



SKRIPSI

**KATALIS SILIKA TERSULFAT DARI KAOLIN
BANGKA BELITUNG UNTUK ESTERIFIKASI
ASAM OLEAT DENGAN METANOL**

**SATRIYO PRIHANTORO
NRP. 1410 100 064**

**Dosen Pembimbing
Prof. Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc**

**JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2014**



SCRIPT

**SULFATED SILICA CATALYST FROM
KAOLIN BANGKA BELITUNG FOR OLEIC
ACID ESTERIFICATION WITH METHANOL**

SATRIYO PRIHANTORO
NRP. 1410 100 064

Advisor Lecturer
Prof. Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc

**CHEMISTRY DEPARTMENT
FACULTY OF MATHEMATICS AND NATURAL SCIENCES
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2014**

KATALIS SILIKA TERSULFAT DARI KAOLIN BANGKA BELITUNG UNTUK ESTERIFIKASI ASAM OLEAT DENGAN METANOL

Nama Mahasiswa : Satriyo Prihantoro.

NRP : 1410100064

Jurusan : Kimia FMIPA-ITS

Pembimbing : Prof. Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc.

Silika tersulfat telah berhasil disintesis dengan metode impregnasi basah. Variasi yang digunakan adalah jumlah asam sulfat dalam toluena. Padatan dikarakterisasi dengan teknik spektroskopi inframerah, difraksi sinar-X, dan keasaman permukaan. Uji aktivitas katalis dilakukan pada reaksi esterifikasi asam oleat dengan metanol dengan rasio molar 1:30 selama 5, 10, 15, 30 dan 60 menit. Hasil penelitian menunjukkan bahwa silika tersulfat merupakan padatan amorf dengan keasaman tertinggi dan aktivitas katalis terbaik pada katalis 60S/MK dengan nilai konversi mencapai 94,12% untuk waktu reaksi selama 60 menit.

Kata kunci: silika tersulfat, impregnasi, kaolin, keasaman, esterifikasi

**SULFATED SILICA CATALYST FROM
BANGKA BELITUNG'S KAOLIN FOR OLEIC ACID
ESTERIFICATION WITH METHANOL**

Student's Name : SatriyoPrihantoro
NRP : 1410100064
Department : Chemistry, Faculty of Mathematics
and Science-ITS
Supervisor : Prof. Dr. DidikPrasetyoko, M.Sc.

Sulfated silica has been synthesized by wet impregnation method. Variation used was the amount of sulfuric acid in toluene. The catalysts were characterized by infrared spectroscopic, X-ray diffraction and surface acidity techniques. Catalyst activity was tested in the oleic acid esterification with methanol at a molar ratio of 1:30 for 5, 10, 15, 30 and 60 minutes. The results showed that sulfated silica is an amorphous solid with the highest acidity and the best catalyst activity was observed in 60S/MK catalyst with a 94,12% conversion for 60 minutes of reaction time.

Key words: sulfated silica, impregnation, kaolin, acidity, esterification

**KATALIS SILIKA TERSULFAT DARI KAOLIN
BANGKA BELITUNG UNTUK ESTERIFIKASI
ASAM OLEAT DENGAN METANOL**

SKRIPSI

Diajukan Untuk Memenuhi Salah Satu Syarat
Memperoleh Gelar Sarjana Sains
Pada
Program Studi S-1 Jurusan Kimia
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Oleh:

SATRIYO PRIHANTORO

NRP. 1410 100 064

JURUSAN KIMIA
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Surabaya
2014

LEMBAR PENGESAHAN

**KATALIS SILIKA TERSULFAT DARI KAOLIN
BANGKA BELITUNG UNTUK ESTERIFIKASI
ASAM OLEAT DENGAN METANOL**

SKRIPSI

Disusun Oleh:

SATRIYO PRIHANTORO
NRP. 1410 100 064

Surabaya, 04 Agustus 2014

Menyetujui,
Dosen Pembimbing,



Prof. Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc
NIP. 19710616 199703 1 002

Mengetahui :
Rektor Jurusan Kimia,



Hamzah Fansuri, M.Si, Ph.D
NIP. 19691017 199412 1 001

iv

KATA PENGANTAR

Puji syukur kehadiran Tuhan Yang Maha Esa yang selalu melimpahkan rahmat dan karunia-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan dengan baik naskah Skripsi yang berjudul **“KATALIS SILIKA TERSULFAT DARI KAOLIN BANGKA BELITUNG UNTUK ESTERIFIKASI ASAM OLEAT DENGAN METANOL”**. Tulisan ini tidak akan terwujud tanpa bantuan, dukungan, doa serta dorongan semangat dari semua pihak. Untuk itu penulis sangat berterima kasih kepada:

1. Prof. Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc, selaku Dosen Pembimbing yang telah memberikan pengarahan dan bimbingan selama proses penyusunan naskah Skripsi ini.
2. Hamzah Fansuri, M.Si, Ph.D. selaku Ketua Jurusan Kimia atas fasilitas yang telah diberikan hingga naskah Skripsi ini dapat terselesaikan.
3. Lukman Atmaja, Ph.D. selaku Kepala Laboratorium Kimia Material dan Energi yang telah membantu secara administrasi dalam penyusunan Skripsi ini.
4. Kedua orang tua, adik dan kakak yang selalu memberi dukungan, doa, serta semangat yang tiada henti.
5. Sahabat yang selalu memberikan bantuan disetiap saat dan selalu mendoakan selama proses pengerjaan Skripsi ini.
6. Teman-teman mahasiswa Kimia FMIPA, C28 beserta rekan-rekan seperjuangan di Laboratorium Kimia Material dan Energi atas semua bantuan, pengertiannya serta selalu memberikan semangat, doa dan dukungannya dalam penyusunan Skripsi ini.
7. Semua pihak yang telah membantu yang tidak mungkin saya sebutkan satu persatu.

Penulis menyadari sepenuhnya bahwa penulisan naskah Skripsi ini tidak lepas dari kekurangan, oleh karena itu penulis mengharapakan kritik dan saran yang membangun untuk dapat

meningkatkan kualitas dan perbaikan lebih lanjut. Semoga Skripsi ini dapat memberikan manfaat bagi penulis dan pembaca.

Surabaya, 04 Agustus 2014

Penulis

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL.....	i
LEMBAR PENGESAHAN.....	iii
ABSTRAK	v
ABSTRACT	vi
KATA PENGANTAR.....	vii
DAFTAR ISI.....	ix
DAFTAR GAMBAR	xi
DAFTAR TABEL	xii
DAFTAR LAMPIRAN	xiii
BAB 1 PENDAHULUAN.....	1
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Perumusan Masalah.....	2
1.3 Tujuan Penelitian.....	2
1.4 Manfaat Penelitian.....	3
BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA.....	5
2.1 Asam Oleat	5
2.2 Esterifikasi	6
2.3 Kaolin	7
2.4 Metakaolin.....	8
2.5 Proses Pencucian (<i>Leaching</i>)	10
2.6 Metode Impregnasi	12
2.7 Sintesis Silika Tersulfat	14
2.8 Instrumentasi	15
2.8.1 Difraksi Sinar-X	15
2.8.2 Spektroskopi Inframerah	17
2.8.3 Uji Keasaman Katalis	19
BAB 3 METODOLOGI	21
3.1 Alat dan Bahan	21
3.1.1 Alat	21
3.1.2 Bahan.....	21
3.2 Prosedur Kerja	21
3.2.1 Preparasi Kaolin	21
3.2.2 Sintesis Silika Tersulfat.....	22

3.2.3 Karakterisasi Padatan	22
3.2.3.1 Difraksi Sinar-X	22
3.2.3.2 Spektroskopi Inframerah.....	23
3.2.3.3 Uji Keasaman Katalis SO ₄ /Metakaolin dengan Metode Adsorpsi Piridin	23
3.2.4 Uji Aktivitas Katalis SO ₄ /Metakaolin pada Reaksi Asam Oleat dengan Metanol.....	24
BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN.....	25
4.1 Sintesis Metakaolin dari Kaolin Bangka Belitung.....	25
4.2 Proses Pencucian (<i>Leaching</i>).....	26
4.3 Sintesis Silika Tersulfat	27
4.4 Karakterisasi Katalis.....	27
4.4.1 Difraksi Sinar-X	27
4.4.2 Spektroskopi Inframerah	29
4.4.3 Hasil Penentuan Keasaman dengan Metode Adsorpsi Piridin-FTIR.....	31
4.4.4 Uji Aktivitas Katalitik Katalis Silika Tersulfat pada Reaksi Esterifikasi Asam Oleat	33
BAB 5 KESIMPULAN	37
5.1 Kesimpulan.....	37
5.2 Saran	37
DAFTAR PUSTAKA.....	39
LAMPIRAN	45
BIODATA PENULIS.....	55

