

## SINTESIS KATALIS PADAT $\text{SO}_4^{2-} / \text{TiO}_2$ DENGAN METODE IMPREGNASI DAN APLIKASINYA PADA METANOLISIS MINYAK JELANTAH

Joice Manga<sup>1)</sup>, Wahyu Budi Utomo<sup>2)</sup>, Sakius Ruso<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Jurusan Teknik Kimia Politeknik Negeri Ujung Pandang, Makassar

### ABSTRACT

This research relates to the utilization of cooking oil waste as a source of raw material for biofuel through methanolysis reaction using heterogeneous / solid  $\text{SO}_4^{2-} / \text{TiO}_2$  catalysts. The long-term goal to be achieved is the mastery of biofuel production technology by utilizing waste or used cooking oil and using catalysts that are environmentally friendly and economical so that they can contribute to increasing national energy security. The research activity begins with the synthesis of catalysts by impregnation method, then followed by chemical reactions methanolysis. The  $\text{SO}_4^{2-} / \text{TiO}_2$  catalyst diffractogram shows that at position  $2\theta = 26^\circ$  there is a peak with the highest intensity. This indicates that  $\text{TiO}_2$  is in the anatase phase. Besides that the success of synthesis can be seen in FTIR spectrum where sulfate ions coordinated with  $\text{Ti}^{4+}$  metal cations are shown on the appearance of absorption peaks of 1250.96, 1150.96 and 1098.68  $\text{cm}^{-1}$ . Catalyst performance has been tested by identifying product composition using GC-MS and acid base titration. The components of product are classified as  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$  short carbon chain fatty acids,  $\text{C}_3\text{H}_4$  aliphatic compounds, and  $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$  palmitic acid ethyl ester.

**Keywords:** *heterogeneous catalyst, methanolysis, fatty acids, biofuels, used cooking oil*

### 1. PENDAHULUAN

Bagi masyarakat Indonesia, minyak goreng adalah komoditi yang sangat dibutuhkan. Sehingga menimbulkan banyaknya minyak goreng bekas, yang tidak dapat dikonsumsi lagi. Hal ini, akan mencemari lingkungan dan mengganggu kesehatan. Minyak goreng bekas merupakan limbah yang masih bermanfaat jika olah untuk penggunaan lain. Untuk itu berbagai upaya dilakukan dalam mengolahnya. Pada penelitian ini akan dicoba untuk mengolahnya menjadi sumber bahan bakar terbarukan. Potensi komponen asam lemak bebas yang tinggi, maka minyak jelantah dapat sebagai bahan baku untuk biodiesel. Asam lemak menjadi komponen dominan sebagai hasil dari cracking trigliserida karena temperature yang penggorengan yang tinggi.

Aplikasi katalis sangat penting dalam industri karena dapat menurunkan energi aktivasi reaksi dan meningkatkan laju reaksi. Dalam industri lebih dari 75% proses produksi bahan kimia disintesis dengan bantuan katalis. Katalis dapat bereaksi untuk membentuk intermedit dengan reaktan dan akan ditemukan kembali dalam langkah berikutnya sehingga tidak dikonsumsi dalam reaksi (Chang, 2010). Katalis dapat dibedakan ke dalam dua golongan utama berdasarkan perbedaan fase antara katalis dan reaktan. Jika reaktan-reaktan yang bereaksi dan katalis memiliki fase yang sama, maka katalis yang digunakan masuk golongan katalis homogen. Katalis ini memiliki keunggulan antara lain aktivitas dan selektivitas tinggi, tidak mudah teracuni oleh keberadaan pengotor, mudah dioperasikan dan mudah dimodifikasi.

Sedangkan kelemahannya adalah sulit dipisahkan dari campuran reaksi, kurang stabil pada suhu tinggi. Jika fase reaktan dan fase katalis berbeda, maka katalis tersebut masuk golongan katalis heterogen, misalnya padatan dalam reaksi gas. Dibandingkan dengan katalis homogen, katalis heterogen memiliki kelebihan antara lain kestabilan termalnya relative tinggi sehingga dapat digunakan untuk reaksi yang memerlukan produk (Furuta et al., 2004). Jenis-jenis oksida logam tersebut adalah oksida logam alkali, oksida logam alkali tanah, oksida logam transisi dan oksida logam campuran. Selain sebagai situs aktif, oksida logam dapat dimodifikasi menjadi penyangga atau matriks katalis. Oksida logam transisi (titanium oksida) berfungsi sebagai situs aktif katalis dan bersifat asam.. Salah satu teknologi terbaru dalam rangka sintesis katalis adalah penggunaan penyangga katalis.

