

SINTESIS DAN KARAKTERISASI N-METIL KITOSAN SERTA N-ISOPROPIL KITOSAN SEBAGAI KATALIS BASA HETEROGEN PADA PROSES TRANSESTERIFIKASI MINYAK JELANTAH

Restu Ayu Mumpuni*, Tatang Shabur Julianto

Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam,

Universitas Islam Indonesia, Yogyakarta

**email : ayu.mumpuni91@yahoo.co.id*

ABSTRACT

The research about the preparation of the catalyst chitosan derivative N-methyl chitosan and N-isopropyl chitosan has been done as a heterogeneous base catalyst in transesterification process of waste cooking oil. Preparation of the catalyst N-methyl chitosan made by reacting formaldehyde and chitosan was accompanied by reduction using NaBH₄. Preparation of the catalyst N-isopropyl chitosan was done by reacting acetone and chitosan which is accompanied by reduction reaction using NaBH₄. Waste cooking oil was filtered using a variety of adsorbent, namely activated carbon, powder carbon, bentonit, and kaolin. The most optimal filtering result was activated carbon. The mole ratio to methanol and waste cooking oil in transesterification reaction was 1:12 with an assumption that the wasted cooking oil was dominated by POO. The mixture then was refluxed at the temperature of 60°C with constant stirring maintained for 2 hours. The resulted methyl ester were analyzed using GC-MS. The result showed that the yield of methyl ester which using chitosan as catalyst was 2%, N-methyl chitosan catalyst was 3,1%, and N-isopropyl chitosan catalyst was 8,6%.

Keywords: *Chitosan, N-methyl chitosan, N-isopropyl chitosan, activated carbon, transesterification, waste cooking oil, methyl ester*

ABSTRAK

Preparasi pembuatan katalis kitosan dan turunannya yaitu n-metil kitosan dan isopropil kitosan telah dilakukan untuk pembuatan katalis heterogen dalam reaksi transesterifikasi minyak jelantah. Preparasi katalis n-metil kitosan dibuat dengan mereaksikan formaldehid dan kitosan disertai reaksi reduksi menggunakan NaBH₄. Preparasi katalis n-isopropil kitosan dilakukan dengan mereaksikan aseton dan kitosan disertai reaksi reduksi menggunakan NaBH₄. Minyak jelantah disaring dengan beberapa adsorben yaitu karbon teraktivasi, serbuk karbon, bentonit dan kaolin. Adsorben paling optimal adalah karbon teraktivasi. Perbandingan mol antara methanol dengan minyak jelantah dalam reaksi transesterifikasi adalah 1:12 karena asumsinya kandungan minyak jelantah didominasi oleh POO. Campuran direfluks pada temperature 60°C dan distirer selama 2 jam. Hasil menunjukkan metil ester yang diperoleh dari penggunaan kitosan sebagai katalis adalah 2%, n-metil kitosan sebanyak 3,1 % dan n-isopropil kitosan sebanyak 8,6 %.

Kata kunci: *kitosan, n-metil kitosan, n-isopropil kitosan, karbon teraktivasi, transesterifikasi, minyak jelantah dan metal ester*

PENDAHULUAN

Sumber energi utama yang banyak digunakan dalam kehidupan manusia saat ini

adalah minyak bumi, gas bumi, dan batu bara. Untuk mengurangi penggunaan minyak bumi dalam pembuatan bahan bakar diesel