DAFTAR TABEL

Tabel	Judul Tabel	Halaman
2.1	Sifat Fisik Kaolin	8
2.2	Suhu dan Waktu Kalsinasi pada Kaolin	9
2.3	Pelarut pada Pencucian Metakaolin	11
2.4	Suhu pada Proses Pencucian	12
2.5	Sintesis Silika Tersulfat	14
4.1	Puncak yang Muncul pada Ketiga Sampel Katalis	30
4.2	Jumlah Sisi Asam Lewis dan Bronsted dari Katalis	32

DAFTAR GAMBAR

Gambar	Judul Gambar	Halaman
2.1	Struktur asam oleat	5
2.2	Reaksi Umum pada Esterifikasi	6
2.3	Reaksi Esterifikasi dengan Katalis Asam	7
2.4	Struktur Kaolinite	7
2.5	Proses Impregnasi pada <i>Support</i> dengan Larutan Berlebih	13
2.6	Impregnasi Basah Metode <i>Batch</i>	14
2.7	Diagram Diffraksi Sinar-X	16
2.8	Pola Difraktogram sampel Metakaolin yang dicuci dengan asam	16
2.9	Diagram Skema Kerja FTIR	18
2.10	Spektra IR untuk Kaolin, Metakaolin dan Metakaolin yang telah diberi Perlakuan Asam	18
2.11	Spektra FTIR-piridin (a) SO_4 -AlMCM-41 dan (b) H-AlMCM-41 pada suhu 250°C	20
4.1	Pola Difraktogram Sinar-X Sampel Katalis (15) 15S/MK, (30) 30S/MK, (60) 60S/MK	28
4.2	Spektra Inframerah Sampel Katalis (15) 15S/MK, (30) 30S/MK, (60) 60S/MK	29
4.3	Spektra Inframerah Piridin Sampel Katalis (15) 15S/MK, (30) 30S/MK, (60) 60S/MK	31
4.4	Nilai Konversi Asam Oleat Menjadi Biodiesel	34

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Asam oleat merupakan salah satu asam lemak yang banyak terdapat dalam lemak hewan dan tumbuhan. Asam oleat dapat dikonversi menjadi metil oleat dengan metode yang mudah. Metode yang digunakan untuk produksi metil oleat adalah melalui reaksi esterifikasi asam oleat dengan metanol (Costa, 2011, Caetano, 2008 dan Carmo, 2009). Secara tradisional, reaksi tersebut dilakukan dengan katalis homogen yang memiliki sisi asam Brønsted yang kuat seperti asam sulfat. Namun, asam tersebut perlu dinetralkan setelah reaksi berlangsung yang menimbulkan banyak limbah. Selain limbah, masalah lainnya adalah tingkat korosifitas yang tinggi pada alat produksi apabila sudah diaplikasikan pada skala industri. Masalah ini dapat diselesaikan dengan katalis berbentuk padat seperti Al-MCM-41 dan *heteropolyacids* yang berpendukung silika (Carmo, 2009). Kelebihan dari katalis heterogen adalah rendahnya tingkat korosifitas pada alat, dapat digunakan kembali dan dapat dipisahkan dengan mudah dari produk yang terbentuk. Kemungkinan lain adalah menggunakan katalis padat yang dibuat dari lumpur seperti kaolin. Katalis dari kaolin telah digunakan untuk reaksi esterifikasi asam oleat dengan metanol (Nascimento dkk., 2011).

Kaolin alami memiliki kapasitas katalis yang rendah untuk reaksi pada lingkungan polar maupun non-polar. Secara umum, sifat-sifat struktural dari material ini dapat dimodifikasi dengan aktivasi asam. Kaolin harus dijadikan metakaolin sebelum diaktivasi dengan asam, karena metakaolin lebih peka terhadap asam. Aktivasi asam pada metakaolin akan meningkatkan luas permukaan dan volume pori, dan dapat menghasilkan sisi asam Brønsted dan atau Lewis. Hal ini merupakan karakter penting

yang diperlukan untuk reaksi esterifikasi itu sendiri (Lenarda, 2007).

Selain diaktivasi dengan asam sulfat, untuk menambah efektifitas dari katalis ini juga dilakukan proses impregnasi basah menggunakan asam sulfat. Dengan proses impregnasi ini diharapkan akan menambah sisi aktif dari katalis tersebut (Liu dkk., 2008). Pengaruh dari jumlah asam sulfat yang didukungkan terhadap metakaolin dan waktu reaksi digunakan sebagai variasi untuk mengetahui kondisi esterifikasi asam oleat yang paling optimal. Karakterisasi katalis dilakukan dengan difraksi sinar X, spekstroskopi infra merah dan uji keasaman katalis dengan metode adsorpsi piridin. Aktivitas dari katalis akan diketahui dari jumlah metil ester yang dihasilkan dengan menghitung jumlah asam lemak bebas yang tersisa setelah reaksi berlangsung dalam waktu tertentu.

1.2 Perumusan Masalah

Asam sulfat merupakan suatu katalis yang sangat efektif untuk reaksi esterifikasi asam oleat dengan methanol. Namun asam sulfat merupakan katalis homogen yang memiliki beberapa kekurangan seperti sulitnya pemisahan dengan produk yang terbentuk, menimbulkan banyak limbah dalam proses penetralan serta sifatnya yang sangat korosif terhadap alat-alat yang terbuat dari logam. Untuk mengatasi masalah tersebut maka dibutuhkan suatu proses heterogenisasi katalis asam sulfat agar didapatkan suatu katalis yang memiliki keasaman tinggi, lebih mudah dipisahkan dengan produk yang terbentuk, lebih ramah terhadap lingkungan namun tetap memiliki kemampuan katalisis yang sama dengan asam sulfat dalam reaksi esterifikasi asam oleat dengan metanol.

1.3 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mendapatkan katalis silika tersulfat dari kaolin Bangka Belitung dan melakukan uji aktivitas sebagai katalis pada reaksi esterifikasi asam oleat dengan metanol.

1.4 Manfaat Penelitian

Manfaat dari penelitian ini adalah menghasilkan katalis heterogen untuk produksi metil oleat yang memiliki stabilitas tinggi dengan biaya yang ekonomis. Katalis yang memiliki stabilitas tinggi akan meningkatkan nilai konversi metil oleat, mempermudah proses pemisahan produk yang didapat dengan katalisnya dan mengurangi limbah yang tidak ramah lingkungan.

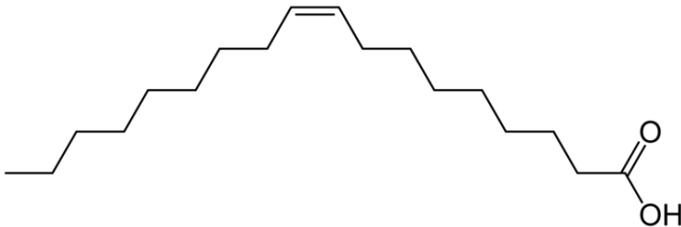
“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Asam Oleat

Asam oleat adalah asam lemak yang muncul secara alamiah dalam beberapa hewan dan minyak lemak dari tumbuhan. Asam oleat adalah minyak yang tidak berbau dan berwarna, meskipun terkadang banyak juga yang berwarna agak kekuningan. Asam ini tergolong dalam asam lemak jenuh tunggal omega-9 atau memiliki nama lain asam *cis*-9-octadekanoat. Rumus kimianya adalah $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$. Pada temperature kamar asam oleat berupa cairan seperti minyak yang tidak berwarna yang secara perlahan-lahan menjadi coklat oleh budara dan berbau tengik. Asam oleat tidak dapat bercampur dengan air, tapi dapat bercampur dengan eter dan alcohol dalam semua perbandingan. Memiliki titik lebur 14°C dan titik didih 286°C . (Young, 2002).



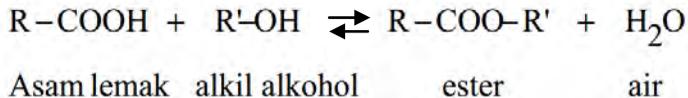
Gambar 2.1 Struktur asam oleat

Terkadang asam lemak seperti asam oleat muncul dalam bentuk esternya yaitu dalam bentuk trigliserida yang merupakan bahan pembentuk minyak pada berbagai minyak alami. Trigliserida dari asam oleat merupakan pembentuk utama minyak

zaitun. Selain itu juga terdapat sebanyak 59-75% dalam minyak kemiri, 61% dalam minyak kanola, 36-67% dalam minyak kacang, 20-85% dalam minyak bunga matahari, 37-56% dari lemak ayam dan 44-47% dalam lemak babi (Thomas, 2000).