Penyangga-penyangga katalis umumnya bertujuan memperbesar luas permukaan dan volume pori sehingga katalis asam dapat ditempatkan didalamnya sebanyak-banyaknya. Oksida-oksida logam umumnya memiliki kestabilan mekanik dan termal yang baik, luas permukaan spesifik yang tinggi dengan ukuran dan volume pori yang besar sehingga cocok digunakan sebagai penyangga

<sup>1)</sup> Korespondensi penulis: Joice Manga, Telp. 082344666788, joicemanga@yahoo.com.au

katalis. Berikut ini adalah beberapa contoh oksida-oksida logam yang digunakan sebagai penyangga katalis, yang mana kemudian setelah melalui proses sulfonasi akan menjadi katalis padat :  $\text{SO}_4^{2-} / \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SO}_4^{2-} / \text{TiO}_2$ ,  $\text{SO}_4^{2-} / \text{ZrO}_2$ , dan  $\text{SO}_4^{2-} / \text{SnO}_2$  (Garcia et al., 2008). Proses preparasi katalis ditetapkan menggunakan metode impregnasi dengan pertimbangan bahwa situs aktif akan terdifusi dengan baik dan tahapan perlakuan tidak akan menyebabkan kerusakan pada struktur penyangga. Penelitian ini akan memanfaatkan potensi minyak jelantah dengan mensintesis katalis padat (heterogen) menggunakan oksida logam  $\text{TiO}_2$  yang telah tersulfatasi melalui metode impregnasi.

## 2. METODE PENELITIAN

### 2.1 Sintesis Katalis $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$

Mula-mula 10 gram  $\text{TiO}_2$  direndam di dalam  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2M. Perbandingan volume  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dan serbuk  $\text{TiO}_2$  ditetapkan 2:1. Campuran kemudian diaduk terus selama 6 jam dengan kecepatan 300 rpm dan setelah itu dilakukan. Padatan dikeringkan pada suhu  $105^\circ\text{C}$  selama 24 jam dan dilanjutkan dengan kalsinasi di dalam tanur pada suhu  $400^\circ\text{C}$  selama 4 jam.

### 2.2 Reaksi Metanolisis Minyak Jelantah

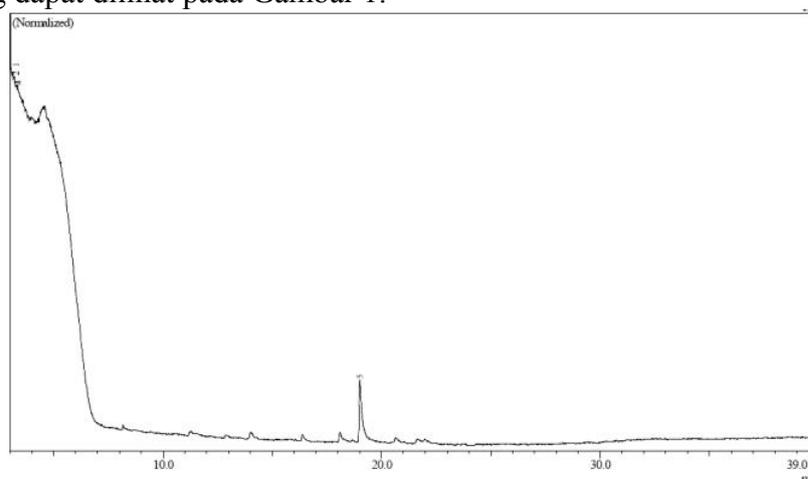
Mula-mula 10 gram bahan baku, dimasukkan ke dalam reaktor labu yang dikondisikan pada suhu  $80^\circ\text{C}$  dengan kecepatan pengaduk 250 rpm. Berturut-turut dimasukkan sejumlah metanol dengan rasio berat 3:1 terhadap bahan dan sejumlah katalis padat dengan rasio berat terhadap baku sebesar 20%. Setelah reaktor dihidupkan dan mencapai kondisi operasi yang diinginkan, ditetapkanlah waktu mulai reaksi selama 4 jam. Analisis penentuan produk pada percobaan dilakukan dengan menggunakan titrasi asam-basa dan GC-MS (GCMS-QP2010 ULTRA SHIMADZU).

### 2.3 Karakterisasi Katalis

Material  $\text{TiO}_2$  dan  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$  dikarakterisasi menggunakan XRD radiasi  $\text{Cu K}_\alpha$  (Bruker AXS D8 advance). Karakterisasi FTIR : untuk indikasi gugus  $\text{TiO}$  dan  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$  dan mikrograf (SEM) katalis  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ .

## 3. HASIL DAN DISKUSI

Percobaan metanolisis minyak jelantah menggunakan bantuan katalis  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$  telah dilakukan. Waktu reaksi berlangsung 4 jam, rasio berat metanol terhadap minyak jelantah 3 :1 dan katalis 20% (b/b). Sampel bahan baku dan produk dianalisis dengan titrasi asam-basa untuk mendapatkan kadar asam lemak bebas yang dapat dijadikan indikasi keberhasilan. Hasil analisis FFA yang diperoleh untuk bahan baku adalah 12,76 mgrek/g dan produk adalah 38,71 mgrek/g. Hal ini menunjukkan bahwa adanya peningkatan kadar asam lemak bebas sebesar lebih dari 200% atau menjadi 3 kali lebih besar. Selain itu komponen produk dianalisis melalui instrumen GC-MS dan menghasilkan kromatogram yang dapat dilihat pada Gambar 1.



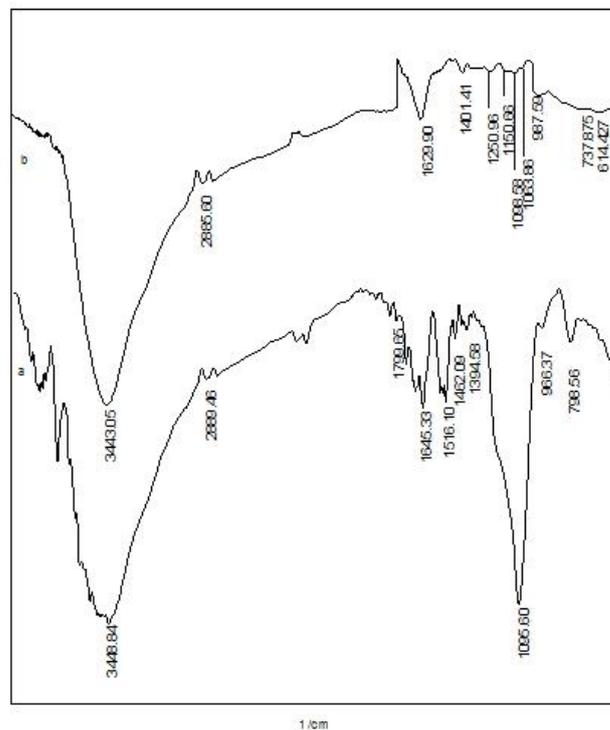
Gambar 1. Kromatogram produk metanolisis minyak jelantah

Pada kromatogram ini memperlihatkan bahwa produk metanolisis minyak jelantah dapat diindikasikan dengan analisis GC-MS. Data-data komposisi produk dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Komponen-komponen senyawa pada produk metanolisis

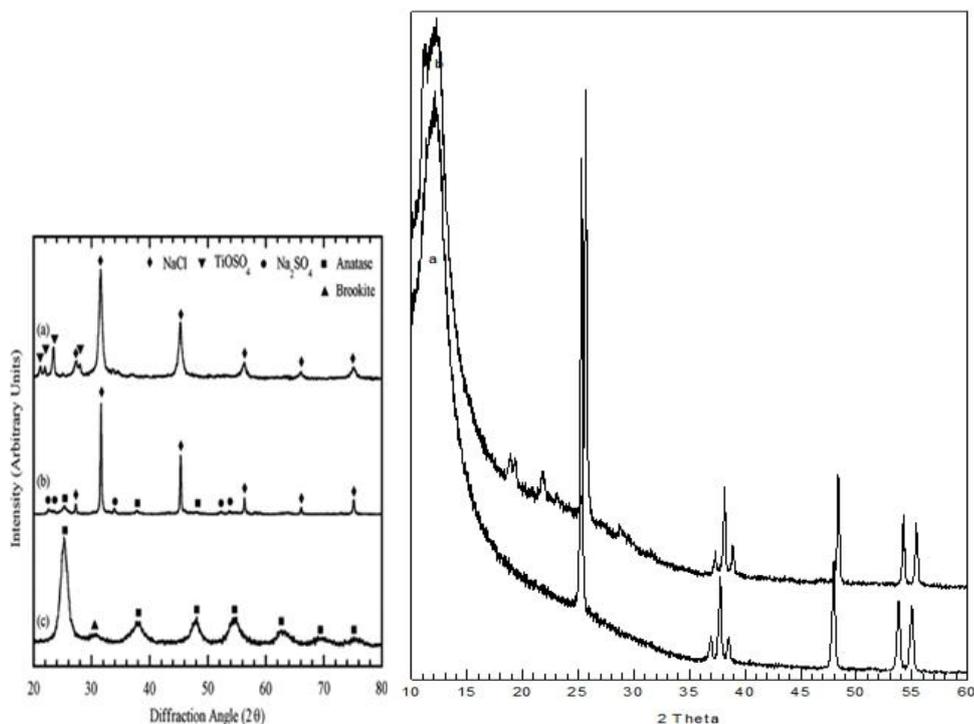
No.	Nama	Rumus Molekul	% Area (komposisi)
1	<i>(1,1'-Bibicyclo(2,2,2)Octane)-4-Carboxylic Acid</i>	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	48,64
2	<i>1-Propyne(Propuna)</i>	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	18,46
3	<i>1,2-Propadiene</i>	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	12,15
4	<i>Hexadecanoic acid,ethyl ester</i>	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	20,75

