

Sintesis Zirkonia Tersultasi dengan Promotor Gallium Oksida

by Zelyka Ananda Putri

Submission date: 28-Jul-2021 10:53AM (UTC+0700)

Submission ID: 1624925964

File name: turniti_zelyka_ananda.docx (821.58K)

Word count: 5137

Character count: 32626

BAB I

PENDAHULUAN

1.1. Latar Belakang

Indonesia merupakan salah satu negara penghasil minyak kelapa sawit terbesar di dunia. Minyak kelapa sawit sangat berpotensi untuk menjadi sumber energi menggantikan bahan bakar fosil. Minyak inti sawit mengandung asam laurat sekitar 50%. Kandungan asam laurat yang tinggi dalam minyak inti kelapa sawit sangat berpotensi digunakan sebagai bahan baku untuk pembuatan biodiesel (*Fatty Acid Methyl Ester* atau FAME) untuk menggantikan bahan bakar diesel yang berasal dari fosil (Hasibuan et al., 2016).

Biodiesel (metil ester) dapat disintesis melalui reaksi esterifikasi dengan mereaksikan asam lemak dan alkohol menggunakan katalis asam. Katalis asam yang digunakan berupa katalis asam selain berfungsi sebagai mempercepat reaksi juga berfungsi sebagai penarik air. Hal ini disebabkan karena reaksi esterifikasi adalah reaksi kesetimbangan yang dapat menghasilkan air. Tanpa katalis, konversi produk yang dihasilkan bisa mencapai maksimum tetapi reaksi berjalan lambat (Arfah et al., 2015).

Katalis asam maupun basa dibagi menjadi katalis homogen atau heterogen. Sebagian besar produksi biodiesel sudah meninggalkan katalis homogen yang bersifat korosif juga tidak dapat digunakan kembali dan menghasilkan limbah yang perlu dinetralkan. Katalis heterogen memiliki banyak keuntungan diantaranya mudah dipisahkan dari produknya karena memiliki fasa yang berbeda dan tidak menghasilkan sabun jika bereaksi dengan FFA (*Free Fatty Acid*), lebih ramah lingkungan, lebih murah, dan tidak bersifat korosif (Sisca, 2018). Sebagai contoh katalis heterogen halloysite yang digunakan didalam reaksi esterifikasi asam laurat memberikan hasil konversi ester yang begitu tinggi sebesar 94,97% dimana katalis heterogen halloysite juga memiliki aktivitas katalitik potensial yang lebih tinggi dan dapat digunakan berulang kali untuk reaksi esterifikasi (Zatta et al., 2011).

Zirkonia (ZrO_2) merupakan salah satu kekayaan mineral yang dimiliki oleh Indonesia. Aplikasi zirkonia sangat luas baik dalam bidang industri maupun medis,

misalnya SOFC (*Solid Oxide Fuel Cell*), keramik, biomaterial maupun katalis. Zirkonia dapat dimodifikasi dengan asam sulfat membentuk katalisator dengan sifat keasaman tinggi yang disebut sebagai zirkonia tersulfatasi. Zirkonia tersulfatasi adalah katalis asam heterogen yang potensial dalam pengembangan katalis ramah lingkungan (Ammar et al., 2018). Katalis zirkonia tersulfatasi dilaporkan memiliki kinerja yang baik serta aktivitas katalitik katalis yang tinggi dibanding katalis lain dalam reaksi transesterifikasi akan tetapi zirkonia tersulfatasi memiliki kelemahan jika digunakan dalam reaksi dengan medium air dapat mengalami pelepasan gugus sulfat sehingga menurunkan keasaman dan aktivitas katalitiknya (Berrones et al., 2014).

Gallium merupakan bahan yang paling baik untuk dijadikan sebagai promotor dikarenakan gallium mempunyai kelebihan, yaitu atom gallium mempunyai jejari yang hampir sama dengan zinc sehingga hanya menyebabkan deformasi ke kisi yang kecil meskipun konsentrasi gallium tinggi. Atom gallium memiliki konduktivitas yang lebih baik dibandingkan aluminium (Marwoto & Wibowo, 2015). Menurut penelitian (Chen et al., 2006) penambahan promotor Ga dapat memberikan keasaman Bronsted yang lebih tinggi dibanding promotor Al untuk sampel katalis zirkonia tersulfatasi, sehingga katalis zirkonia tersulfatasi dengan promotor gallium dapat digunakan untuk reaksi esterifikasi.

Berdasarkan uraian tersebut, maka pada penelitian ini dilakukan sintesis dan karakterisasi katalis zirkonia tersulfatasi dengan promotor gallium oksida (Ga_2O_3) dan aplikasinya pada reaksi esterifikasi asam laurat. Katalis zirkonia tersulfatasi dengan promotor gallium oksida dikarakterisasi dengan menggunakan *X-ray Diffraction* (XRD) dan *Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive Spectroscopy* (SEM-EDS). Reaksi esterifikasi asam laurat dengan menggunakan katalis tersebut dilakukan dengan variasi konsentrasi katalis dan hasil esterifikasi asam laurat dianalisis dengan menggunakan *Gas Chromatography–Mass Spectrometry* (GC-MS).

1.2. Rumusan Masalah

1. Bagaimana karakteristik katalis zirkonia tersulfatasi dengan promotor Ga_2O_3 .
2. Bagaimana uji aktivitas katalitik berdasarkan konsentrasi zirkonia tersulfatasi dengan promotor Ga_2O_3 terhadap reaksi esterifikasi asam laurat.
3. Apa variasi konsentrasi katalis terbaik dalam esterifikasi asam laurat berdasarkan jumlah FAME (*Fatty Acid Methyl Ester*) yang diperoleh.

1.3. Tujuan Penelitian

1. Melakukan sintesis dan karakterisasi katalis zirkonia tersulfatasi dengan promotor Ga_2O_3 .
2. Mempelajari uji aktivitas katalitik zirkonia tersulfatasi dengan promotor Ga_2O_3 terhadap reaksi esterifikasi asam laurat.
3. Menentukan variasi konsentrasi katalis terbaik dalam esterifikasi asam laurat berdasarkan jumlah FAME (*Fatty Acid Methyl Ester*) yang diperoleh.

1.4. Manfaat Penelitian

Penelitian ini diharapkan dapat memberikan manfaat dalam proses produksi biodiesel dari asam laurat menggunakan katalis padatan yang bersifat *reusable* dan efisien.

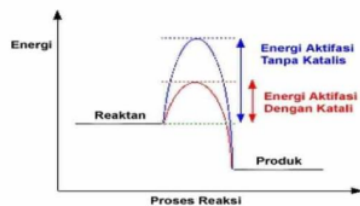
BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Katalis

Suatu zat yang dapat meningkatkan laju reaksi dan akan terbentuk kembali dalam kondisi tetap setelah reaksi disebut juga dengan katalis, katalis terlibat dalam reaksi dan memberikan mekanisme baru dengan energi pengaktifan yang lebih mudah dibandingkan reaksi tanpa katalis. Katalis mempercepat reaksi kimia tetapi tetap tidak berubah sampai proses berakhir, katalis banyak digunakan di industri dan penelitian guna mengoptimalkan distribusi produk dan meningkatkan selektivitas produk (Supriyanto et al., 2019). Katalis dapat meningkatkan laju reaksi tetapi tidak mengubah stoikiometri atau konstanta kesetimbangan reaksi, walaupun jumlah katalis sedikit tetapi katalis dapat mengakibatkan perubahan laju reaksi yang besar (Setyawan P H, 2009).