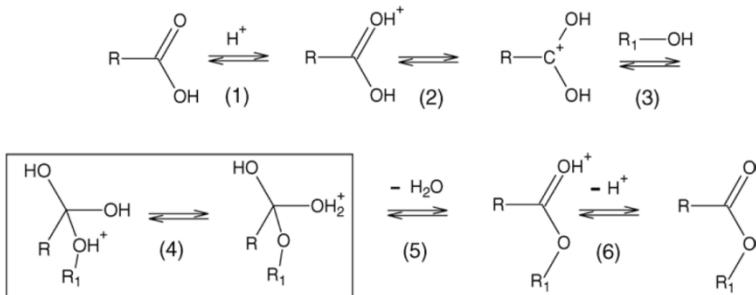
2.2 Esterifikasi

Esterifikasi adalah reaksi yang bersifat reversible dari asam lemak dengan alkil alkohol membentuk ester dan air. Reaksi esterifikasi ini adalah reaksi endotermis. Reaksi secara umum ditunjukkan pada Gambar 2.1 (Vieville dkk., 1993). Reaksi esterifikasi dapat dilakukan melalui reaksi kimia yang disebut reaksi interesterifikasi atau pertukaran ester yang didasarkan atas prinsip transesterifikasi Friedel-Craft. Dengan menggunakan prinsip ini hidrokarbon rantai pendek dalam asam lemak seperti asam butirat dan asam kaproat dapat ditukar dengan rantai panjang yang bersifat tidak menguap (Ketaren, 1986).



Gambar 2.2 Reaksi Umum pada Esterifikasi

Katalis yang cocok digunakan dalam reaksi esterifikasi katalis yang berkarakter asam kuat seperti : asam sulfat, asam sulfonat organik atau resin penukar kation asam kuat (Carmo Jr. dkk., 2009). Karena reaksi bersifat reversible sehingga untuk mengarahkan kearah produk (alkil ester) sehingga perlu ditambahkan alkohol dalam jumlah berlebih, reaksi esterifikasi ditunjukkan pada Gambar 2.2.

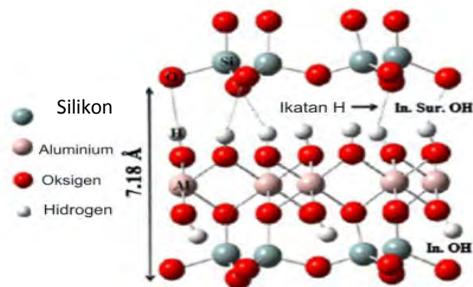


Gambar 2.3 Reaksi Esterifikasi dengan Katalis Asam

(Liu dkk., 2006).

2.3 Kaolin

Kaolin adalah suatu material tanah liat yang tersusun dari hidrat aluminium silikat atau mineral kaolinit. Kaolin terdiri dari 50% kaolinit dengan rumus molekul $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Secara teoritis kaolin tersusun atas 46.54% SiO_2 , 39.5% Al_2O_3 , dan 13.96% H_2O . Ukuran partikel kaolin antara 0.2 hingga 15 μm dan strukturnya dibangun dari oktahedral alumina dan silika tetrahedral (Murray, 1991) yang ditunjukkan pada Gambar 2.3. Sementara itu sifat fisik kaolin ditunjukkan pada Tabel 2.1.



Gambar 2.4 Struktur Kaolinit (Rashad, 2013)

Tabel 2.1 Sifat Fisik Kaolin

Sifat Fisik Kaolin	Deskripsi
Warna	Putih, tidak berwarna
Kekerasan	1,5-2
Transparansi	Kristal kaolin bersifat transparan
<i>Spesific gravity</i>	$\pm 2,6$

(Rashad, 2013).

Kaolin memiliki banyak sekali kegunaan dalam berbagai bidang terutama dalam bi dang industri. Misalnya kaolin dapat digunakan dalam industri seperti industri kertas, semen, katalis, kosmetik (Murray, 2000). Meskipun berupa lumpur, namun hanya pada daerah- daerah tertentu saja kaolin ini ditemukan di dunia ini. Di Indonesia kaolin dapat ditemukan di Balikpapan, Padang, Yogyakarta, Bangka Belitung (Watanabe dkk., 2006). Dari berbagai jenis kaolin yang terdapat di Indonesia yang sering digunakan adalah kaolin dari Bangka Belitung. Kaolin yang berasal dari Bangka Belitung merupakan kaolin hasil perubahan porfiritik granit. Kaolin Bangka belitung memiliki kadar titanium dan besi yang sangat rendah sehingga memiliki kecerahan yang tinggi (Murray, 2007).

2.4 Metakaolin

Metakaolin adalah kaolin yang mengalami kalsinasi pada suhu 600-900°C dengan waktu tertentu. Pada tabel 2.2 ditunjukkan berbagai metode kalsinasi kaolin yang telah dilakukan oleh para peneliti sebelumnya.

Tabel 2.2 Suhu dan Waktu Kalsinasi pada Kaolin

Kaolin	Suhu Kalsinasi (°C)	Waktu Kalsinasi (Jam)	Referensi
Georgia	400 dan 500	10	Mitra dan Bhattacharjee , 1969
Afrika Selatan	550 dan 650	0.5 dan 1	Potgieter-Vermaak dan Potgieter, 2006
Afrika Selatan	750 dan 850	1	Potgieter-Vermaak dan Potgieter, 2006
Spanyol	600, 950, 1000	2	Rios dkk., 2007
Georgia	600	24	Okada dkk., 1998
Spanyol	600	10	Belver dkk., 2002

Pada saat kalsinasi kaolin akan mengalami beberapa tahap sebelum berubah menjadi metakaolin. Transformasi fasa yang terjadi pada kaolin saat kalsinasi ditunjukkan dengan 3 mekanisme yaitu:



Kaolinit 400-500°C Metakaolinit



Metakaolinit 950°C Al-Si-spinel Amorf



Al-Si-spinel 1050°C Mullit Amorf

(Lenarda dkk., 2007).

Kaolin dikalsinasi pada suhu 650-900°C, mengalami kehilangan 14 % massa pada ikatan hidroksilasi. Kalsinasi akan menyebabkan struktur kaolin rusak seperti lapisan alumina dan silika. Pada kalsinasi dengan suhu diatas 500°C, kaolin bertransformasi menjadi metakaolin dengan kehilangan struktur pada gugus OH serta penataan ulang atom Si dan atom Al mengalami penurunan pada struktur oktahedral serta pembentukan ion Al berkoordinasi 5 dan 4 dengan mengubah Al koordinasi 6. Pada suhu diatas 900°C, metakaolin mengalami rekristalisasi menjadi Al_2O_3 oktahedral dan silika menjadi lebih besar setelah mengalami sintering. Pada suhu sekitar 925°C kaolin berubah menjadi silikon-spinel dan pada suhu diatas 1400°C akan terbentuk mullit (Rashad, 2013).

2.5 Proses Pencucian (*Leaching*)

Pencucian adalah proses mengekstraksi suatu bahan yang dapat larut dari suatu padatan dengan menggunakan pelarut (Ray dkk., 1991). Biasanya bahan yang dapat larut tersebut merupakan suatu bahan yang tidak diinginkan pada suatu padatan atau bisa disebut juga sebagai pengotor. Pada proses ini suatu padatan akan mengalami kontak dengan cairan pencuci yang jenisnya tergantung pada tujuan dari pencucian itu sendiri. Ada beberapa factor yang mempengaruhi proses pencucian, faktor-faktor tersebut antara lain:

1. Pelarut

Pelarut berperan untuk menghilangkan pengotor-pengotor pada sampel, terdapat tiga jenis pelarut yang dapat digunakan dalam pencucian yaitu:

- Air
Air dapat digunakan untuk pencucian pada hampir semua senyawa logam alkali, dan logam transisi seperti $CuSO_4$ dan $ZnSO_4$. Terkadang juga dibutuhkan bantuan pemanasan untuk mempercepat proses pencucian.