maka perlu dilakukan pencarian sumber energi baru, salah satunya yaitu dengan biodiesel. Biodiesel dapat dibuat dari minyak kanola (*rapeseed oil*), minyak kedelai (*soybean oil*), minyak kelapa sawit (*palm oil*). Ketiga bahan dasar tersebut memiliki nilai ekonomis yang cukup tinggi sehingga perlu dicari alternatif lain yang dapat menekan biaya produksi, salah satunya yaitu dengan menggunakan minyak jelantah. Terdapat 3 jenis katalis dalam pembuatan biodiesel yaitu katalis asam, katalis basa yang terdiri dari dua jenis katalis homogen dan heterogen serta enzim. Dampak negatif penggunaan katalis homogen tersebut dapat dihilangkan dengan penggunaan katalis heterogen yang mampu mengarahkan reaksi secara spesifik agar diperoleh produk yang diinginkan tanpa adanya reaksi samping. Salah satu polimer yang berpotensi sebagai katalis basa heterogen adalah kitosan. Adanya gugus amina pada kitosan yang memiliki pasangan elektron bebas membuat kitosan bersifat basa Lewis dan menjadikannya mudah untuk dimodifikasi. Diharapkan dengan ditambahkan gugus pendorong elektron dapat meningkatkan taraf kebasaan kitosan, sehingga memiliki kemampuan sebagai katalis basa heterogen pada reaksi transesterifikasi pembuatan biodiesel dari minyak jelantah untuk menggantikan katalis basa homogen. Hasil modifikasi kitosan dengan gugus pendorong elektron menghasilkan N-metil kitosan dan

N-isopropil kitosan. Penggunaan katalis turunan kitosan diharapkan dapat menghindari terjadinya reaksi saponifikasi karena sifat kitosan sendiri yang mampu menyerap asam lemak bebas sehingga biodiesel yang dikonversi menjadi lebih banyak hasilnya.

METODE PENELITIAN

Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah minyak goreng bekas, kitosan, metanol, akuades, KOH, phenolphthalein, asam asetat, formaldehid, NaBH₄, NaOH, aseton, arang aktif, bentonit, non activated carbon, kaolin.

Alat

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini adalah stopwatch, pengaduk magnetik, alat refluks, pH universal, neraca analitik, oven, penangas air, alat gelas laboratorium, kertas saring, spektrofotometer FTIR, GC-MS.

Prosedur

Pembuatan N-metil kitosan dan N-isopropil kitosan

Larutan kitosan 1% b/v dibuat dengan cara melarutkan 5 gram kitosan ke dalam asam asetat glasial 1% v/v sebanyak 500 mL. Selanjutnya formaldehid (untuk membentuk N-metil kitosan) atau aseton (untuk membentuk N-isopropil kitosan) sebanyak

10% ditambahkan ke dalam larutan kitosan pada temperatur kamar dan dilakukan pengadukan (*stirring*). Setelah satu jam pH larutan dikondisikan sampai 4,5 dengan ditambahkan larutan NaOH 1M. Kemudian ke dalam larutan ini ditambahkan larutan NaBH₄ 10% b/v dalam air dan campuran larutan diaduk selama 1,5 jam. Produk turunan N-metil kitosan yang dihasilkan selanjutnya diendapkan dengan mengkondisikan pH sampai 10. Material endapan dicuci dengan akuades untuk menetralkan produk. Endapan kemudian dikeringkan pada temperatur 35°C selama beberapa hari sehingga diperoleh N-alkil kitosan kering. Produk yang diperoleh selanjutnya dikarakterisasi menggunakan spektrofotometer FTIR.

Pembersihan Minyak Goreng Bekas (Jelantah)

Pembersihan tahap pertama dilakukan dengan menyaring minyak jelantah dengan kertas saring untuk menghilangkan partikel-partikel padatan kasarnya. Kemudian pembersihan tahap kedua dilakukan dengan menggunakan adsorben berupa arang aktif, bentonit, *non activated carbon*, dan kaolin. Minyak jelantah masing-masing sebanyak 100 gram dimasukkan kedalam gelas beker yang berbeda kemudian dipanaskan sampai suhu 100°C. Setelah tercapai suhu 100°C adsorben sebanyak 5 gram dimasukkan kedalam masing-masing gelas beker yang

berisi minyak jelantah. Selanjutnya dilakukan pengadukan selama 80 menit pada suhu 100°C dengan kecepatan 500 rpm. Campuran kemudian disaring dan filtrat dianalisis untuk mengetahui sifat fisikokimianya yang meliputi viskositas, berat jenis, indeks bias, dan angka asam.

