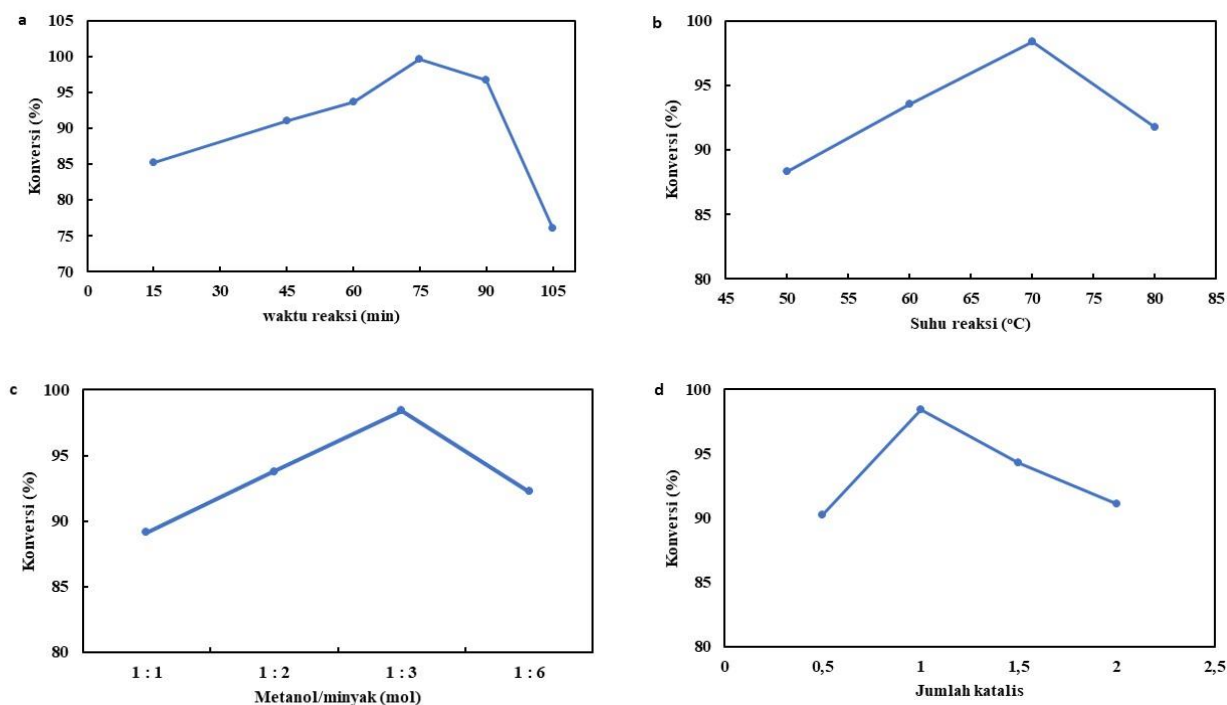
Uji hidrofilisitas menggunakan metode sessile drops dilakukan dengan meneteskan cairan pada permukaan membran, kemudian diukur sudut kontak pada permukaan membran. Hasil pengukuran sudut kontak dapat dilihat pada Tabel 1 dan droplet air di atas permukaan membran dapat dilihat pada Gambar 3. Dari Tabel 1 terlihat bahwa sudut kontak air terhadap permukaan membran menurun pada membran CC. Adanya gugus karboksilat yang suka air membuat membran CC menjadi lebih hidrofil dibanding dengan membran kitosan murni (Cs).



Gambar 3. Image droplet air di atas permukaan membran Cs (a), CC (b)

6. Performa katalitik membran CC

Pengaruh waktu reaksi, suhu reaksi, rasio mol minyak/metanol, dan jumlah katalis terhadap konversi biodiesel yang dihasilkan ditunjukkan pada Gambar 4. Dapat dilihat pada Gambar 4a dengan bertambahnya waktu reaksi nilai konversi minyak meningkat hingga mencapai 99,6% setelah reaksi berlangsung selama 75 menit, nilai konversi menurun dari 99,6% menjadi 96,7% dan 76% ketika waktu reaksi bertambah dari 75 menit menjadi 90 dan 105 menit. Oleh karena itu 75 menit dipilih menjadi waktu optimum reaksi.



Gambar 4. Konversi biodiesel dalam berbagai variasi perlakuan

Suhu reaksi merupakan faktor penting yang mempengaruhi reaksi Saengprachum *et al.*, 2019). Transesterifikasi minyak dengan metanol merupakan reaksi endotermik, dengan meningkatkan suhu maka akan mempercepat reaksi. Oleh karena itu, dengan meningkatnya suhu, kesetimbangan reaksi bergeser ke arah produk dan konversi meningkat. Ditunjukkan pada Gambar 4b reaksi dilakukan pada range suhu 50-80 °C, nilai konversi meningkat dari 88% menjadi 94% ketika suhu reaksi bertambah dari 50 menjadi 70 °C. Sedikit penurunan nilai konversi saat suhu 80 °C, diakibatkan oleh penguapan metanol yang mungkin terjadi. Suhu 70 °C dipilih sebagai suhu maksimum reaksi.