Cara kerja katalis untuk meningkatkan laju reaksi dengan mempengaruhi energi pengaktifan suatu reaksi kimia, keberadaan katalis akan menurunkan energi pengaktifan atau energi aktivasi sehingga reaksi dapat berjalan dengan cepat ketika menggunakan katalis (Utomo & Laksono, 2007). Syarat berlangsungnya suatu reaksi pertama terjadi tumbukan dengan orientasi yang tepat dan yang kedua disertai dengan energi yang cukup atau melebihi energi aktivasi reaksi. Dengan menggunakan katalis syarat berlangsungnya suatu reaksi dapat berjalan dengan baik. Katalis dapat membuat reaktan berubah lebih mudah menjadi produk dengan cara menurunkan energi aktivasi menjadi lebih rendah. Ada beberapa sifat katalis diantaranya katalis tidak mengubah kesetimbangan dan katalis berpengaruh pada sifat kinetik seperti mekanisme reaksi. Secara umum katalis dibagi menjadi dua jenis berdasarkan pada kesamaan fase dengan reaktan dan produk, yaitu katalis homogen dan katalis heterogen (Arita et al., 2008).



Gambar 1. Diagram Reaksi Tanpa dan Dengan Katalis

- Katalis Homogen

Katalis homogen adalah interaksi katalis yang mempunyai fasa yang sama dengan fasa reaktannya (Utomo & Laksono, 2007). Proses pembuatan biodiesel menggunakan katalis

homogen seperti asam dan basa banyak menimbulkan permasalahan pada produk yang dihasilkan, contohnya masih mengandung katalis dan harus dilakukan separasi lagi (Aziz, Nurbayti, & Rahman, 2012). Ada beberapa parameter dalam katalis homogen yang sangat penting seperti suhu, tingkat pemuatan katalis, pencampuran, rasio molar, dan waktu reaksi. Katalis homogen terdiri dari dua jenis yaitu katalis homogen bersifat asam dan basa. Katalis homogen asam yang biasa digunakan adalah HCl, H₂SO₄, dan H₃PO₄ sedangkan katalis homogen basa NaOH dan KOH (Helwani et al., 2009).

- Katalis Heterogen

Katalis yang mempunyai fasa yang berbeda dengan fasa reaktannya disebut dengan katalis heterogen. Reaksi katalis heterogen biasanya menggunakan katalis padatan dimana interaksi terjadi di permukaan padatan/gas atau cairan/padatan. Agar interaksi reaktan dengan pusat aktif katalis dapat berlangsung, reaktan harus berpindah dari fasa cair ke permukaan katalis. Reaksi katalis heterogen memiliki tahapan-tahapan yang lebih kompleks dibanding dengan reaksi katalis homogen, hal dikarenakan pada saat reaksi katalis heterogen tidak terdistribusi merata ke dalam media reaksi. Ada lima tahap pada reaksi katalis heterogen agar reaksi berjalan sempurna yaitu : (Utomo & Laksono, 2007).

- a. Transpor reaktan ke permukaan katalis
- b. Interaksi (adsorpsi) reaktan pada katalis.
- c. Reaksi pada permukaan katalis yang melibatkan satu atau lebih reaktan
- d. Teradsorpsi.
- e. Desorpsi produk dari permukaan katalis
- f. Transpor produk menjauh dari katalis.

Katalis heterogen memiliki kelebihan sangat mudah dipisahkan dari sistem pada akhir proses reaksi dan dapat digunakan kembali. Penggunaan katalis heterogen tidak membentuk produk samping berupa pembentukan sabun melalui netralisasi asam lemak bebas atau saponifikasi trigliserida. Beberapa contoh katalis heterogen yang sudah digunakan dalam proses transesterifikasi misalnya MgO, SrO, Zeolit, ZnO, TiO₂, CaO, CaCO₃, dan Al₂O₃ (Kurniasih, 2018).

2.2. Zirkonia Tersulfatasi

Zirkonium adalah nama logam yang berasal dari bahasa arab dan dikenal dengan permata dari zaman kuno. Zirkonia merupakan polimorf dalam tiga bentuk : monoklinik, kubik, dan tetragonal, zirkonia yang murni bersifat monoklinik pada suhu kamar dan zirkonia

memiliki sifat mekanik yang baik (Piconi & Maccauro, 1999). Sebagai salah satu kekayaan yang dimiliki oleh Indonesia, zirkonia memiliki banyak keunggulan diantaranya konduktivitas listrik dan konduktivitas termal serta ekspansi termal yang rendah. Dikarenakan memiliki banyak keunggulan aplikasi zirkonia sangat luas dalam bidang industri dan medis, misalnya SOFC (*Solid Oxide Fuel Cell*), biomaterial, katalis maupun keramik (Amma et al., 2018). Zirkonia banyak diaplikasikan menjadi bahan keramik dan bahan gigi karena ketangguhan transformasi fasa yang unik, konduktivitas ionic suhu tinggi, biokompatibilitas yang luar biasa dan stabilitas kimia katalis zirkonia (Li et al., 2020).

Zirkonia dapat dimodifikasi dengan asam sulfat membentuk katalisator dengan sifat keasaman yang tinggi disebut dengan zirkonia tersulfatasi. Zirkonia tersulfatasi merupakan katalis asam heterogen yang ramah lingkungan dan dapat digunakan untuk isomerisasi alkana pada temperatur yang rendah dan transformasi senyawa organik lainnya karena sifat asamnya yang kuat (Amma et al., 2018). Sisca (2018) melaporkan zirkonia sulfat merupakan contoh katalis asam kuat yang menunjukkan sisi katalitik yang tinggi, dimana efek katalitik didalam reaksi esterifikasi penting untuk produksi bahan bakar biodiesel karena asam lemak bebas dalam minyak rendah maka dari itu katalis zirkonia tersulfatasi sangat baik dipakai dalam reaksi esterifikasi.

2.3. Promotor Gallium Oksida

Promotor atau penambahan situs aktif yang bersifat asam merupakan salah satu faktor yang dapat meningkatkan aktivitas katalis heterogen, promotor juga dapat meningkatkan tingkat keasaman katalis guna untuk menaikkan *yield* dari biodiesel, promotor yang bersifat asam bertanggung jawab dalam reaksi esterifikasi dan diharapkan tersebar di permukaan katalis (Rahmawati et al., 2013). Promotor komponen logam pada katalis diharapkan dapat meningkatkan luas permukaan katalis sehingga situs aktif dalam katalis juga meningkat, situs aktif yang dimaksud adalah situs yang berperan didalam reaksi katalisis, baik situs asam lewis ataupun situs asam bronsted (Badriyah & Kadarwati, 2012).

Unsur – unsur golongan III seperti B, Al dan Ga biasanya digunakan untuk meningkatkan konduktivitas. Diantara bahan promotor, gallium merupakan bahan yang paling baik dikarenakan gallium mempunyai beberapa keuntungan, yang pertama atom gallium mempunyai jejari yang hampir sama dengan zinc sehingga hanya menyebabkan deformasi ke kisi yang kecil meskipun konsentrasi gallium tinggi dan juga gallium kurang reaktif dan lebih tahan terhadap oksidasi. Atom gallium memiliki konduktivitas yang lebih baik dibandingkan alumunium (Marwoto & Wibowo, 2015).