- Asam
Biasanya asam yang digunakan adalah jenis asam kuat. Asam kuat yang dapat digunakan untuk pencucian, yaitu asam sulfat, asam klorida, asam nitrat. Saat proses pencucian sampel dirusak dengan kuat ketika asam pekat ditambahkan. Panas juga dibutuhkan untuk mempercepat proses pencucian.
- Basa
Basa dapat digunakan untuk pencucian seperti NaOH, NH₄OH dan KOH. Pencucian menggunakan basa dapat digunakan pada bauksit (Ray, 1991).

Pelarut asam dan basa dapat menurunkan kadar Al pada metakaolin serta dapat meningkatkan silika pada metakaolin ditunjukkan pada Tabel 2.3.

Tabel 2.3 Pelarut pada Pencucian Metakaolin

Sampel	Pelarut	Sebelum Pencucian (%)		Setelah Pencucian (%)		Referensi
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	
Metakaolin	H ₂ SO ₄ (1M)	53,24	45,15	72,80	22,26	Perissinotto dkk., 1997
Metakaolin	H ₂ SO ₄ (2,5M)	51,1	46,6	93,6	2,1	Okada, dkk., 1998
Metakaolin	HCl (6M)	46,9	33,57	75,98	6,70	Belver, dkk., 2002
Metakaolin	KOH (1 M)	46,9	33,57	52,54	35,57	Belver, dkk., 2002

Metakaolin	KOH (5M)	46,9	33.57	32,33	23,19	Belver, dkk., 2002
------------	-------------	------	-------	-------	-------	-----------------------

2. Suhu

Suhu pencucian sangat berpengaruh pada hasil ekstraksi logam. Semakin tinggi suhu pencucian, semakin besar logam yang dapat terekstrak.

Tabel 2.4 Suhu pada proses Pencucian

Sampel	Suhu	Referensi
Metakaolin	90°C	Okada dkk.,1998
<i>Chlorite</i>	90°C	Okada dkk.,2005
Metakaolin dengan rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=100$	93°C	Duan dkk., 2011
Metakaolin	90°C	Belver dkk., 2002
Metakaolin	90°C	Nascimento dkk., 2011

3. Waktu Kontak

Waktu kontak merupakan salah satu faktor penting, dimana harus diketahui waktu yang optimum digunakan untuk menghilangkan pengotor pada kaolin. Pencucian dengan asam sulfat dengan waktu 2 jam, dapat menghilangkan pengotor seperti Fe_2O_3 , K_2O (Okada dkk.,1998).

2.6 Metode Impregnasi

Impregnasi didefinisikan sebagai cara preparasi katalis dengan adsorpsi katalis ke dalam material penyangga. Prinsip dasar dari impregnasi terdiri dari 3 langkah yaitu:

- Kontak antara material penyangga dengan larutan impregnasi selama beberapa waktu.

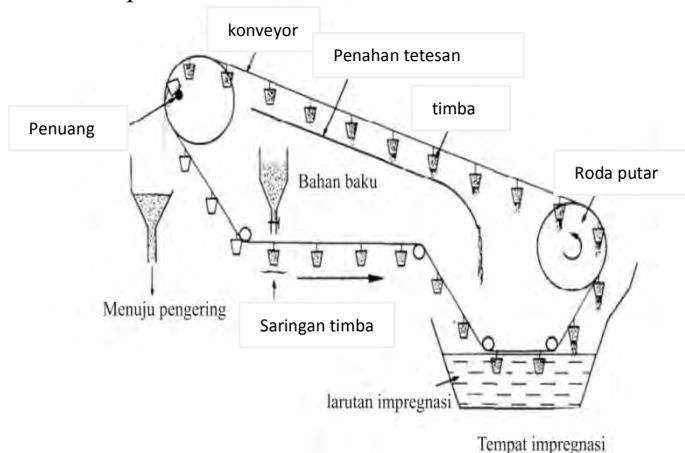
- Pengeringan material penyangga untuk menghilangkan larutan yang terserap.
- Aktivasi katalis dengan kalsinasi

Kandungan katalis pada material penyangga dipengaruhi oleh : konsentrasi katalis, jenis dan keadaan penyangga, pelarut, waktu kontak penyangga, dan ada tidaknya material lain.

Dua metode kontak antara material penyangga dengan larutan impregnasi yaitu :

1. Larutan berlebih.

Material penyangga diletakkan pada suatu wadah dan dicelupkan kedalam larutan berlebih selama beberapa waktu untuk impregnasi. Kemudian padatan dipisahkan dari larutan dan dikeringkan. Perlakuan tersebut dilakukan terus menerus seperti Gambar 2.4

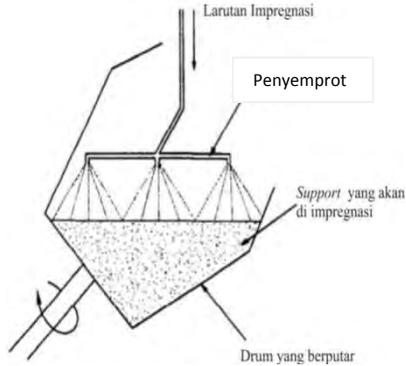


Gambar 2.5 Proses Impegnasi pada *Support* dengan Larutan Berlebih

2. Impregnasi metode *batch*

Pada teknik ini lebih mudah dikontrol. Material penyangga bereaksi dengan larutan pada konsentrasi yang tepat, sesuai

dengan total volume pori yang ditunjukkan pada Gambar 2.5.



Gambar 2.6 Impregnasi Basah Metode *Batch*

Kedua teknik bergantung pada suhu yang berpengaruh terhadap kelarutan kedua prekursor dan viskositas larutan (Perego dkk., 1997).

2.7 Sintesis Silika Tersulfat

Sintesis silika tersulfat merupakan silika yang di impregnasikan dengan larutan H_2SO_4 . Konsentrasi larutan H_2SO_4 dan suhu pemanasan sangat berpengaruh pada sintesis silika tersulfat. Sintesis silika tersulfat ditunjukkan pada Tabel 2.5.

Tabel 2.5 Sintesis Silika Tersulfat

Bahan baku	Konsentrasi H_2SO_4	Suhu	Referensi
Silika	0.5 M	400°C	Hino dkk., 1998
Silika	0,5 M	300°C	Bao dkk., 2004
Silika-Titania	0,2 M	500°C	Ling dkk., 2008
AlMCM-41	18,21 M	130°C	Poh dkk., 2006
AlMCM-41	18,21 M	130°C	Poh dkk., 2007
AlMCM-41	0,5 M	450°C	Haihong dkk., 2006

Metakaolin	4 M	120°C	Nascimento dkk., 2011
Metakaolin	1 M	120°C	Oliveira dkk., 2013

2.8 Instrumentasi

2.8.1 Difraksi Sinar-X

Difraksi Sinar-X merupakan metode analisis pada material padatan untuk mengetahui jenis kristal dan kristalinitas suatu padatan. Radiasi elektromagnetik yang biasa digunakan adalah radiasi Cu K- α dengan panjang gelombang 1,54Å. Prinsip kerja XRD yaitu menembakkan sinar-X pada permukaan kristal, maka sebagian sinar akan dipantulkan ke permukaan kristal. Efek kumulatif dari pantulan yang berasal dari pusat-pusat kristal yang berjarak teratur adalah terjadinya difraksi sinar. Sedangkan sebagian sinar yang tidak dipantulkan akan menembus dan menuju ke lapisan kedua dan selanjutnya akan melewati lapisan ketiga dan seterusnya. Maka akan diperoleh informasi tentang struktur kristal dan kristalinitas dari padatan (Ewing, 1985).

Gambar 2.6 m enunjukkan prinsip kerja instrumen difraksi sinar-X. Cahaya monokromatik dari sinar-X yang diarahkan pada material padatan akan mengalami pantulan atau difraksi pada sudut yang berbeda-beda terhadap sinar primer. Hubungan antara panjang gelombang sinar-X, sudut difraksi (2θ) dan jarak bidang atom kisi kristal (d) dijelaskan dengan persamaan Bragg:

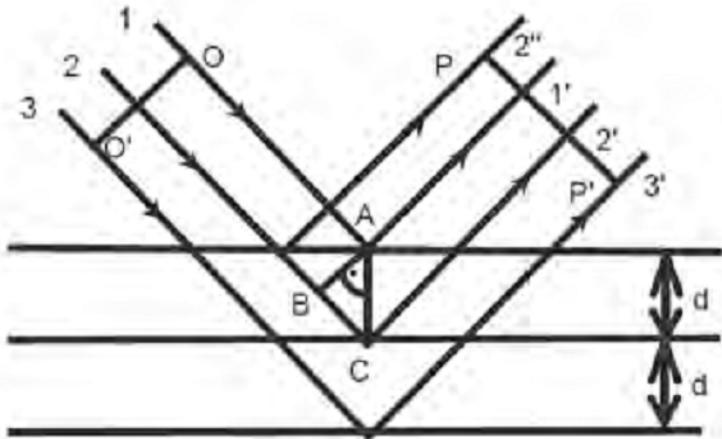
$$n \lambda = 2 d \sin \theta$$

dimana : n adalah orde (0,1,2,3,.....)