Pada tabel 1. komponen asam lemak meningkat setelah proses metanolisis menggunakan katalis SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/TiO<sub>2</sub>. Dari hasil analisis GC-MS diketahui bahwa asam lemak tersebut adalah *(1,1'-Bibicyclo(2,2,2)Octane)-4-Carboxylic Acid* sebanyak 48,64%. Rumus molekul senyawa ini adalah C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> yang merupakan asam karboksilat berantai karbon pendek dengan struktur siklik. Selain itu terdapat juga komponen senyawa C<sub>3</sub>H<sub>4</sub> sebagai propuna dan 1,2-propadiena sejumlah 20,61% dan sisanya etil ester heksadekanoat sebagai ester dari minyak.



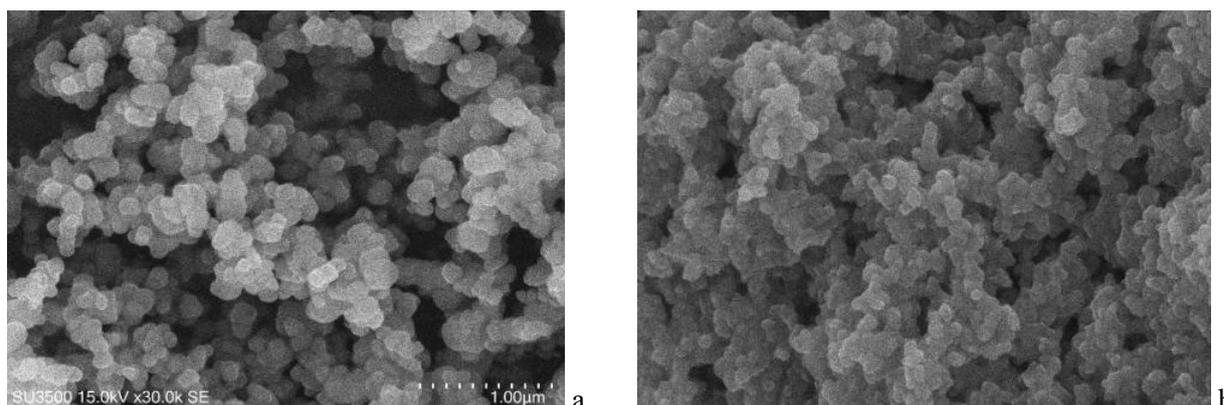
Gambar 2. (a).Spektrum FTIR TiO<sub>2</sub> dan (b).Spektrum FTIR Katalis SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/TiO<sub>2</sub>

Material katalis, dikarakterisasi menggunakan FTIR untuk mengindikasikan puncak gugus SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> pada TiO<sub>2</sub> sebelum dan setelah impregnasi. Pada gambar 2 kehadiran gugus sulfat S=O dapat terindikasi pada puncak serapan 1401,41 cm<sup>-1</sup> (1410- 1380). Hal ini telah dilakukan oleh Esteban *et al*, 2008 bahwa respon dari puncak ini akan muncul setelah melalui proses kalsinasi 400°C. Sedangkan ion sulfat yang terkoordinasi dengan kation logam Ti<sup>4+</sup> ditunjukkan pada munculnya puncak serapan 1250,96 1150,96 dan 1098,68 cm<sup>-1</sup>. Sedangkan gugus TiO<sub>2</sub> terindikasi dari vibrasi Ti-O-Ti dengan munculnya puncak pada serapan lemah sekitar 2330.95 cm<sup>-1</sup>(Is Fatimah *et al.*, 2008). Untuk ikatan O=H hadir pada kedua material ini, yang masing-masing berada pada puncak yang 3448,84 cm<sup>-1</sup> dan 3443,05 cm<sup>-1</sup>. Menurut Rahmawati *et al.*, 2013 bahwa material ini masih terdapat kandungan air dan sangat mudah mengabsorb air.