Material gallium oksida menjadi salah satu material yang sangat menarik untuk diteliti dikarenakan dapat diaplikasikan sebagai bahan dielektrik, sensor kimia. Pemanfaatan gallium oksida sebagai sensor gas dikarenakan gallium oksida stabil pada temperatur tinggi dan konduktivitasnya bergantung pada lingkungan atmosfer (Wibowo dkk, 2013). Pada penelitian sebelumnya yang menggunakan gallium sebagai promotor katalis zirkonia tersulfatasi terbukti jika promotor gallium dapat meningkatkan dan menstabilkan aktivitas katalis serta terjadi peningkatan reaksi reduksi oksidasi didalam reaksi tersebut (Hwang & Mou, 2009). Penambahan Gallium sebagai promotor dapat menstabilkan aksi katalitik dalam suhu sedang serta Gallium mempengaruhi spesies sulfat pada zirkonia sehingga berdampak pada sifat redoks katalisator (Cao et al., 2004). Menurut (Chen et al., 2006) Gallium memiliki rasio asam Bronsted dan Lowry lebih banyak dibanding Al.

Brønsted acidity : $\text{Fe}=\text{SZ} > \text{Ga}=\text{SZ} > \text{SZ-1:0N} \approx \text{Al}=\text{SZ}$

Lewis acidity : $\text{Fe}=\text{SZ} \approx \text{Al}=\text{SZ} > \text{SZ-1:0N} > \text{Ga}=\text{SZ}$

B=L ratio : $\text{Ga}=\text{SZ} \approx \text{SZ-1:0N} > \text{Fe}=\text{SZ} \approx \text{Al}=\text{SZ}$

Total acidity : $\text{Fe}=\text{SZ} \approx \text{SZ-1:0N} > \text{Al}=\text{SZ} > \text{Ga}=\text{SZ}$

2.4 . Asam Laurat

Asam laurat adalah asam lemak dominan yang terdapat di dalam minyak kelapa sekitar 48,2 %. Asam laurat yaitu asam lemak berantai sederhana yang baik untuk kesehatan, asam laurat banyak dijumpai didalam susu ibu. Di dalam tubuh asam laurat akan diubah menjadi monogliserida laurat yang bekerja sebagai antiviral, anti bakteri dan anti protozoa. Asam laurat C12 diklasifikasikan sebagai medium-chain triglycerides (MCT) dan digunakan sebagai komponen penting dalam ramuan kesehatan serta sebagai formulasi makanan bayi (Hayati, 2009).

Asam laurat merupakan salah satu asam lemak jenuh dimana asam laurat ini rantai karbonnya tidak mempunyai ikatan rangkap, asam laurat terdapat pada minyak kelapa, minyak kelapa sawit dan minyak bunga matahari. Asam lemak jenuh merupakan asam lemak normal yang dibuat oleh tubuh serta tidak mengganggu fungsi enzim, asam lemak jenuh tidak menghambat pengikatan insulin dan juga menurunkan kadar lipoprotein (Tuminah, 2012).

Senyawa ester alkil dari minyak nabati dengan alkohol dihasilkan dari proses esterifikasi. Biodiesel disintesis dari ester asam lemak dengan rantai karbon antara C₆-C₂₂, minyak sawit adalah salah satu jenis minyak sawit yang mengandung asam lemak dengan

rantai C₁₄-C₂₀. Asam laurat merupakan komponen yang ada didalam minyak sawit yang dapat diubah menjadi metil laurat melalui reaksi esterifikasi, asam laurat merupakan asam lemak jenuh yang memiliki banyak kelebihan dibanding asam lemak lainnya diantaranya, ester dapat diproduksi pada suhu reaksi yang rendah dan pemurnian metil ester lebih mudah dibanding dengan lemak lainnya karena titik didihnya lebih rendah (Arita et al., 2008)

2.5. Reaksi Esterifikasi

Reaksi antara asam karboksilat dan alkohol membentuk ester disebut dengan reaksi esterifikasi. Reaksi esterifikasi mengkonversi asam lemak bebas yang terkandung di dalam trigliserida menjadi metil ester, namun membentuk campuran metil ester dan trigliserida (Arita et al., 2008). Reaksi esterifikasi dapat digunakan untuk menghilangkan asam lemak bebas, dengan cara mereaksikan asam lemak bebas dengan alkohol dengan bantuan asam sulfat. Reaksi esterifikasi termasuk reaksi bolak balik relatif lambat, untuk mempercepat proses berjalannya reaksi dan untuk meningkatkan hasil, proses esterifikasi harus dilakukan dengan pengadukan yang baik, penambahan katalis dan pemberian reaktan berlebih agar reaksi bergeser ke arah kanan (Aziz, Nurbayti, & Ulum, 2012).

Ada beberapa variabel yang mempengaruhi reaksi esterifikasi, salah satunya ialah katalis. Katalis dalam reaksi esterifikasi dibutuhkan untuk mempercepat reaksi, tanpa bantuan katalis maka reaksi akan berjalan sangat lambat. Hal ini disebabkan kecepatan reaksi tergantung pada autoprotonasi dari asam karboksilat. Katalis yang biasa dipakai dalam reaksi esterifikasi ialah katalis asam mineral, dengan memakai katalis asam mineral bertujuan agar kesetimbangan berjalan dalam waktu yang cepat dan katalis berfungsi sebagai penarik air. Hal ini disebabkan reaksi esterifikasi reaksi kesetimbangan yang dapat menghasilkan air (Jaya et al., 2019). Penelitian yang dilakukan (Wang et al., 2014) esterifikasi asam laurat menggunakan katalis padatan karbon aktif yang telah disulfonasi dan modifikasi, hasil yang didapat jumlah situs asam Bronsted meningkat secara signifikan dan kinerja katalitik yang tinggi untuk esterifikasi serta menunjukkan relativ aktivitas tinggi bertindak sebagai katalisator yang baik.

Metil ester dapat disintesis melalui reaksi esterifikasi yaitu dengan mereaksikan asam lemak dengan alkohol menggunakan katalis asam, ada beberapa faktor yang dapat mempengaruhi produk metil ester yang dihasilkan dari proses esterifikasi, antara lain perbandingan (rasio) molar reaktan, dan juga waktu reaksi yang digunakan. Reaksi esterifikasi asam laurat menjadi metil ester merupakan eakis yang bersifat reversible sehingga reaksi tidak selalu mengikuti perhitungan stoikiometri. Rasio molar yang tepat akan menjadikan kondisi optimum dalam reaksi esterifikasi sehingga produk yang diperoleh banyak dan dapat

mengurangi kemungkinan bahan berlebih yang tidak bereaksi, hal ini dikarenakan reaksi yang berlangsung lama memerlukan energi dan biaya yang lebih besar, sebab waktu reaksi berbanding lurus dengan konsentrasi metil ester yang dihasilkan (Arfah et al., 2015). Namun menurut Arbianti et al (2010), setelah waktu optimum tercapai maka semakin lama waktu reaksi yang berlangsung tidak menambah produk bahkan terjadi penurunan konsentrasi metil laurat akibat metil ester yang terbentuk terhidrolisis oleh air membentuk asam lemak kembali sehingga diperlukan waktu reaksi yang tepat agar menghemat waktu dan mengurangi biaya produksi.