Reaksi Transesterifikasi Minyak Jelantah

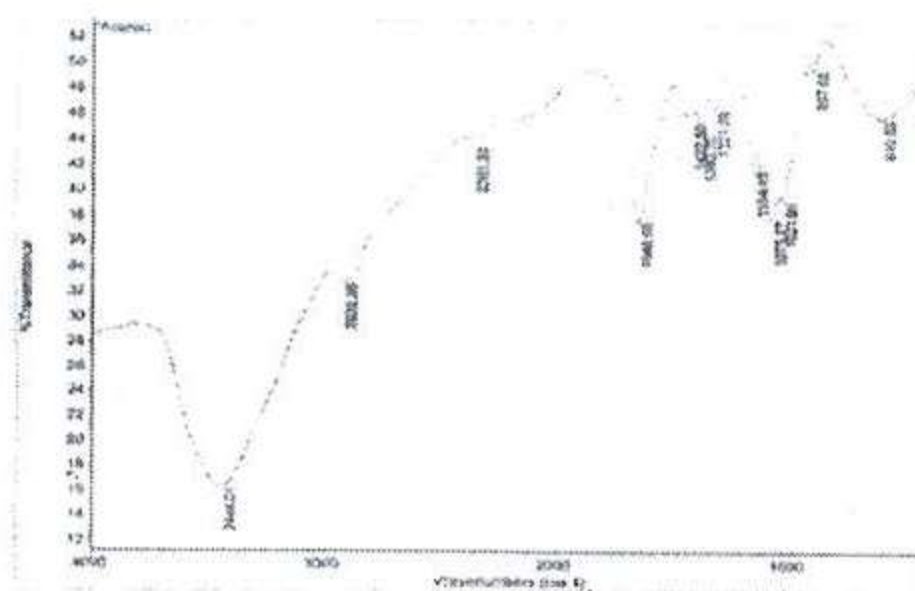
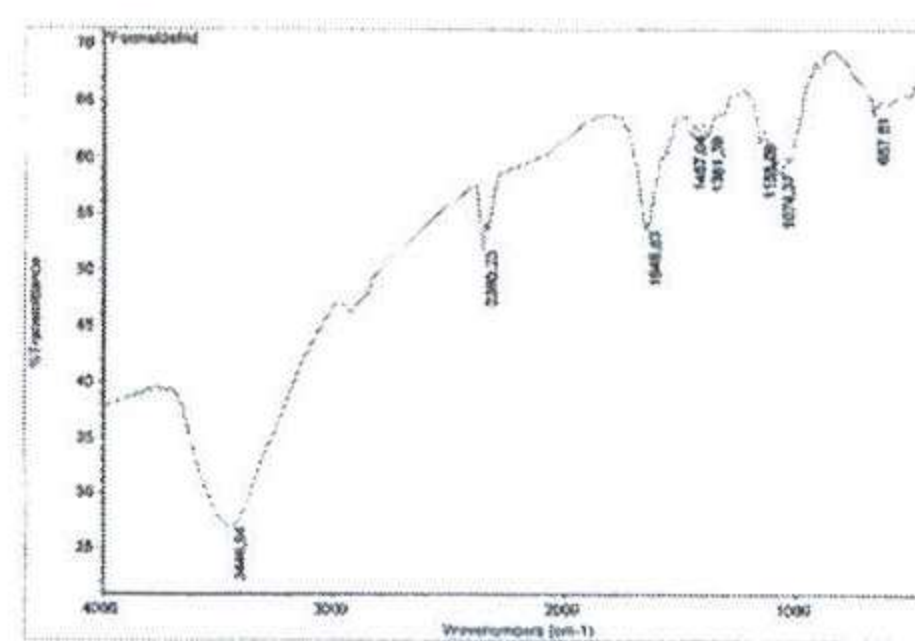
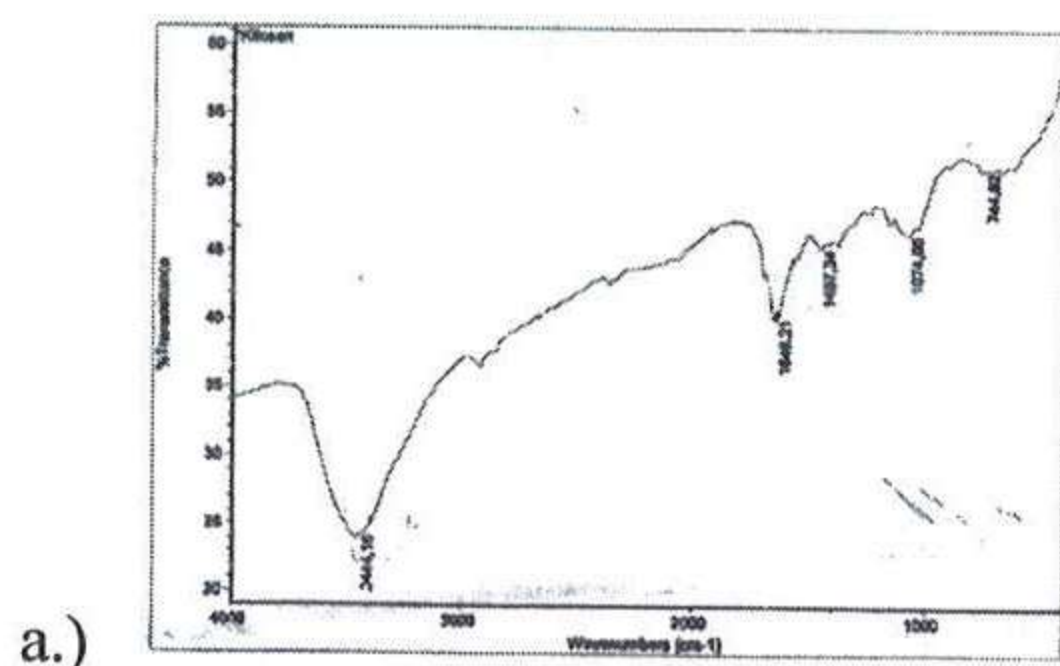
Reaksi transesterifikasi dilakukan dalam labu alas bulat leher dua kapasitas 250 mL yang telah dilengkapi dengan *hot plate*, termometer, pengaduk magnet, dan sistem pendingin. Terlebih dahulu dimasukkan kitosan sebanyak 1 gram kedalam labu alas bulat leher dua kemudian dirangkai dengan sistem pendingin, sejumlah tertentu minyak dan metanol ditambahkan kedalam labu dengan rasio mol minyak jelantah : metanol adalah 1:12 dan direfluks selama 2 jam pada suhu 60°C. Setelah reaksi berjalan 2 jam, refluks dihentikan dan campuran yang terbentuk dituang kedalam tabung reaksi, campuran dibiarkan beberapa lama pada temperatur kamar sehingga terjadi pemisahan larutan. Agar proses pemisahan terbentuk secara sempurna maka campuran di-*sentrifuge*, selanjutnya akan didapatkan 3 lapisan dari campuran tersebut yaitu berturut-turut dari atas ke bawah adalah metil ester (biodiesel), gliserol, dan katalis. Kemudian metil ester diambil, ditimbang dan dihitung rendemen metil ester yang dihasilkan. Proses reaksi transesterifikasi diatas diulang untuk