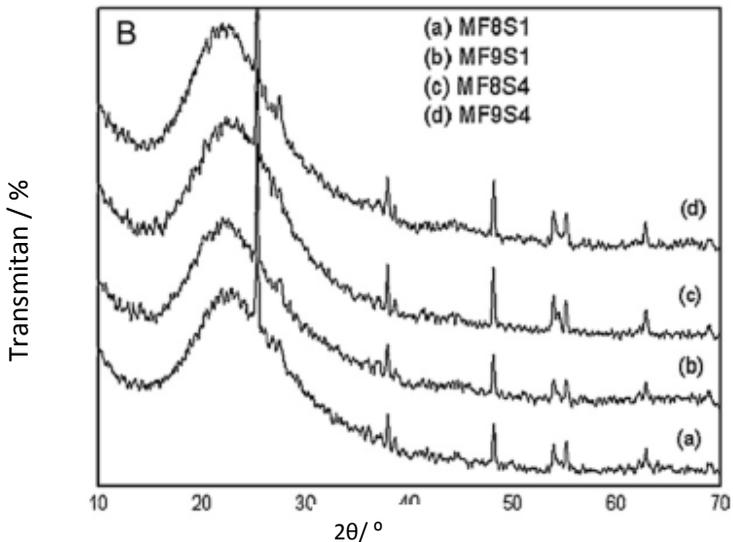
λ adalah panjang gelombang sinar-X

d adalah jarak antar bidang dalam atom

2θ adalah sudut deviasi difraksi sinar-X



Gambar 2.7 Diagram Difraksi Sinar-X (Sibilia, 1996)



Gambar 2.8 Pola Difraktogram sampel Metakaolin yang dicuci dengan asam (Nascimento dkk., 2011)

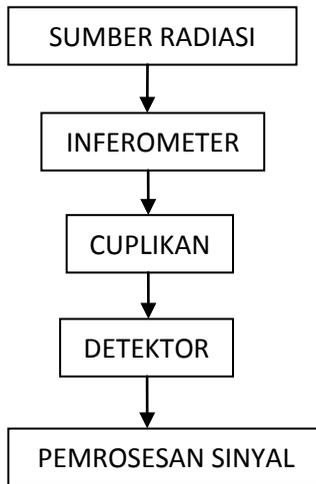
Berdasarkan gambar 2.8 menunjukkan pola diffraktogram yang relatif sama terhadap semua sampel metakaolin yang dicuci dengan asam. Terdapat puncak yang lebar diantara 15° - 25° yang mewakili SiO_2 amorf. Juga terdapat tiga puncak pada 25° , $37,8^{\circ}$ dan 48° yang menunjukkan adanya anatase (TiO_2) yang biasa ditemukan sebagai tambahan pada kaolin (Nascimento dkk., 2011)

2.8.2 Spektroskopi Inframerah

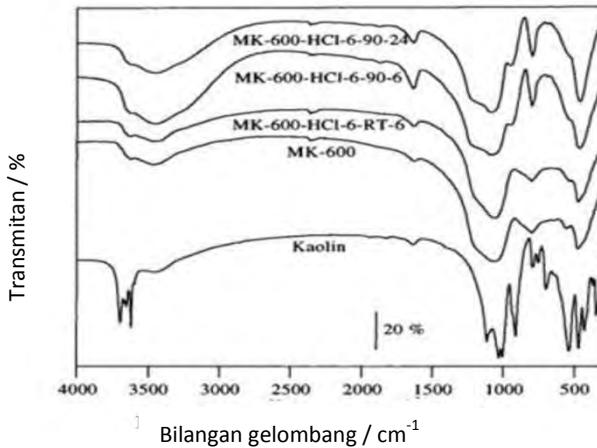
Spektroskopi inframerah atau FTIR (*Fourier Transform Infrared*) merupakan salah satu perkembangan teknik spektroskopi yang digunakan untuk identifikasi senyawa serta pengukuran konsentrasi pada banyak cuplikan. Cuplikan yang dapat dianalisis dengan FTIR adalah cuplikan berbentuk padat, cair maupun gas (Pavia dkk., 2001).

Prinsip kerja FTIR ditunjukkan pada Gambar 2.9. Pertama sumber radiasi infra merah mengenai *interferometer type* Michelson (terdiri dari cermin bergerak, cermin tetap, *beam splitter* yang berfungsi sebagai pemisah sinar) kemudian mengenai sampel dan sinyal yang diperoleh dicatat pada detektor (Sibilia, 1996).

Keuntungan dari FTIR adalah interferogram yang diperoleh lebih cepat sehingga memungkinkan untuk diperoleh banyak interferogram pada sampel yang sama dan dapat diakumulasikan dalam sebuah memori komputer. Ketika *Fourier Transform* digunakan maka jumlah interferogram yang terakumulasi menghasilkan spektra yang lebih baik yang memiliki *noise* lebih sedikit. Sensitivitas dari FTIR lebih besar dan lebih cepat dibandingkan dengan instrumen dispersi (Pavia dkk., 2001). Contoh spektra IR untuk metakaolin ditunjukkan pada Gambar 2.10.



Gambar 2.9 Diagram skema kerja FTIR

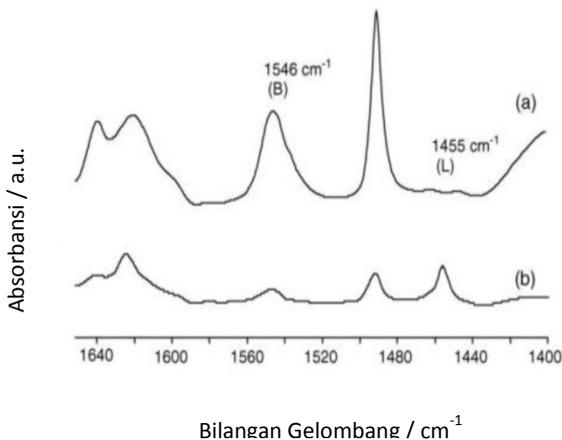


Gambar 2.10 Spektra IR untuk Kaolin, Metakaolin dan Metakaolin yang telah diberi Perlakuan Asam

Berdasarkan Gambar 2.10 spektra inframerah kaolin yaitu gambar paling bawah terdapat puncak pada 3459 cm^{-1} yang menunjukkan adanya vibrasi tekuk dari ikatan OH dan pada 1633 cm^{-1} menunjukkan vibrasi ulur ikatan OH. Pada bilangan gelombang 1114, 1030, 1006 (vibrasi tekuk ikatan Si-O), 912 (ikatan Al-Al-OH), 795 (kuarsa), 754 (Si-O-Al), 698 (ikatan Si-O *out of plane*), 536 (ikatan Si-O-Al, Al oktahedral), 468 (ikatan Si-O-Si *in-plane*), dan 428 cm^{-1} (Si-O). Sedangkan pada metakaolin yaitu gambar kedua dari bawah hanya muncul puncak pada 1100, 800, 470 cm^{-1} yang menunjukkan lapisan tetrahedral, kuarsa, struktural ikatan vibrasi. Pada metakaolin yang diberi perlakuan asam klorida yaitu gambar ketiga sampai kelima dari bawah menunjukkan puncak yang mirip dengan metakaolin namun mengalami penurunan puncak pada daerah vibrasi tekuk ikatan OH (Belver dkk., 2002).

2.8.3 Uji Keasaman Katalis

Uji keasaman sampel katalis dilakukan dengan adsorpsi piridin. Jumlah piridin yang teradsorpsi diamati menggunakan teknik spektroskopi inframerah pada daerah panjang gelombang $1700\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$. Pada interaksi dengan sisi asam Brønsted, molekul piridin terprotonasi dan teradsorp dibilangan gelombang inframerah spesifik disekitar 1545 cm^{-1} . Interaksi dengan sisi asam Lewis terjadi karena pembentukan kompleks ikatan koordinasi antara pasangan elektron bebas dari molekul piridin dengan orbital kosong dari permukaan padatan. Interaksi ini akan memunculkan pita serapan didaerah inframerah antara $1440\text{-}1452\text{ cm}^{-1}$. Jumlah asam yang diperoleh merupakan penjumlahan dari sisi asam Lewis dan sisi asam Brønsted. Contoh spektra FTIR-piridin ditunjukkan pada Gambar 2.11 (Platon dan Thomson, 2003).