Seperti yang ditunjukkan pada gambar 4c, nilai konversi minyak kelapa sawit meningkat dari 89% menjadi 94% dengan meningkatnya rasio mol minyak/metanol dari 1:1 ke 1:3. Ketika rasio mol minyak/metanol ditingkatkan menjadi 1:6 nilai konversi minyak kelapa sawit mengalami sedikit penurunan menjadi 92%. Dapat dilihat dari gambar 4d bahwa minyak kelapa sawit mengalami peningkatan nilai konversi sampai 94,6% dengan peningkatan jumlah katalis.

KESIMPULAN

Berdasar data FTIR, karakter fisikokimia dan TGA dapat diketahui bahwa kitosan telah tertaut silang oleh asam sitrat menghasilkan kitosan-sitrat (CC). Membran CC memperlihatkan kemampuan yang baik dalam mengkatalis biokonversi minyak dengan metanol untuk membentuk biodiesel. Konversi biodiesel mencapai 98,4% dengan kondisi waktu reaksi 75 menit, suhu 70 °C, rasio mol minyak/metanol 1:3 dan jumlah katalis sebesar 70 mg.

DAFTAR PUSTAKA

- Astuti, W., Sulistyaningsih, T., Maksiola, M., 2017, Equilibrium and kinetics of adsorption of metil violet from aqueous solutions using modified Ceiba pentandra sawdust. *Asian Journal of Chemistry*, 29(1), 133-138.
- Borowska, M.Z., Chelminiak, D., and Kaczmarek, H., 2015, Thermal stability of magnetic nanoparticles coated by blends of modified chitosan and poly(quaternary ammonium) salt, *J Therm Anal Calorim.*, 119:499–506, DOI 10.1007/s10973-014-4122-7
- Chamidi, H.N., and Riniati, The Use of Heterogeneous Catalysts of Chitosan Sulfonate Bead on the Esterification Reaction of Oleic Acid and Methanol, *IOP Conf Series: Materials Sciences and Engineer.*, 202, 2017.

- Guan G., Kusakabe K., and Sakurai Ni., 2009, Transesterification of Vegetable Oil to Biodiesel Fuel Using Acid Catalysts in the Presence of Dimethyl Ether, *Fuel*, 88, 81-86.
- He, B., Shao, Y., Liang, M., Li, J., and Cheng Y., 2015, Biodiesel production from soybean oil by guanidinylated chitosan, *Fuel*, 159, 33-39.
- 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
- Lin, Y.K., Nguyen, V.H., Yu, J.C., Lee, C.W, Deng Y.H., Wu J.C., Wu, K.C., Tung K.L., and Chen, C.L., 107, Biodiesel production by perbaporation-assisted esterification and pre-esterification using graphene oxide/chitosan composite, *Journal Taiwan Institute Chemical Engineering*, 79, 23-30.
- Liu H., Su L.Y., Shao Y., and Zou L.B., 2012, Biodiesel production catalyzed by cinder supported CaO/KF particle catalyst, *Fuel*, 97, 651-657.
- Lusiana, R.A., Pambudi, G. A., Sari, F.N., Widodo, D.S., Khabibi K., and Isdadiyanto, S., , 2019, Grafting of Heparin on Blend Membrane of Citric Acid Crosslinked Chitosan/Polyethylene Glycol-Poly Vinyl Alcohol (PVA-PEG), *Indonesian of Journal Chemistry*, 19,1, 151-159.
- Saengprachum, N., Cai, D., Li, M., Li L., Lin X., and Qiu, T., 2019, Acidic chitosan membrane as an efficient catalyst for biodiesel production from oleic acid, *Renewable Energy*, 143, 1488-1899.
- Suratago, T., Panitchakarn, P., Kerdlarpphon, P., Rungpeerapong, N., Burapatan, V., and Phisalpong, M., 2016, Bacterial Cellulose-Alginate Membrane for Dehydration of Biodiesel-Methanol Mixtures, *Engineering Journal*, 2015, 145-153.
- Tantirungrotechai, J., Thepwatee, S., and Yoosuk, W., 2013, Biodiesel synthesis over Sr/MgO solid base catalys, *Fuel*.
- Unlu, D., Hocioglu, A., and Hilmioglu, N.D., 2018, Exergetic, Energetic and Environmental Dimensions, *Elsevier Inc.*, 851-859.
- Wafiroh, S., Wathoniyyah, M., Abdulloh, A., Rahardjo, Y., and Fahmi, M.Z., 2017, Application of glutaraldehyde-crosslinked chitosan membranes from shrimp shellwaste on production of biodiesel from calophyllum inophyllum oil, *Chem.Chem.Technol.*, 11, 1, 65-70.