2.6. Karakterisasi

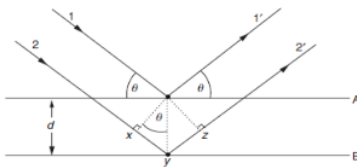
2.6.1. X-Ray Diffraction (XRD)

Untuk mengetahui karakteristik material dapat melalui difraksi sinar x, dari proses difraksi sinar-x dapat mengidentifikasi struktur, ukuran butir, unsur dan parameter kisi suatu Kristal. Berkembangnya teknologi di zaman sekarang maka difraksi sinar-x dapat dilakukan dengan alat X-Ray Diffraction (Wahyuni et al., 2012). Karakterisasi X-Ray Diffraction mengidentifikasi fase *bulk* suatu katalis juga menentukan sifat Kristal atau kristalinasi dari suatu katalis. Katalis kebanyakan memiliki bentuk padatan Kristal seperti oksida logam, zeolite dan logam berpenyangga. Pada analisa XRD Kristal katalis akan memantulkan sinar X yang akan dikirim pada sumber dan diterima oleh detektor, spectrum pantulan yang spesifik akan berhubungan langsung dengan *lattice spacing* kristal yang dianalisa. Pola difraksi diplotkan berdasarkan intensitas peak yang menyatakan peta parameter kisi Kristal sebagai fungsi 2θ dimana θ menyatakan sudut difraksi berdasarkan persamaan Bragg pada persamaan (2.1). Interpretasi hukum Bragg dilakukan berdasarkan asumsi bahwa permukaan sinar X dipantulkan secara mendatar.

$$n\lambda = 2d \sin\theta \dots\dots\dots (1.1)$$

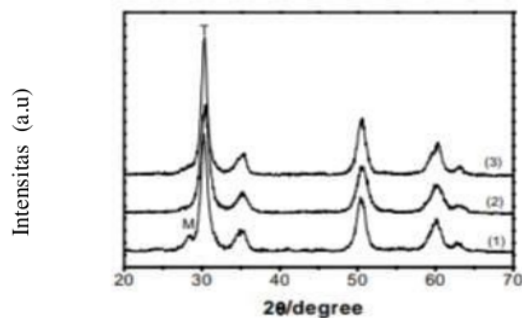
Dimana d adalah jarak antar lapisan atom atau ion yang berdekatan, sedangkan λ menyatakan panjang gelombang radiasi sinar X dan n adalah urutan pantulan (Firdaus et al., 2013). Berdasarkan persamaan Bragg jika seberkas sinar X dijatuhkan pada sampel kristal maka bidang kristal akan membias sinar X yang mempunyai panjang gelombang sama dengan jarak antar kisi dalam kristal tersebut. Sinar yang dibiaskan ditangkap oleh detektor dan kemudian diterjemahkan dalam sebuah puncak difraksi, semakin banyak bidang kristal yang terdapat didalam sampel maka makin kuat intensitas pembiasan yang dihasilkan. Puncak yang muncul pada pola XRD mewakili satu bidang kristal yang memiliki orientasi tertentu dalam sumbu tiga dimensi, puncak – puncak yang didapat dari data pengukuran kemudian dicocokkan

dengan standar difraksi sinar X untuk hampir dari semua jenis material (Latupeirissa et al., 2016).



Gambar 2. Difraksi sinar X pada bidang kristal

Pada penelitian (Cao et al., 2004) dilakukan karakterisasi XRD untuk sampel katalis zirkonia tersulfatasi dengan promotor gallium dan alumunium, didapat difraksi sinar X pada Gambar 3 dibawah ini.



Gambar 3. Difraksi sinar X (1) Zirkonia tersulfatasi, (2) Zirkonia tersulfatasi promotor gallium, (3) Zirkonia tersulfatasi promotor allumunium, (M) monoklinik dan (T) tetragonal.

Hasil XRD didapatkan untuk katalis zirkonia tersulfatasi fase monoklinik hadir bersama dengan fase tetragonal, sedangkan untuk sampel zirkonia tersulfatasi dengan promotor gallium dan allumunium hanya fase tetragonal yang terdeteksi, dimana aktivitas katalitik lebih tinggi pada fase tetragonal dibanding monoklinik.

2.6.2. Keasaman Padatan

Keasaman padatan yang ditentukan didalam percobaan biasanya keasaman total dengan cara gravimetri, didapat dengan pengukuran jumlah milimol basa amonia yang teradsorpsi pada permukaan padatan dimana jumlah basa amonia dari fasa gas diadsorpsi oleh permukaan padatan ekivalen dengan jumlah asam pada permukaan padatan yang menyerap basa tersebut,

dari pengukuran keasaman padatan dapat diketahui bahwa sampel yang dipakai bisa tidak mengadsorpsi amoniak meskipun dalam jumlah yang berbeda-beda (Kadarwati et al., 2010).

Keasaman padatan dapat diartikan dengan banyaknya kekuatan asam dan jumlah situs asam. Penentuan keasaman dengan metode gravimetric adsorpsi amoniak dapat membuktikan keasaman katalis sebanding dengan banyaknya uap ammonia yang teradsorpsi, dimana pada saat proses adsorpsi dilakukan dalam keadaan vakum pada desikator sehingga tidak ada basa lain atau uap air yang teradsorpsi selain ammonia (Matheis F.J.D.P.Tanasale, I Wayan Sutapa, 2014).

2.6.3. *Gas Chromatography–Mass Spectrometry (GC-MS)*

Kromatografi gas adalah metode yang dilakukan untuk pemisahan dan mendeteksi senyawa-senyawa yang mudah menguap didalam suatu campuran. Spektrometer massa merupakan suatu instrument yang dapat menyeleksi molekul-molekul gas bermuatan berdasarkan massa atau beratnya. Kegunaan kromatografi gas untuk melakukan pemisahan dinamis dan identifikasi semua jenis senyawa organik yang mudah menguap dan juga untuk melakukan analisis kualitatif dan kuantitatif senyawa dalam suatu campuran .Sedangkan spektrometer massa selain untuk penentuan struktur molekul, spectrum massa dipakai untuk penentuan analisis kuantitatif (Amin, 2015).

Tujuan mengidentifikasi dengan *Gas Chromatography–Mass Spectrometry (GC-MS)* untuk meyakinkan bahwa hasil sintesis yang diperoleh memang benar merupakan senyawa biodiesel, dan untuk mencari hasilnya tiap puncak hasil GC, dianalisis dengan MS dan dibandingkan dengan data base yang ada (Mahreni, 2014). Penelitian yang dilakukan (Kasanah & Cahyono, 2014) tentang esterifikasi asam laurat menggunakan pelarut butanol dan 2-propanol yang dikarakterisasi menggunakan GC-MS waktu retensi yang didapat berbeda-beda, pada esterifikasi menggunakan pelarut butanol waktu retensi asam laurat 9,04 menit sedangkan ketika esterifikasi menggunakan pelarut 2-propanol waktu retensi asam laurat yang didapat 9,56 menit. Analisis GC-MS yang dilakukan (Rorong J, Henry A, 2008) dalam minyak kelapa dengan waktu pemanasan yang bervariasi didapat waktu retensi untuk metil laurat berbeda-beda, pada pemanasan dengan lama waktu 0 jam waktu retensi metil laurat 8,13, pemanasan dengan lama waktu 1 jam waktu retensi metil laurat 7,34 dan pada pemanasan dengan lama waktu 2 dan 3 jam waktu retensi metil laurat yang didapat 7,35.

