

MODIFICATION OF MAGNETIC MATERIAL/CHITOSAN COMPOSITE WITH QUARTERNARY AMMONIUM SALTS AS BASE CATALYST FOR LEVULINIC ACID ESTERIFICATION

FERI MUKHAYANI

22/507094/SPA/00895

SUMMARY

The need for renewable energy to replace fossil fuels is a top priority worldwide. Many researchers are conducting studies in discovering and developing renewable energy, one of which is improving biodiesel fuel quality using ethyl levulinate ester. Ester production has been relatively good, but the product yield is low, and its chemical sustainability has not been considered. By using the right catalyst, ester production can be increased in quantity and production efficiency. This study aims to design a renewable base heterogeneous catalyst for the esterification of levulinic acid and ethanol to become ethyl levulinate. The developed catalyst was a magnetic/chitosan material coated with quaternary ammonium salt. Magnetic material (MM) with the main composition of magnetite (Fe_3O_4) was extracted from the iron sand of Mliwis Beach, Kebumen, Central Java, Indonesia. The MM facilitates the separation of the catalyst from the reaction system. With its functional groups, chitosan can act as a linker agent for MM with quaternary ammonium salt. In this study, it acted as a catalytic site providing Lewis base anions for the esterification reaction of levulinic acid. In short, quaternary ammonium salts attract hydrogen from ethanol to form ethoxide, which binds to levulinic acid and produces ethyl levulinate.

The first stage of this research was preparing magnetic/chitosan materials coated with quaternary ammonium salts by co-precipitation and characterization of their physicochemical properties using various related chemical instrumentations. The prepared material has a core-shell structure, MM as the core and chitosan/quaternary ammonium salts as the shell. The second stage was testing the prepared material as a catalyst for the esterification of levulinic acid and ethanol using heating and stirring methods and sonochemistry (assisted by ultrasonic waves by optimizing the catalyst mass, temperature, and reaction time. To further examine the properties of the catalysts tested, we compared two quaternary ammonium salts, namely glycidyltrimethylammonium chloride (GTMAC) and bis(2-hydroxyethyl)dimethylammonium chloride (BDMAC). Specifically, GTMAC exhibits superior catalytic activity compared to BDMAC, which can be attributed to the greater spatial separation between its quaternary ammonium cation and chloride anion. This increased distance facilitates more effective lone pair electron donation by the chloride anion, enhancing its catalytic performance. Then, the chloride anion in GTMAC was substituted with fluoride, iodide, bromide, and hydroxide anions to study its catalytic activity performance in the esterification reaction of levulinic acid and ethanol.

The results showed that the magnetic material/chitosan modified with quaternary ammonium salts was best prepared with the following precursor compositions: 0.464 g of MM, 0.358 g of chitosan, and 1,5 mL of quaternary ammonium salt. Materials with high stability, the best physical and chemical properties, and the most quaternary ammonium salts were successfully bound (0.284 mol g^{-1}). The MM/Chi/GTMAC has a catalytic activity (77% yield, 89% conversion) better than that of the MM/Chi/BDMAC (75% yield, 87% conversion). Furthermore, the anion in the MM/Chi/GTMAC material which is the best for catalyzing the esterification reaction is the hydroxide anion, with 87% yield and 94% conversion. After hydroxide, the sequence of catalysts with the next best catalytic performance is MM/Chi/GTMAF (85% yield, 93% conversion) > MM/Chi/GTMAC (84% yield, 93% conversion) > MM/Chi/GTMAB (75% yield, 94% conversion) > MM/Chi/GTMAI (71% yield, 90% conversion). In addition, the prepared catalyst can potentially be reprocessed (recyclable) up to 4 times. Thus, it can be concluded that MM/Chi/GTMAC has been successfully prepared and shows promising activity in catalyzing the esterification reaction of levulinic acid and ethanol. The material with the highest strength and number of base sites is the most effective, as its base anions can more easily donate their lone pair electrons to the ethanol as reactant.