Gambar 2.11 Spektra FTIR-piridin (a) SO₄-AIMCM-41 dan (b) H-AIMCM-41 pada suhu 250°C

Pada Gambar 2.11 menunjukkan spektra inframerah yang menggunakan adsorpsi piridin. Gambar 2.11 (b) menunjukkan munculnya puncak pada bilangan gelombang 1455 c m⁻¹ yang menunjukkan adanya sisi asam Lewis, dan pada bilangan gelombang 1546 cm⁻¹ menunjukkan ada sisi asam Bronsted. Sedangkan Gambar 2.11 (a) mengalami peningkatan intensitas puncak pada sisi asam Bronsted dan menurunkan puncak pada sisi asam Lewis (Poh dkk., 2006).

BAB III

METODOLOGI

3.1 Alat dan Bahan

3.1.1 Alat

Peralatan yang digunakan pada penelitian ini adalah peralatan-peralatan gelas seperti gelas beker, gelas ukur, corong kaca, buret, erlenmeyer, termometer, pipet volum, pro pipet, spatula, *timer*, seperangkat peralatan *refluks* kondensor, pengaduk magnetic (*Thermolyne* dan *Thermo Scientific CIMAREC*), oven listrik, neraca analitik (Sartorius CP2245 dan OHAUS), *sentrifuge* (*Hettich Zentrifugen D-78532*), *muffle furnace*, instrument difraksi sinar-X (*XRD JOEL JDX-3530 X-Ray Diffractometer*), instrument spektroskopi inframerah (*Shimadzu-8400S*) dan alat adsorpsi piridin.

3.1.2 Bahan

Bahan-bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah kaolin (Bangka Belitung), H₂SO₄ (Merck, 98,08%), piridin (Merck, 99,5%), toluena (Merck, 99,9%), asam oleat (Merck, 100%), NaOH (98%, SAP Chemical), indikator PP (Merck), metanol (99,9%, Merck), dan aqua demineralisasi.

3.2 Prosedur Kerja

3.2.1 Preparasi Kaolin

Pada penelitian ini preparasi kaolin dilakukan dengan pencucian asam sesuai dengan metode Okada, dkk (1998). Metakaolin pada penelitian ini diperoleh melalui kalsinasi pada suhu 600°C di dalam *muffle furnace* sehingga terbentuk metakaolin. Selanjutnya metakaolin sebanyak 1,5 gram dicuci

dengan 75 mL H_2SO_4 2,5 M. Pencucian dilakukan pada suhu 90°C selama 2 jam disertai pengadukan. Campuran hasil pencucian dengan asam sulfat ditambahkan H_2SO_4 (0,5 M) sebanyak 5 mL. Kemudian fasa padatan yang terpisah dengan fasa cairan dipisahkan melalui sentrifugasi, selanjutnya padatan tersebut dicuci dengan aqua demineralisasi sebanyak tiga kali dan kemudian dikeringkan pada suhu 110°C selama 12 jam. Padatan akhir hasil pencucian dengan aqua demineralisasi dikalsinasi pada suhu 400°C selama 2 jam (Okada dkk., 1998).

3.2.2 Sintesis Silika Tersulfat

Sintesis silika tersulfat diperoleh dengan metode Poh dkk., (2006), yaitu dengan metode impregnasi. Impregnasi dilakukan dengan variasi volume H_2SO_4 18 M yang digunakan, yaitu 15, 30 dan 60 μL . Metakaolin yang telah dihasilkan dari proses sebelumnya ditimbang sebanyak 0,5 g ram, kemudian ditambahkan 10 mL toluena dan H_2SO_4 sesuai dengan variasi yang digunakan sambil diaduk dengan *magnetic stirrer* selama 1,5 jam pada suhu 50°C . Campuran tersebut kemudian dikeringkan pada suhu 130°C selama 12 jam (Poh dkk., 2006). Katalis silika tersulfat yang didapatkan dinotasikan sebagai 15S/MK, 30S/MK dan 60S/MK.

3.2.3 Karakterisasi Padatan

3.2.3.1 Difraksi Sinar-X

Katalis 15S/MK, 30S/MK dan 60S/MK dikarakterisasi dengan teknik difraksi sinar-X (XDR JEOL JDX-3530 *X-ray Diffractometer*) untuk mengetahui fasa kristal dan kristalinitasnya. Sampel sebanyak 1 gram diletakkan pada *sample holder* kemudian dikarakterisasi dengan difraktometer sinar-X dengan sumber radiasi $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,541 \text{ \AA}$) dan sudut $2\theta = 5-50^\circ$.

3.2.3.2 Spektroskopi Inframerah

Spektroskopi inframerah (SHIMADZU) digunakan untuk menunjukkan gugus fungsi dari sampel. Sampel yang diuji adalah Katalis 15S/MK, 30S/MK dan 60S/MK. Sampel dianalisis dengan instrumen FTIR pada bilangan gelombang 4000 cm^{-1} - 400 cm^{-1} .

3.2.3.3 Uji Keasaman Katalis SO_4 / Metakaolin dengan Metode Absorpsi Piridin

Analisa keasaman katalis SO_4 /Metakaolin dilakukan dengan cara adsorpsi piridin. Serbuk padatan 15S/MK, 30S/MK dan 60S/MK dipelet membentuk piringan disk yang selanjutnya dimasukkan kedalam holder. Massa sampel diketahui dari pengurangan berat holder yang telah berisi sampel SO_4 /Metakaolin dengan massa holder kosong. Setelah itu, holder yang telah berisi sampel SO_4 /Metakaolin dimasukkan kedalam sel. Selanjutnya sel kaca dipanaskan pada suhu 400°C selama 4 jam. Jenis sisi asam Brønsted ditentukan menggunakan molekul piridin sebagai basa. Piridin diadsorpsi pada suhu ruang selama 1 jam, dilanjutkan dengan desorpsi pada 150°C selama 3 jam. Spektra inframerah direkam pada suhu kamar pada daerah 1700 - 400 cm^{-1} . Jumlah sisi asam Brønsted atau Lewis dihitung berdasarkan persamaan yang telah diperkenalkan oleh sebagai berikut:

$$\text{Jumlah sisi asam (mmol/gram)} = \frac{B \times L}{k \times w} \times 10^{-3}$$

Keterangan : Koefisien asam Lewis (k) = $1,42\text{ cm.mmol}^{-1}$

Koefisien asam Brønsted (k) = $1,88\text{ cm.mmol}^{-1}$

B = luas puncak pita Brønsted atau Lewis (cm^{-1})

L = luas disk sampel (cm^2)

W = massa disk sampel (gram)

(Emeis dkk., 1993)

3.2.4 Uji Aktivitas Katalis SO₄/Metakaolin pada Reaksi Esterifikasi Asam Oleat dengan Methanol

Uji aktivitas katalitik katalis 15S/MK, 30S/MK dan 60S/MK dilakukan pada asam oleat. Reaksi esterifikasi asam oleat dengan metanol dengan metode *refluks* pada labu bundar leher tiga yang dilengkapi pendingin kondensor. Rasio molar asam oleat dan metanol yang digunakan adalah 1:30 dengan kondisi suhu konstan 60°C dan jumlah katalis SO₄/Metakaolin sebanyak 3% dari berat minyak. Waktu esterifikasi divariasi selama 5, 10, 15, 30 dan 60 menit. Hasil uji katalitik katalis SO₄/Metakaolin pada reaksi esterifikasi dapat diketahui dengan cara membandingkan nilai asam lemak bebas asam oleat sebelum dan sesudah reaksi esterifikasi. Nilai asam lemak bebas asam oleat sesudah reaksi esterifikasi ditentukan dengan cara titrasi asam basa standart AOCS *Official Method* Cd 3d-63 (2003). Konversi asam lemak bebas (ALB) ditentukan menggunakan persamaan sebagai berikut :

$$\% \text{ ALB} = \frac{V_{\text{NaOH}} \times N_{\text{NaOH}} \times M_r \text{ ALB}}{\text{Berat sampel}} \times \frac{100\%}{1000}$$

$$\% \text{ Konversi ALB} = \frac{\text{ALB awal} - \text{ALB akhir}}{\text{ALB awal}} \times 100\%$$

BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada penelitian ini telah dilakukan sintesis katalis silika tersulfat dengan metode impregnasi basah. Silika tersulfat disintesis dari kaolin Bangka Belitung yang dikalsinasi terlebih dahulu sehingga terbentuk metakaolin dan dicuci dengan H_2SO_4 (Okada dkk., 2005). Hasil dari pencucian tersebut kemudian diimpregnasi dengan H_2SO_4 (Poh dkk., 2006). Perubahan kaolin Bangka Belitung menjadi silika tersulfat dipelajari dari variasi kadar H_2SO_4 yang diimpregnasi. Padatan hasil sintesis dikarakterisasi dengan spektroskopi inframerah untuk mengetahui gugus fungsi penyusunnya, teknik difraksi sinar-X untuk mengetahui struktur kristal dari padatan dan metode adsorpsi piridin-FTIR untuk penentuan keasaman dari padatan. Aktivitas katalis dipelajari melalui penggunaan katalis dalam reaksi esterifikasi asam oleat dengan metanol. Reaksi esterifikasi dilakukan pada temperatur $60^\circ C$, perbandingan molar minyak terhadap methanol 1:30 dan massa katalis sebanyak 3% dari massa minyak total. Variasi yang digunakan dalam uji aktivitas katalis ini adalah variasi waktu reaksi, yaitu 5, 10, 15, 30 dan 60 menit. Penentuan aktivitas katalis dilihat dari nilai konversi asam lemak bebas pada variasi waktu tertentu.

4.1 Sintesis Metakaolin dari Kaolin Bangka Belitung

Kaolin yang digunakan dalam penelitian ini adalah kaolin yang berasal dari Bangka Belitung. Kaolin mengandung Al dengan bilangan koordinasi 6 di mana kepekaan terhadap proses pencucian asam sangat kecil maka perlu diubah menjadi metakaolin melalui proses kalsinasi (Lenarda, 2007). Menurut Rashad (2013) metakaolin dapat terbentuk dari kaolin apabila dikalsinasi pada suhu $400-900^\circ C$. Kaolin dikalsinasi pada suhu $600^\circ C$ selama 2 jam dengan kenaikan suhu $25^\circ C$ /menit (Okada dkk., 1998).

Setelah proses kalsinasi kaolin yang semula berwarna putih menjadi berwarna putih kecoklatan yang menunjukkan bahwa kaolin telah berubah menjadi metakaolin. Hal ini didukung oleh data XRD yang telah dilaporkan oleh Fitriani, (2014). Metakaolin yang didapatkan dari proses kalsinasi mengalami penyusutan sebanyak 15% dari massa kaolin awal. Massa yang hilang tersebut disebabkan karena hilangnya molekul air yang teradsorpsi pada permukaan metakaolin karena putusannya ikatan hidroksi dalam struktur kaolin (Prasad dkk., 1991). Pada suhu diatas 500°C juga terjadi proses penataan ulang ikatan ion Si dan Al serta terjadi pembentukan ion Al baru dengan bilangan koordinasi 5 dan 4. Reaktifitas dan kepekaan kaolin meningkat seiring dengan menurunnya jumlah Al koordinasi 6 (San Cristobal dkk., 2010). Reaksi umum pembentukan metakaolin adalah sebagai berikut :



Kaolin

Metakaolin

(Lenarda dkk., 2007).

4.2 Proses Pencucian (*Leaching*)

Pada penelitian ini, proses pencucian atau *leaching* metakaolin menggunakan asam sulfat. Pencucian bertujuan untuk menurunkan kadar aluminium dan besi serta meningkatkan kadar silika pada metakaolin (Okada dkk., 1998). Sebanyak 1,5 gram metakaolin dicuci dengan 75 mL H₂SO₄ 2,5 M pada temperatur 90°C selama 2 jam sambil terus diaduk. Setelah proses pencucian selesai ditambahkan lagi H₂SO₄ namun dengan konsentrasi yang lebih rendah yaitu 0,5 M sebanyak 5 mL. Penambahan H₂SO₄ yang kedua ini bertujuan untuk mempermudah pemisahan fasa cairan dan fasa padatan pada campuran. Setelah dibiarkan mengendap beberapa saat, larutan dipisahkan dari endapannya dengan cara dekantasi. Padatan yang didapat kemudian dicuci

dengan aqua demineralisasi sebanyak tiga kali dan dikeringkan selama 12 jam pada suhu 110°C untuk menghilangkan sisa air. Selanjutnya padatan dikalsinasi pada suhu 400°C selama 2 jam yang bertujuan untuk menghilangkan sisa H₂SO₄ pada padatan. Padatan hasil kalsinasi ditimbang dan ternyata massa yang didapat sekitar 0,8 gram. Terjadi penyusutan massa sekitar 45% disebabkan karena aluminium dan besi pada lapisan oktahedral larut selama proses pencucian (Lenarda dkk., 2007)

4.3 Sintesis Silika Tersulfat

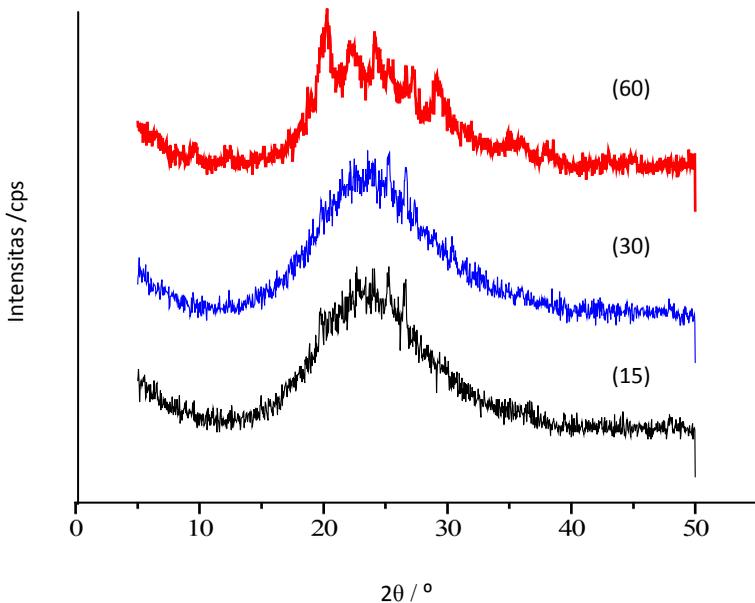
Sintesis silika tersulfat dilakukan dengan metode impregnasi basah seperti yang dilakukan Poh dkk., 2006. Pada penelitian ini digunakan variasi jumlah H₂SO₄ 18M yang diimpregnasikan ke metakaolin yaitu 15, 30 dan 60μL. Digunakan variasi tersebut karena menurut penelitian yang telah dilaporkan Fitriani, (2014) keasaman katalis yang paling optimum adalah katalis SO₄/Metakaolin yang diimpregnasi dengan 30μL H₂SO₄. Metakaolin sebanyak 0,5 gram ditambahkan 10mL toluen dan H₂SO₄ sesuai dengan variasi yang digunakan. Campuran tersebut kemudian diaduk sambil dipanaskan pada temperatur 50°C selama 1,5 jam. Toluena berperan sebagai pelarut organik yang bersifat hidrofobik, berfungsi untuk memastikan tidak terdapat air dalam sistem selama impregnasi berlangsung. Campuran kemudian dikeringkan pada suhu 130°C selama 12 jam. Didapatkan katalis 15S/MK, 30S/MK dan 60S/MK.