2.6.4. *Scanning Electron Microscopy Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (SEM-EDS)*

Scanning electron microscopy berupa mikroskop elektron yang dapat digunakan untuk mempelajari permukaan material dalam daerah makro dan submikron. Teknik analisis SEM menggunakan elektron sebagai sumber pencitraan dan medan elektromagnetik sebagai lensanya. Dengan menggunakan analisa SEM rentang pembesaran dapat terjadi sekitar 100-300.000 kali, sehingga dapat mengidentifikasi perubahan pori yang terjadi pada katalis sebelum dan sesudah dimodifikasi sehingga dapat dibandingkan apakah terjadi perubahan pada sampel, didalam SEM dilengkapi detektor EDS sehingga dapat menganalisis kandungan unsur yang terkandung didalam katalis (Prasetyo et al., 2013).

SEM dapat mengamati struktur maupun bentuk permukaan yang berskala lebih halus, cara kerja SEM dengan menciptakan berbagai gambaran dengan memusatkan suatu berkas cahaya energi elektron tinggi ke permukaan suatu sampel dan sinyal pendeteksian dari interaksi elektron dengan permukaan sampel. Jenis sinyal yang terkumpul dari suatu SEM bervariasi dan dapat meliputi elektron sekunder, karakteristik sinar-rontgen, dan hamburan balik elektron (Ailin et al., 2017).

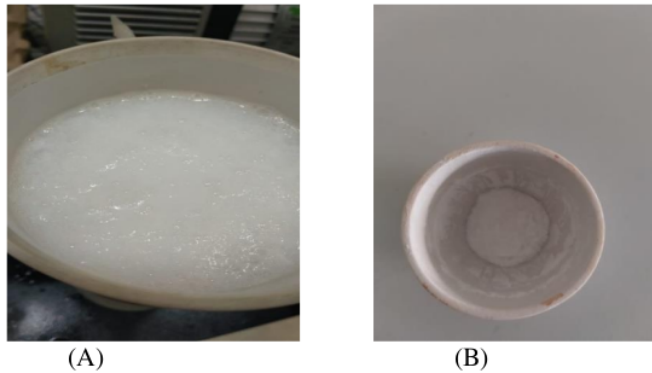
Identifikasi struktur mikro lapisan oksida dengan menggunakan SEM bukan hanya mengambil gambar dan fotografi, namun harus dilakukan dengan teknik dan metode operasi yang benar. Proses pembentukan gambar pada SEM merupakan proses fisika yang merupakan interaksi korpuskular antara elektron sumber dengan atom pada bahan. Walaupun sinyal data yang dihasilkan cukup kuat tetapi karena sering kali obyek pengamatan yang terbilang kecil dan mengandung komponen non konduktif seperti lapisan oksida pada permukaan, SEM dapat memberikan kontras yang relatif rendah terlebih pada perbesaran tinggi, sehingga SEM harus dioperasikan dengan pengaturan parameter elektron seperti high voltage, spot size, bias dan beam current juga parameter optik seperti kontras, fokus dan astigmatismus yang tepat sehingga diperoleh hasil gambar yang optimal secara ilmiah dan tidak memberikan interpretasi ganda. Selain itu, proses pengambilan gambar dan analisis kimia dengan SEM sangatlah dipengaruhi oleh jenis sampel dan cara penanganannya serta teknik preparasinya disamping kemampuan operasional dari operator nya (Sujatno et al., 2017).

BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1. Preparasi Katalis ZrO_2 Tersulfatasi Dengan Dan Tanpa Promotor Ga_2O_3

Penelitian ini diawali dengan sintesis katalis zirkonia tersulfatasi (SZ). Kemudian zirkonia tersulfatasi dengan promotor Ga_2O_3 (Ga/SZ) dengan memvariasikan gallium sulfat terhadap katalis zirkonia tersulfatasi yaitu sebesar 2% (Ga/SZ-2), 5% (Ga/SZ-5) dan 10% (Ga/SZ-10).

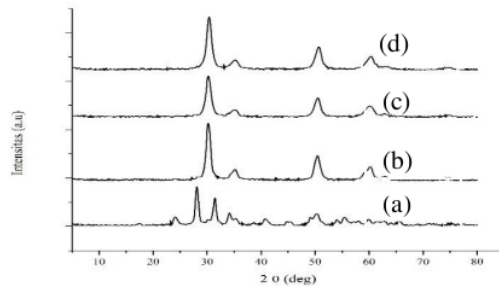


Gambar 5. (A) endapan hidroksida dan (B) padatan serbuk putih yang mengkristal

Berdasarkan gambar diatas sintesis katalis zirkonia tersulfatasi dengan dan tanpa promotor pertama membentuk endapan hidroksida, dimana endapan hidroksida ini masih berbentuk gel. Kemudian dicuci dan disaring hingga bebas ion Cl^- dan dikalsinasi didapat Gambar 5(B) padatan serbuk putih yang mengkristal. Kemudian dikarakterisasi dengan *X-Ray Diffraction* (XRD) dan SEM-EDS serta analisa keasaman.

4.2. Hasil Karakterisasi Analisis *X-Ray Diffraction* (XRD)

Katalis SZ, Ga/SZ-2, Ga/SZ-5, dan Ga/SZ-10 di karakterisasi dengan *X-Ray Diffraction* (XRD) yang bertujuan untuk mengetahui fase kristal yang terbentuk. Pola difraktogram katalis zirkonia dengan dan tanpa promotor Ga_2O_3 ditunjukkan pada Gambar 6.