jenis katalis yang berbeda yaitu dengan N-metil kitosan dan N-isopropil kitosan.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakterisasi N-metil kitosan dan N-isopropil kitosan

Kitosan sebelum diderivatisasi menjadi N-metil kitosan dan N-isopropil kitosan dihitung derajat deasetilasinya dengan menarik garis vertikal pada spektra yang dihasilkan dari analisis dengan FTIR yaitu serapan pada gugus hidroksi dan amida. Serapan pada 1655 cm^{-1} merupakan pita serapan karbonil pada amida sedangkan serapan pada 3450 cm^{-1} merupakan pita serapan gugus hidroksi. Dari hasil perhitungan diketahui pada penelitian ini digunakan kitosan murni dengan derajat deasetilasi 71,2%. Kitosan yang sudah diderivatisasi kemudian dikarakterisasi menggunakan spektrofotometer FTIR. Gambar 1 menunjukkan spektra FTIR kitosan dan derivatisasinya.



Gambar 1. Spektra FTIR (a)kitosan (b)N-metil kitosan (c)N-isopropil kitosan

Spektra FTIR kitosan pada Gambar 1(a) menunjukkan beberapa pola serapan yaitu serapan yang muncul pada 3444 cm^{-1} adalah serapan dari gugus OH yang berikatan hidrogen. Pita serapan pada $1020\text{-}1155\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan vibrasi C-O dalam cincin kitosan dan memiliki beberapa puncak karena hidroksida pada kitosan yang memiliki ikatan tunggal C-O juga menunjukkan serapan pada daerah ini. Pita serapan pada 2919 cm^{-1} merupakan serapan dari alkana dan diperkuat serapan pada 1457 cm^{-1} yang menunjukkan jenis alkana CH_2 . Serapan pada daerah $1580\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ (2 puncak) menunjukkan serapan amina primer yaitu NH_2 .

Perbedaan antara serapan kitosan dan N-metil kitosan yaitu pada serapan gugus N-H. Pada kitosan serapan NH₂ pada 1580-1650 cm⁻¹ dengan 2 puncak sedangkan pada N-metil kitosan serapan tersebut hanya terbentuk 1 puncak yang artinya NH₂ telah berubah menjadi NH. Selanjutnya untuk mengetahui bahwa telah terdapat gugus metil pada kitosan (N-metil kitosan) dapat diketahui dengan telah terdapatnya serapan pada 1381 cm⁻¹. Serapan C-N antara NH dengan CH₃ terbentuk pada 1250 cm⁻¹. Spektra FTIR N-isopropil kitosan pada Gambar 1c memiliki serapan pada ~1380-1400 cm⁻¹ (2 puncak) dengan intensitasnya yang tinggi. Hal ini menunjukkan bahwa telah terdapat gugus isopropil di dalam katalis N-isopropil kitosan tersebut. Dari

spektra FTIR yang dihasilkan dapat diketahui bahwa terdapat beberapa perbedaan daerah serapan antara spektra kitosan dengan N-metil kitosan dan N-isopropil kitosan akibat adanya modifikasi kitosan dengan rantai alkil yang semakin panjang. Pada N-metil kitosan rantai metil ini disumbangkan oleh gugus aldehid pada formaldehid yang berinteraksi dengan gugus amina pada kitosan. Sedangkan pada N-isopropil kitosan, gugus isopropil disumbangkan oleh gugus keton dari aseton.

Pembersihan minyak jelantah dengan adsorben

Hasil pengukuran fisikokimia minyak jelantah dengan variasi adsorben dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Hasil uji fisikokimia minyak jelantah hasil pembersihan dengan variasi adsorben

Jenis Adsorben	Viskositas (Pa.s)	Indeks Bias	Berat Jenis (gr)	Angka Asam
Tanpa Adsorben	35,059	1,462	0,916	3,328
Arang Aktif	34,479	1,465	0,919	1,664
<i>Powder carbon</i>	34,828	1,464	0,922	1,996
Bentonit	38,530	1,463	0,923	2,329
Kaolin	38,889	1,462	0,926	2,662

Data penelitian pada Tabel 1 diketahui bahwa penggunaan arang aktif paling optimal dalam meningkatkan kualitas minyak jelantah. Hal ini disebabkan karena arang aktif memiliki waktu yang lebih lambat untuk mencapai tahap kesetimbangan dalam proses adsorpsi dibanding bentonit, kaolin, dan *powder carbon* sehingga lebih lama

dalam melakukan adsorpsi senyawa-senyawa didalam minyak jelantah (Muslich dkk., 2007).