Keywords: Magnetic material, chitosan, quaternary ammonium salt, base heterogeneous catalyst, ethyl levulinate

INTISARI

Kebutuhan energi terbarukan pengganti fosil menjadi prioritas utama dunia dan banyak peneliti melakukan kajian di bidang penemuan dan pengembangan energi terbarukan tersebut, salah satunya peningkatan kualitas bahan bakar biodiesel menggunakan ester etil levulinat. Produksi ester selama ini sudah terbilang baik, namun rendemen produk rendah dan sustainabilitas kimianya belum diperhatikan. Dengan menggunakan katalis yang tepat, produksi ester dapat ditingkatkan kuantitas dan efisiensi produksinya. Penelitian ini bertujuan untuk mendesain material katalis basa terbarukan terhadap reaksi esterifikasi asam levulinat dan etanol menjadi etil levulinat. Katalis yang didesain adalah material magnetik/kitosan terlapis garam amonium kuarternier. Material magnetik (MM) dengan komposisi utama magnetit (Fe_3O_4) diekstraksi dari pasir besi Pantai Mliwis, Kebumen, Jawa Tengah, Indonesia. MM berfungsi untuk memudahkan separasi katalis dari sistem reaksi. Kitosan dengan gugus-gugus fungsionalnya berfungsi sebagai zat penghubung/pengikat MM dengan garam amonium kuarternier yang berperan sebagai situs katalitik penyedia anion basa Lewis untuk reaksi esterifikasi asam levulinat pada penelitian ini. Singkatnya, garam amonium kuarternier menarik hidrogen dari etanol sehingga terbentuk etoksida yang akan berikatan dengan asam levulinat menghasilkan etil levulinat.

Tahap pertama penelitian ini adalah preparasi material magnetik/kitosan terlapis garam amonium kuarternier secara ko-presipitasi dan karakterisasi sifat fisikokimianya menggunakan berbagai instrumentasi kimia yang berkaitan. Material hasil preparasi memiliki struktur inti-kulit, MM sebagai inti dan kitosan/garam amonium kuarternier sebagai kulit. Tahap kedua, menguji material hasil preparasi tersebut sebagai katalis esterifikasi asam levulinat dan etanol menggunakan metode pemanasan/pengadukan dan sonokimia (bantuan gelombang ultrasonik dengan mengoptimasi massa katalis, temperatur, dan waktu reaksi. Untuk mengkaji lebih lanjut sifat katalis yang diuji, ada dua garam amonium kuarternier yang dibandingkan yaitu glisidiltrimetilammonium klorida (GTMAC) dan bis(2-hidroksietil)dimetilamonium klorida (BDMAC). Secara khusus, GTMAC menunjukkan aktivitas katalitik yang lebih tinggi dibandingkan BDMAC. Hal ini disebabkan oleh jarak yang lebih besar antara kation amonium kuarternier dan anion klorida pada struktur GTMAC, yang memungkinkan anion klorida memberikan pasangan elektron bebasnya dengan lebih efektif, sehingga meningkatkan kinerja katalitiknya. Selanjutnya, anion klorida pada GTMAC disubstitusi dengan anion-anion fluorida, iodida, bromida, dan hidroksida untuk dipelajari performa aktivitas katalitiknya terhadap reaksi esterifikasi asam levulinat dan etanol.

Hasil penelitian menunjukkan bahwa material magnetik/kitosan terlapis garam amonium kuarternier paling baik dipreparasi dengan komposisi prekursor: 0,464 g MM; 0,358 g kitosan; dan 1,5 mL garam amonium kuarternier. Material memiliki kestabilan fisik dan kimia yang paling baik, serta garam amonium kuarternier yang berhasil diikat paling banyak ($0,284 \text{ mol g}^{-1}$).

MM/kitosan/GTMAC memiliki aktivitas katalitik (77% *yield*, 89% konversi) yang lebih unggul dibandingkan MM/kitosan/BDMAC (75% *yield*, 87% konversi). Selanjutnya, anion pada material MM/kitosan/GTMAC yang paling baik dalam mengkatalisis reaksi esterifikasi adalah anion hidroksida dengan 87% *yield* dan 94% konversi. Setelah hidroksida, urutan katalis dengan performa katalitik selanjutnya adalah MM/Chi/GTMAF (85% *yield*, 93% konversi) > MM/Chi/GTMAC (84% *yield*, 93% konversi) > MM/Chi/GTMAB (75% *yield*, 94% konversi) > MM/Chi/GTMAI (71% *yield*, 90% konversi). Sebagai tambahan, katalis yang dipreparasi berpotensi untuk digunakan kembali (*recycleable*) dengan 4 kali penggunaan. Dengan demikian, dapat disimpulkan bahwa MM/kitosan/GTMAC telah berhasil dipreparasi dan menunjukkan aktivitas yang baik untuk mengkatalisis reaksi esterifikasi asam levulinat dan etanol. Material dengan kekuatan dan jumlah situs basa tertinggi adalah yang paling efektif, karena anion basanya lebih mudah menyumbangkan pasangan elektron bebasnya ke etanol sebagai reaktan.

Kata kunci: Material magnetik, kitosan, garam amonium kuarterner, katalis basa heterogen, etil levulinat