Gambar 6. Difraktogram katalis (a) SZ (b) Ga/SZ-2 (c) Ga/SZ-5 dan (d) Ga/SZ-10

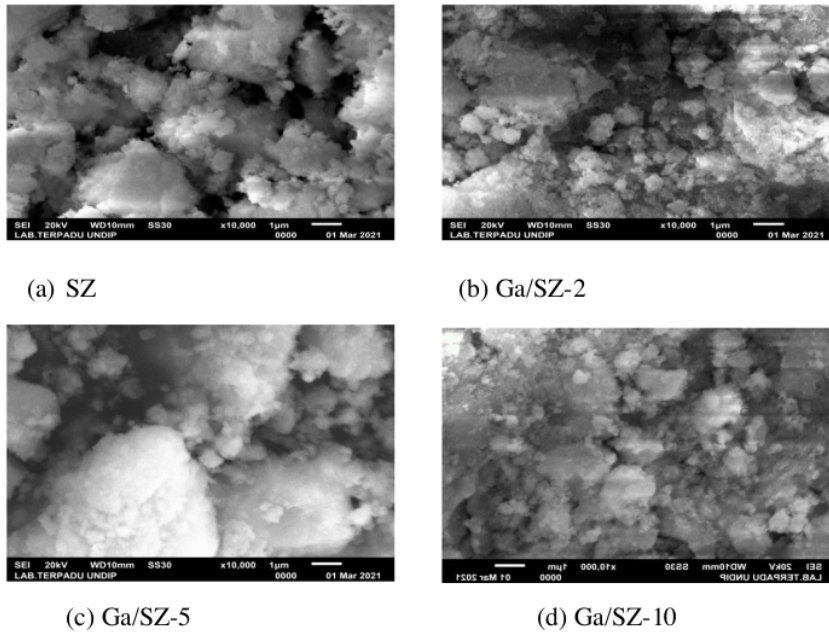
Berdasarkan Gambar diatas, difraktogram yang didapat sesuai dengan penelitian sebelumnya (Gambar 3). Pada gambar 6(a) hasil XRD dari katalis SZ diperoleh puncak dari katalis SZ berada di sudut $28,10^\circ$ dan $31,41^\circ$. Sudut ini menunjukkan bahwa struktur katalis SZ yang didapat berupa fase monoklinik, hal ini sesuai dengan JCPDS 37-1484 dimana pada sudut $28,2^\circ$ dan $31,4^\circ$ berupa fase monoklinik. Untuk katalis Ga/SZ-2, Ga/SZ-5, dan Ga/SZ-10 puncak yang didapat berkisar $30,21^\circ$ dan $50,55^\circ$ dimana sudut ini menunjukkan bahwa struktur katalis Ga/SZ-2, Ga/SZ-5, dan Ga/SZ-10 yang didapat berupa fase tetragonal, hal ini sesuai dengan JCPDS 17-0923 dimana pada sudut $30,2^\circ$ dan $50,6^\circ$ berupa fase tetragonal. Penambahan promotor menandakan terjadinya perubahan fase monoklinik menjadi tetragonal (Cao et al., 2004). Penelitian sebelumnya telah melaporkan penggunaan gallium sebagai promotor katalis zirkonia tersulfatasi. Dimana penggunaan gallium sebagai promotor dalam katalis zirkonia tersulfatasi dapat meningkatkan dan menstabilkan aktivitas katalis zirkonia tersulfatasi serta meningkatkan reaksi reduksi oksidasi pada katalis (Hwang & Mou, 2009).

4.3. Karakterisasi ZrO_2 Tersulfatasi Dengan Dan Tanpa Promotor Ga_2O_3 Menggunakan SEM-EDS

Katalis SZ, Ga/SZ-2, Ga/SZ-5, dan Ga/SZ-10 dikarakterisasi menggunakan SEM-EDS untuk melihat morfologi permukaan dan komposisi dari katalis dengan perbesaran 10.000x. Penampakan morfologi permukaan dari katalis SZ, Ga/SZ-2, Ga/SZ-5, dan Ga/SZ-10 dapat dilihat pada Gambar 7.

Berdasarkan Gambar 7 morfologi permukaan dari katalis SZ, Ga/SZ-2, Ga/SZ-5, dan Ga/SZ-10 terlihat adanya gumpalan pada permukaan katalis akan tetapi ukurannya tidak merata dan tidak beraturan hal ini mengindikasikan ukuran partikel masih beragam serta adanya aglomerasi setelah dilakukan kalsinasi pada katalis (Sri Novita, Iwantono, 2017). Selanjutnya dengan menggunakan fasilitas *Energy Dispersive Spectroscopy* (EDS) diketahui

komposisi elemental dan oksida dari masing – masing sampel ditunjukkan dengan data EDS pada Tabel 1.



Gambar 7. Hasil SEM (a) SZ, (b) Ga/SZ-2, (c) Ga/SZ-5 dan (d) Ga/SZ-10

Tabel 1. Data EDS dari katalis SZ, Ga/SZ-2, Ga/SZ-5, dan Ga/SZ-10

Element %	SZ	Ga/SZ-2	Ga/SZ-5	Ga/SZ-10
C	16,09	13,14	17,24	17,95
O	0	0	0	0
Al	0	0	1,02	0,54
Si	1,19	0	0	0
Cu	0	0	3,68	0
Zn	0	0	3,20	0
Ga	0	6,69	7,10	8,66
Zr	82,72	80,17	67,76	72,85

Berdasarkan Tabel 1 tersebut dapat dilihat adanya unsur gallium pada katalis Ga/SZ-2, Ga/SZ-5 dan Ga/SZ-10 yang telah disintesis. Hal ini membuktikan gallium telah berhasil diimpregnasikan ke dalam zirkonia tersulfatasi.

4.4. Analisis Keasaman Katalis ZrO_2 Tersulfatasi Dengan Dan Tanpa Promotor Ga_2O_3 .

Analisis keasaman menggunakan gas ammonia bertujuan untuk melihat banyaknya situs asam yang ada di dalam katalis. Katalis yang dipakai berupa katalis bersifat asam yang artinya permukaan katalis banyak mengandung situs asam Brönsted maupun situs asam Lewis, jumlah situs asam Brönsted dan Lewis menggambarkan keasaman total dalam katalis. Tabel 2 menunjukkan bahwa katalis zirkonia tanpa promotor memiliki keasaman $5,8 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$ akan tetapi ketika ditambahkan promotor Ga_2O_3 2% keasaman katalis zirkonia meningkat menjadi $6,10 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$, kemudian ketika katalis zirkonia ditambah dengan promotor Ga_2O_3 5% keasamannya meningkat $13 \pm$ kali lebih besar menjadi $7,51 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ begitu juga dengan penambahan promotor Ga_2O_3 10% keasaman katalis zirkonia meningkat $32 \pm$ kali menjadi $1,867 \times 10^{-3}$. Hal ini menunjukkan bahwa logam aktif gallium pada katalis ZrO_2 tersulfatasi dapat memodifikasi keasaman dari katalis dalam keadaan tertentu, dimana dalam katalis ZrO_2 tersulfatasi Zr^+ berperan sebagai asam Lewis atau sebagai akseptor elektron dan SO_4^{2-} sebagai asam Brönsted atau pendonor elektron. Nilai keasaman total yang didapat dari banyaknya gas ammonia yang diserap dapat dilihat pada Tabel 2.

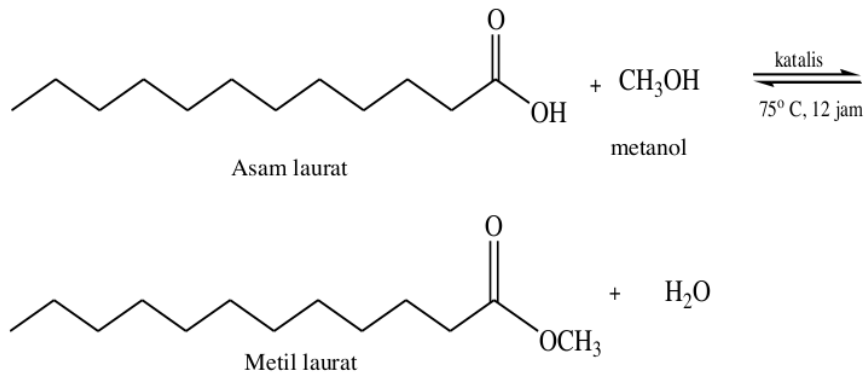
Tabel 2. Analisis keasaman SZ, Ga/SZ-2, Ga/SZ-5, dan Ga/SZ-10