Gambar 3. Difraktogram  $\text{TiO}_2$  dan Difraktogram Katalis  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$

Hasil pengukuran XRD yang dapat dilihat pada gambar 3, mula-mula  $\text{TiO}_2$  (a) terindikasi dengan keberadaan puncak pada  $2\theta = 25^\circ$ . Kemudian  $\text{TiO}_2$  ini dimodifikasi menjadi katalis melalui metode impregnasi dan kalsinasi, maka puncak tersebut bergeser ke  $2\theta = 26^\circ$  sebagai intensitas yang sangat tinggi. Hal ini menunjukkan karakteristik  $\text{TiO}_2$  telah berada pada fase anatase. Kehadiran  $\text{TiO}_2$  pada fase anatase akan memberikan luas permukaan yang lebih besar dan ukuran yang lebih kecil dibandingkan fase rutil dan brokit. Selain itu pada awal difraktogram terlihat adanya puncak, hal ini menunjukkan bahwa struktur material  $\text{TiO}_2$  dan katalis  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$  merupakan amorphous atau berpori. Kedua karakteristik ini menyebabkan  $\text{TiO}_2$  berpotensi untuk diintegrasikan menjadi pendukung katalis ataupun diaplikasikan sebagai adsorben.



Gambar 4. Mikrograf (SEM) (a).  $\text{TiO}_2$  dan (b). katalis  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$

Pada Gambar 4, hasil analisis SEM menunjukkan bahwa struktur kedua material ini berpori. Struktur katalis  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ , terlihat dinding-dinding  $\text{TiO}_2$  menjadi lebih tebal dan membentuk aglomerasi setelah dimpignasi dengan asam sulfat. Hal ini menjelaskan bahwa sulfat telah terkoordinasi dengan  $\text{TiO}_2$  yang fungsinya sebagai pendukung atau matriks pada katalis.

#### 4. KESIMPULAN

Katalis heterogen  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$  telah berhasil disintesis dengan metode impregnasi dan telah dikarakterisasi melalui analisis instrumen XRD dan FTIR. Selain itu performa katalis juga telah diuji untuk diaplikasikan pada metanolisis minyak jelantah menjadi asam lemak dengan rantai karbon pendek, senyawa alifatik dan etil ester. Berdasarkan karakteristik komposisi tersebut, produk ini memungkinkan dijadikan sebagai alternatif bahan bakar nabati.

#### 5. DAFTAR PUSTAKA

- Chang, 2010, *Chemistry*, Tenth Edition. ed. Mc.Graw-Hill.
- Furuta, S., Matsushashi, H., Arata, K., 2004, *Catalytic action of sulfated tin oxide for etherification and esterification in comparison with sulfated zirconia*, J. Appl. Catal. Gen. 269, 187–191. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.04.017>
- Garcia, C.M., Teixeira, S., Marciniuk, L.L., Schuchardt, U., 2008, *Transesterification of soybean oil catalyzed by sulfated zirconia*, J. Bioresour. Technol. 99, 6608–6613. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.09.092>
- Esteban Benito, H., Del Angel Sanchez, T., Garcia Alamilla, R., Hernandez, J.M., Sandoval Robles, G., and Paraguay Delgado, F., 2014, *Synthesis And Physicochemical Characterization of Titanium Oxide Obtained by Thermal Hydrolysis of Titanium Tetrachloride*, J. Brazilian Journal of Chemical Engineering., Vol 31., No.03., pp. 737-745.
- Is Fatimah, Dwiwarso Rubiyanto, Torikul Huda, 2008, *Peranan Katalis  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -Montmorillonit pada Reaksi Konversi Sitronelal Menjadi Isopulegol*, J. Reaktor 12, 83–89.
- Rahmawati, Intaningrum, Istadi, 2013, *Pembuatan dan karakterisasi katalis Heterogen  $\text{SO}_4^{2-}$  - ZnO dan  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZnO}$  dengan metode Kopresipitasi dan Impregnasi untuk Produksi Biodiesel dari Minyak Kedelai*, J. Teknol. Kim. Dan Ind., 4 2, 243–252.