Reaksi transesterifikasi minyak jelantah

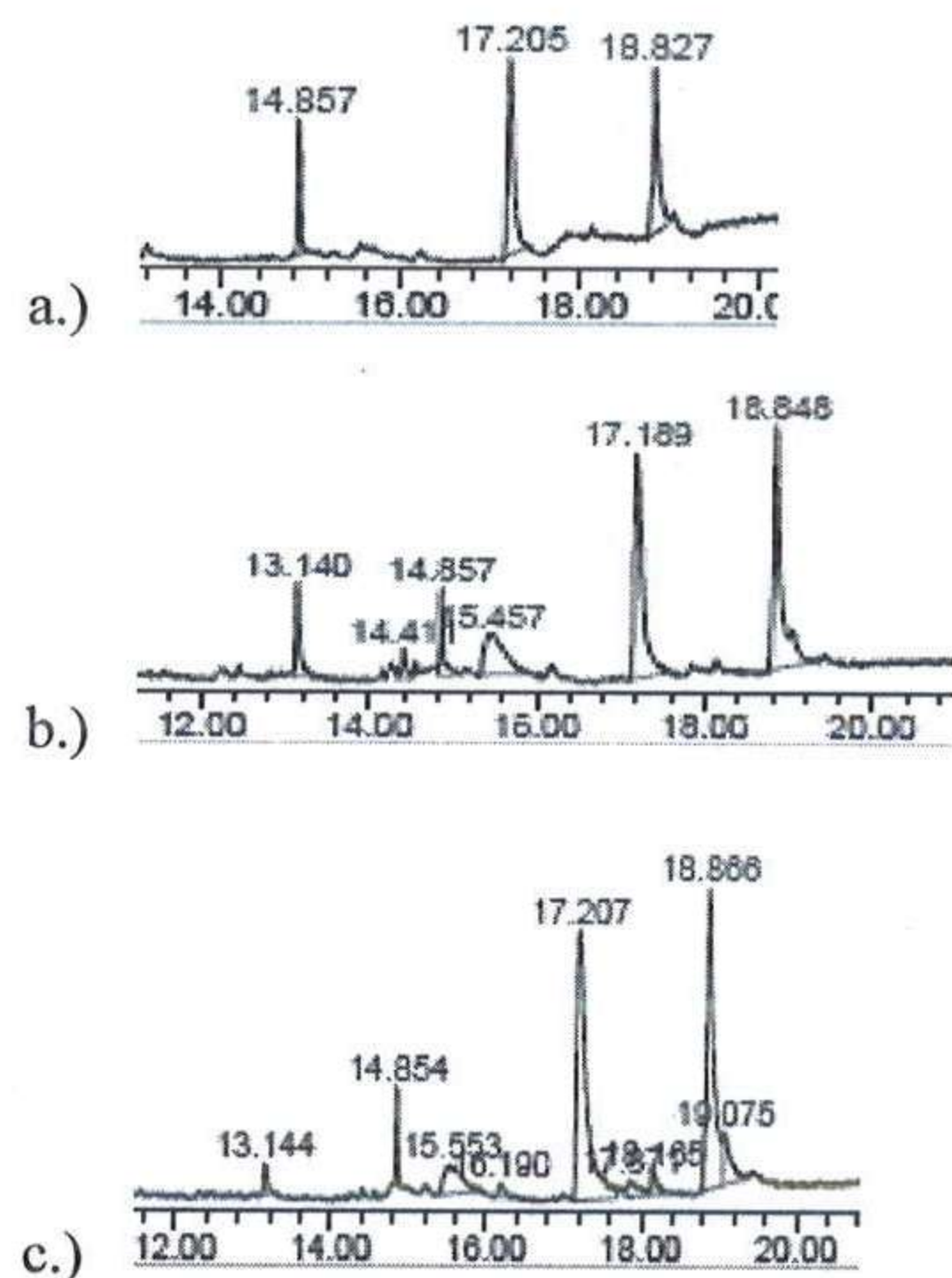
Reaksi transesterifikasi bertujuan untuk mengubah ester dari minyak jelantah yang berupa trigliserida kompleks menjadi

campuran ester yang lebih sederhana dan gliserol. Reaksi transesterifikasi minyak jelantah dilakukan dengan pencampuran langsung metanol bersama katalis kitosan atau N-metil kitosan maupun N-isopropil kitosan. Mekanisme reaksi transesterifikasi terkatalisis basa dimulai dengan serangan ion metoksida pada atom karbon karbonil trigliserida menghasilkan intermediet tetrahedral kemudian mengalami eliminasi yang diikuti terbentuknya metil ester. Katalis akan bereaksi dengan metanol terlebih dahulu membentuk ion metoksida yang selanjutnya menjadi pereaksi nukleofil. Reaksi pembentukan ester dalam kondisi basa dengan ion metoksida disebut reaksi nukleofilik dimana diperoleh metil ester dan gliserol. Rendemen yang dihasilkan pada proses transesterifikasi minyak jelantah dengan katalis kitosan sebanyak 2%, N-metil kitosan 3,1%, N-isopropil kitosan 8,6%.