Katalis	Keasaman total (mol g^{-1})
SZ	$5,8 \times 10^{-5}$
Ga/SZ-2	$6,10 \times 10^{-4}$
Ga/SZ-5	$7,51 \times 10^{-4}$
Ga/SZ-10	$1,867 \times 10^{-3}$

Penambahan promotor gallium pada katalis menunjukkan keasaman total yang meningkat, hal ini disebabkan gallium dapat menambah keasaman katalis. Menurut penelitian (Chen et al., 2006) penambahan promotor Ga dapat memberikan keasaman Bronsted yang lebih tinggi dibanding promotor Al untuk katalis zirkonia tersulfatasi, berdasarkan hasil IR basa terabsorpsi mengungkapkan situs asam terkuat untuk keasaman Bronsted berada pada Ga/SZ. Hasil FTIR menunjukkan ikatan hidrogen dalam katalis promotor Ga dan situs Bronsted tidak terdisosiasi dengan adanya H_2O . Setelah diadsorpsi dengan ammonia molekul membentuk ikatan hidrogen dengan situs asam. Dengan demikian katalis SZ, Ga/SZ-2, Ga/SZ-5, dan Ga/SZ-10 memiliki struktural yang diinginkan sehingga katalis zirkonia tersulfatasi dengan promotor gallium dapat digunakan untuk reaksi esterifikasi.

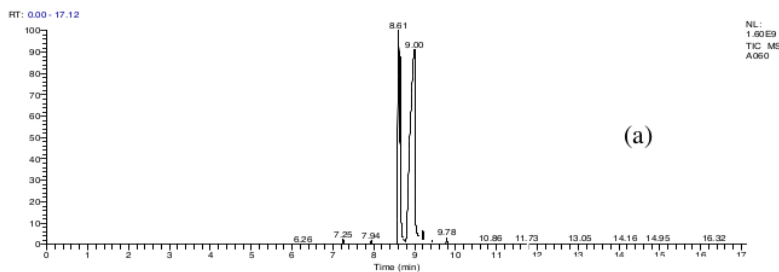
4.5. Esterifikasi Asam Laurat Dengan Katalis ZrO_2 Tersulfatasi Dengan Dan Tanpa Promotor Ga_2O_3 .

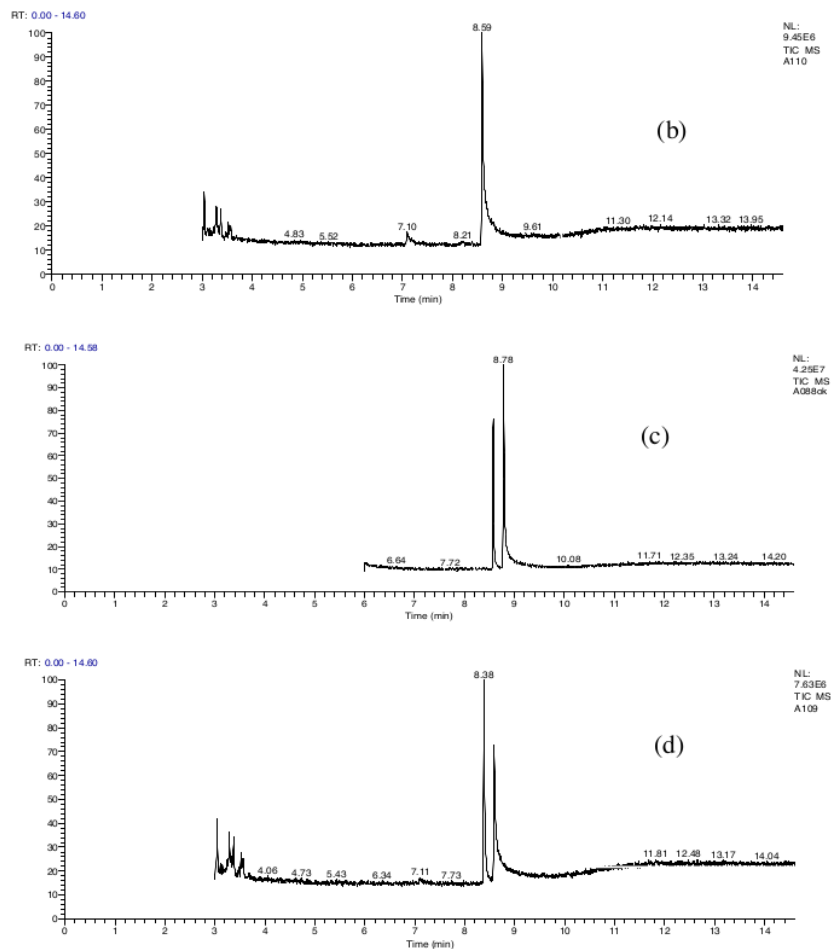
Katalis zirkonia tersulfatasi dan zirkonia tersulfatasi dengan promotor gallium diaplikasi sebagai katalis untuk **reaksi esterifikasi asam laurat menjadi metil laurat**. **Reaksi** esterifikasi asam laurat menjadi metil laurat dapat dilihat pada Gambar 8.



Gambar 8. Reaksi esterifikasi asam laurat

Proses esterifikasi asam laurat dengan katalis SZ, Ga/SZ-2, Ga/SZ-5 dan Ga/SZ- 10 dilakukan pada suhu 75°C selama 12 jam menggunakan alat refluks dan pelarut metanol. Katalis yang digunakan dalam setiap reaksi esterifikasi asam laurat sebesar 5% dan 10% dari berat asam laurat yang dipakai. Esterifikasi asam laurat juga menggunakan katalis H₂SO₄ hal ini bertujuan sebagai pembanding untuk reaksi esterifikasi dengan menggunakan katalis yang telah disintesis. Katalis SZ tanpa promotor ketika digunakan sebagai katalis dalam esterifikasi asam laurat tidak terbentuk metil laurat, dikarenakan keasaman katalis SZ kecil sehingga hasil yang didapat hanya satu lapisan dimana hanya asam laurat. Hasil reaksi esterifikasi asam laurat menjadi metil laurat dikarakterisasi dengan menggunakan spektroskopi GC-MS yang dapat dilihat pada Gambar 9.





Gambar 9. Hasil Esterifikasi (a) H_2SO_4 , (b) Ga/SZ-2, (c) Ga/SZ-5 dan (d) Ga/SZ-10

GC-MS pada Gambar 9(a) hasil esterifikasi dengan menggunakan katalis H_2SO_4 terdapat dua puncak, dimana puncak ini berupa metil laurat pada waktu retensi 8,61 menit dengan massa molekul 214 dan asam laurat pada waktu retensi 9,0 menit dengan massa molekul 200. Pada Gambar 9(b) yang merupakan hasil analisis GC-MS dari reaksi esterifikasi asam laurat dengan menggunakan katalis Ga/SZ-2. Dari hasil GC-MS tersebut terlihat hanya ada satu puncak yaitu puncak dari asam laurat yaitu pada waktu retensi 8,59 menit. Hal ini menandakan bahwa metil laurat tidak terbentuk pada reaksi esterifikasi asam laurat menggunakan katalis Ga/SZ-2. Gambar 9(c) merupakan GC-MS hasil esterifikasi asam laurat dengan menggunakan katalis Ga/SZ-5, dimana terlihat adanya puncak dari metil laurat pada waktu retensi 8,58 menit dan puncak asam laurat pada waktu retensi 8,79 menit. Hal ini menandakan bahwa metil laurat

telah terbentuk. Hasil GC-MS ¹ reaksi esterifikasi asam laurat menjadi metil laurat menggunakan katalis Ga/SZ-10 terlihat pada Gambar 9(d), dimana puncak metil laurat pada waktu retensi 8,38 menit lebih tinggi dibanding asam laurat, hal ini menandakan bahwa metil laurat pada katalis Ga/SZ-10 lebih banyak terbentuk. Hasil analisis GC-MS esterifikasi asam laurat dengan katalis H₂SO₄, Ga/SZ-2, Ga/SZ-5 dan Ga/SZ-10 disajikan pada Tabel 3.

Tabel 3. Hasil analisis GC-MS esterifikasi asam laurat dengan katalis H₂SO₄, Ga/SZ-2, Ga/SZ-5 dan Ga/SZ-10.

Katalis	Senyawa	Waktu retensi	% Area	Indeks Similarity
H ₂ SO ₄	Metil laurat	8,61	31,02	882
	Asam laurat	9,00	68,98	917
Ga/SZ-2	Metil laurat	0	0	0
	Asam laurat	8,59	74,32	865
Ga/SZ-5	Metil laurat	8,58	31,97	856
	Asam laurat	8,79	68,03	863
Ga/SZ-10	Metil laurat	8,38	30,42	853
	Asam laurat	8,59	44,46	875

Dari Tabel 3. dapat disimpulkan waktu retensi dan persen area metil laurat dan asam laurat dalam reaksi esterifikasi dengan menggunakan katalis H₂SO₄ menunjukkan senyawa asam laurat lebih banyak, dibuktikan dengan persen area sebesar 68,98% sedangkan metil lauratnya sebesar 31,02%. Katalis Ga/SZ-2 tidak terbentuk metil laurat. Hal ini dibuktikan dengan tidak adanya persen area untuk metil laurat sedangkan untuk asam laurat persen area sebesar 74,32%. Katalis Ga/SZ-5 persen area senyawa metil laurat sebesar 31,97% sedangkan senyawa asam laurat sebesar 68,03% , dan pada Ga/SZ-10 persen area senyawa metil laurat sebesar 30,42% sedangkan asam laurat 44,46%. Karena persen area dan waktu retensi diketahui maka dapat menghitung jumlah *yield* metil laurat dan konversi asam laurat guna menghitung FAME yang terdapat didalam reaksi esterifikasi. Data *yield* metil laurat dan konversi asam laurat dapat dilihat pada Tabel 4 berikut ini.

Tabel 4. Yield metil laurat dan konversi asam laurat dari katalis H₂SO₄ , Ga/SZ-2, Ga/SZ-5 dan Ga/SZ- 10.

Katalis	Yield Metil laurat	Konversi Asam Laurat
H ₂ SO ₄	22,2%	47,3%
Ga/SZ-2	0%	12,3%
Ga/SZ-5	2,92%	93,35%
Ga/SZ-10	3,74%	94,13%

Dari data diatas katalis H₂SO₄ memiliki *yield* metil laurat sebesar 22,2% dan konversi asam laurat sebesar 47,3%. Untuk katalis Ga/SZ-2 nilai *yield* 0% hal ini disebabkan katalis Ga/SZ-2 kurang asam dan memiliki aktivitas katalitik yang rendah sehingga reaksi esterifikasi tidak terdeteksi adanya metil laurat dan konversi asam laurat sebesar 12,3% disebabkan adanya pengotor pada asam laurat, sedangkan pada katalis Ga/SZ-5 memiliki *yield* 2,92% dan konversi asam laurat 93,35%. Katalis Ga/SZ-10 memiliki *yield* 3,74% dan konversi asam laurat sebesar 94,13% paling besar diantara katalis lainnya dikarenakan katalis Ga/SZ-10 keasamannya lebih besar dibanding katalis lainnya.

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1. KESIMPULAN

1. Katalis zirkonia dengan promotor gallium (Ga/SZ-2, Ga/SZ-5 dan Ga/SZ- 10) memiliki keasaman yang lebih tinggi dibanding katalis zirkonia tanpa promotor (SZ). Katalis SZ memiliki keasaman $5,8 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$, sedangkan katalis Ga/SZ-2, Ga/SZ-5 dan Ga/SZ-10 memiliki keasaman berturut-turut $6,10 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$, $7,51 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ dan $1,867 \times 10^{-3}$.
2. Reaksi esterifikasi asam laurat menghasilkan metil laurat dengan menggunakan katalis Ga/SZ-5 dan Ga/SZ-10 telah berhasil disintesis, sedangkan sintesis dengan menggunakan katalis SZ dan Ga/SZ-2 tidak berhasil.
3. Konsentrasi katalis terbaik ditunjukkan pada katalis Ga/SZ-10 yang memiliki *yield* terbesar diantara katalis lainnya yaitu 3,74%.

5.2. SARAN

Perlu dilakukan penelitian esterifikasi asam laurat dengan katalis zirkonia menggunakan promotor yang bervariasi agar hasil yang didapat lebih maksimal, dan pada saat impregnasi promotor kedalam katalis perlu dilakukan waktu pengadukan sedikit lama sehingga promotor terdistribusi secara homogen pada katalis.

Sintesis Zirkonia Tersultasi dengan Promotor Gallium Oksida

ORIGINALITY REPORT

13%

SIMILARITY INDEX

13%

INTERNET SOURCES

5%

PUBLICATIONS

2%

STUDENT PAPERS

PRIMARY SOURCES

1	jurnal.untad.ac.id Internet Source	3%
2	media.neliti.com Internet Source	2%
3	jurnal.batan.go.id Internet Source	2%
4	staff.uny.ac.id Internet Source	2%
5	es.scribd.com Internet Source	2%
6	repository.its.ac.id Internet Source	2%

Exclude quotes On

Exclude bibliography On

Exclude matches < 2%

SURAT KETERANGAN PENGECEKAN SIMILARITY

Saya yang bertanda tangan di bawah ini

Nama : Zelyka Ananda Putri
Nim : 08031381722101
Jurusan : Kimia
Fakultas : Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam

Menyatakan bahwa benar hasil pengecekan similarity Skripsi/Tesis/Disertasi/Lap. Penelitian yang berjudul “Sintesis Zirkonia Tersulfatasi Dengan Promotor Ga_2O_3 Dan Aplikasinya Pada Esterifikasi Asam Laurat” Adalah 13%. Dicek oleh operator *:

1. Dosen Pembimbing
2. UPT Perpustakaan
3. Operatur Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam

Demikianlah surat keterangan ini saya buat dengan sebenarnya dan dapat saya pertanggung jawabkan.

Indralaya, 27 Juli 2021

Menyetujui
Dosen pembimbing,

Yang menyatakan,



Dr. Addy Rachmat, M.Si
NIP. 197409282000121001



Zelyka Ananda Putri
NIM: 08031381722101

*Lingkari salah satu jawaban tempat anda melakukan pengecekan Similarity