Pada proses pembuatan metil ester digunakan metode refluks dengan metanol sebagai pelarut dengan perbandingan mol minyak : metanol adalah 1:12 dengan asumsi trigliserida minyak sawit jelantah didominasi oleh POO yang memiliki berat molekul 856 gr/mol (Yuswono,dkk. 2008). Dari data tersebut dapat dilihat jika rendemen produk yang dihasilkan semakin meningkat seiring bertambahnya gugus alkil yang terdapat pada katalis yang digunakan.

Analisis Metil Ester yang Dihasilkan Menggunakan GC-MS

Analisis menggunakan GC pada biodiesel yang dihasilkan pada proses transesterifikasi minyak jelantah dengan katalis kitosan, N-metil kitosan, dan N-isopropil kitosan menggunakan adsorben arang aktif ditunjukkan pada Gambar 2.



Gambar 2. Data GC pada biodiesel dengan katalis (a)kitosan (b)N-metil kitosan (c)N-isopropil kitosan

Komponen biodiesel pada hasil analisis dengan GC menunjukkan bahwa tidak hanya senyawa metil ester yang terdapat pada produk transesterifikasi. Senyawa metil ester yang dihasilkan memiliki jenis metil palmitat dengan waktu retensi 17,207 dan metil oleat pada waktu retensi 18,857. Luas area yang dihasilkan

metil palmitat dan metil oleat meningkat seiring dengan bertambahnya tingkat kebasaaan katalis.

KESIMPULAN

Dari hasil penelitian dan pembahasan dapat dikemukakan beberapa kesimpulan yaitu:

1. Pada penggunaan adsorben arang aktif menunjukkan hasil paling optimal dalam proses penyaringan minyak jelantah.
2. Kitosan, N-metil kitosan, dan N-isopropil kitosan dapat digunakan sebagai katalis basa heterogen pada reaksi transesterifikasi minyak jelantah.
3. Pada hasil reaksi transesterifikasi minyak jelantah dengan katalis kitosan diperoleh rendemen 2%, N-metil kitosan sebesar 3,1%, dan N-isopropil kitosan sebesar 8,6%.

DAFTAR PUSTAKA

- Fouda, M.M.G., 2005. *Use of Natural Polysacharides in Medical Textile Applications*. Disertasi. Fachbereich Chemie University Duisburg-Essen. Gemany.
- Guibal, E., Jansson, C.M., Saucedo, I., and Cloirec, P.L., 1995. Enhancement of Metal Ion Sorption Performances of Chitosan: Effect of The Structure on the Diffusion Properties, *Langmuir* Vol. 11 (2) 591.
- Kim, C.H. and Choi, K.S., 2001. Synthesis and Antibacterial Activity of Quaternized Chitosan Derivatives Having Different Methylene Spacers. *J. Ind. Eng. Chem.* Vol. 8 (1) : 71-76.
- Kim, S.F., 2004. *Physicochemical and Functional Properties of Crawfish Chitosan as Affected by Different Processing Protocols*. Thesis. Departement of Food Science Louisiana State University.
- Miskah, S., Moeksin, R., Reno, dan Sridawati. 2008. Pemanfaatan Minyak Goreng Bekas Sebagai Bahan Baku Metil Ester. *Jurnal Rekayasa Sriwijaya* Vol. 17 (3). Inderalaya.
- Muslich, Suryadarma, P., dan Hayuningtyas, R. I. R., 2007. Kinetika Adsorpsi Isothermal β -Karoten dari Olein Sawit Kasar dengan Menggunakan Bentonit. *Jurnal Tek. Ind. Pert.* Vol. 19 (2), 93-100.
- Shruti, G.C., K.S. Kulkarni, A.D. Kulkarni, and S.T. Niraj. 2011. Solid Heterogenous Catalysts For Production of Biodiesel From Trans-Esterification of Triglycerides With Methanol. *Acta Chim. Pharm. Indica*: 2(1), 2012, 8-14.
- Yuswono, Triyono, dan Tahir, I., 2008. Transesterifikasi Minyak Sawit dengan Metanol Menggunakan Katalis Kalium Hidroksida. *Indo. J. Chem.* Vol. 8 (2) : 219-225.