4.4 Karakterisasi Katalis

4.4.1 Difraksi Sinar-X

Struktur dan fasa dari padatan hasil sintesis dikarakterisasi dengan teknik difraksi sinar-X (XRD) pada sudut $2\theta = 5 - 50^\circ$ dengan sumber radiasi Cu K α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). Gambar 4.1 (15) menunjukkan pola difraktogram sinar-X dari katalis 15S/MK dimana puncak khas kaolin tidak muncul, namun adanya

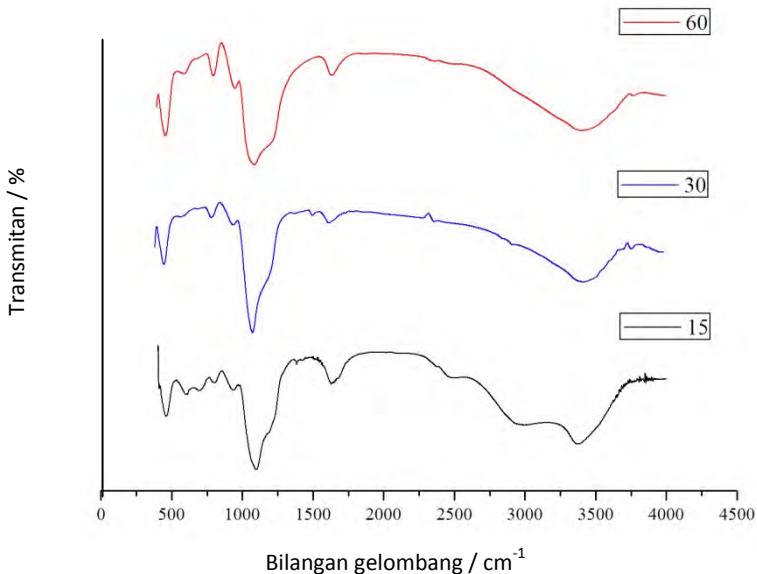
gundukan pada sudut 2θ 15 sampai 35° yang menunjukkan fasa amorf. Gambar 4.1 (30) menunjukkan pola diffraktogram sinar-X dari katalis 30S/MK dimana pada sudut 2θ 15 sampai 35° terdapat adanya gundukan yang menunjukkan fasa amorf. Gambar 4.1 (60) menunjukkan pola diffraktogram sinar-X dari katalis 60S/MK dimana pada sudut 2θ 15 sampai 35° terdapat adanya gundukan yang menunjukkan fasa amorf. Dari hasil ini dapat kita nyatakan bahwa tidak terdapat perbedaan yang mencolok antara ketiga jenis katalis yang memiliki perbedaan pada jumlah H_2SO_4 yang diimpregnasikan (Nascimento, 2011).



Gambar 4.1 Pola diffraktogram sinar-X sampel (15) 15S/MK, (30) 30S/MK, (60) 60S/MK

4.4.2 Spektroskopi Inframerah

Pada penelitian ini digunakan spektroskopi inframerah Shimadzu *Instrumen Spectrum One 8400S* untuk mengetahui gugus fungsi pada metakaolin yang telah diimpregnasi dengan H_2SO_4 dengan jumlah yang berbeda. Gambar 4.2 (15) menunjukkan spektra inframerah dari katalis 15S/MK. Gambar 4.2 (30) menunjukkan spektra inframerah katalis 30S/MK. Gambar 4.2 (60) menunjukkan spektra inframerah dari katalis 60S/MK. Puncak yang muncul ditunjukkan pada Tabel 4.1



Gambar 4.2 Spektra inframerah sampel (15) 15S/MK, (30) 30S/MK, (60) 60S/MK

Tabel 4.1 Puncak yang muncul pada ketiga sampel katalis

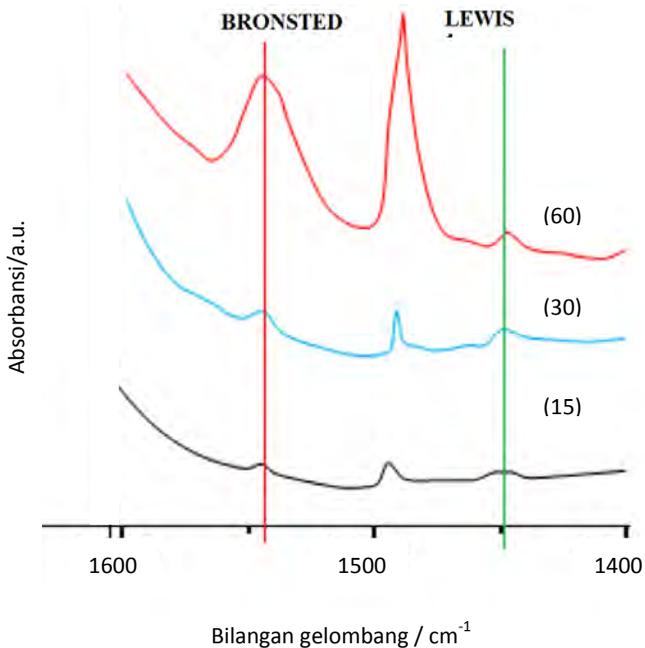
Ikatan	15S/MK (cm^{-1})	30S/MK (cm^{-1})	60S/MK (cm^{-1})	Referensi
Vibrasi Ulur OH	3420	3379	3397	Chandrasekhar, 1996
Vibrasi Tekuk OH	1618	1639	1642	Chandrasekhar, 1996
Vibrasi Si-O	1205	1203	1225	Okada dkk., 1998
Vibrasi Ulur Si-O-Si	1093	1093	1091	Okada dkk., 1998
Grup Silanol	954	958	953	Okada dkk., 1998
Si-O-Al	798	794	799	Belver dkk., 2002
Ikatan HSO_4^-	592	592	601	Okada dkk., 1998
Vibrasi Tekuk Si-O- Si	458	459	458	Okada dkk., 1998

Pada Tabel 4.1 merupakan spektra inframerah dari katalis $\text{SO}_4/\text{Metakaolin } 15\mu\text{L}$ muncul puncak pada 3420 cm^{-1} yang menunjukkan vibrasi ulur ikatan OH dan puncak pada bilangan gelombang 1618 cm^{-1} menunjukkan vibrasi tekuk ikatan OH. Pada puncak 1205 cm^{-1} menunjukkan vibrasi ikatan Si-O. Vibrasi ikatan Si-O merupakan penambahahan puncak dari vibrasi ulur ikatan Si-O-Si. Pada puncak $1093, 798 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan vibrasi ulur ikatan Si-O-Si dan Si-O-Al, sedangkan puncak pada bilangan gelombang 458 cm^{-1} menunjukkan vibrasi tekuk ikatan SiO_4 tertrahedral. Puncak yang khas untuk katalis ini terdapat pada

puncak 954 cm^{-1} menunjukkan grup silanol dan 592 cm^{-1} menunjukkan ikatan HSO_4^{-1} (Okada dkk, 1998).

Katalis dengan variasi impregnasi lainnya menunjukkan puncak-puncak yang tidak jauh berbeda dari puncak katalis 15S/MK diatas. Namun dapat diamati bahwa spektra yang mewakili vibrasi tekuk OH mengalami pergeseran ke arah bilangan gelombang lebih kecil saat jumlah H_2SO_4 yang diimpregnasikan semakin banyak.

4.4.3 Hasil Penentuan Keasaman dengan Metode Adsorpsi Piridin-FTIR



Gambar 4.3 Spektra piridin FT-IR untuk sampel (15) 15S/MK, (30) 30S/MK, (60) 60S/MK

Pada penelitian ini digunakan metode adsorpsi Piridin-FTIR untuk mengetahui jumlah sisi asam Lewis dan Brønsted. Penentuan jumlah sisi asam Lewis dan Brønsted dilakukan dengan adsorpsi piridin dan dianalisis dengan teknik spektroskopi inframerah. Pada proses adsorpsi piridin, sel kaca yang berisi sampel yang berbentuk pelet dipanaskan pada suhu 400°C selama 4 jam. Setelah pemanasan selesai pelet sampel mengalami perubahan warna menjadi hitam. Jenis sisi asam Brønsted ditentukan menggunakan molekul piridin sebagai basa. Piridin diadsorpsi pada suhu ruang selama 1 jam, dilanjutkan dengan desorpsi pada 150°C selama 3 jam. Spektra inframerah direkam pada suhu kamar pada daerah 1700-400 cm^{-1} . Puncak yang muncul menurut Platon dan Thomson (2003) secara berturut-turut yaitu puncak pada 1440-1452 cm^{-1} dan 1540-1545 cm^{-1} , merupakan sisi asam Lewis dan sisi asam Brønsted. Jumlah sisi asam Brønsted atau Lewis dihitung berdasarkan persamaan yang telah diperkenalkan oleh Emeis dkk (1993).

Tabel 4.2 Jumlah Sisi Asam Lewis dan Brønsted dari Katalis $\text{SO}_4/\text{Metakaolin}$

Sampel	Luas puncak		Jumlah asam (mmol/g)	
	Lewis	Brønsted	Lewis	Brønsted
15S/MK	9,147	10,558	0,4514	0,3936
30S/MK	13,89	10,902	0,4718	0,2796
60S/MK	20,68	66,62	0,5994	1,4586

Tabel 4.2 menunjukkan jumlah sisi asam Lewis dan Brønsted pada sampel katalis yang dihitung dengan persamaan Emeis (1993). Jumlah sisi asam Lewis dan Brønsted yang tertinggi yaitu katalis 60S/MK dengan jumlah berturut – turut 0,5994 mmol/g dan 1,4586 mmol/g.

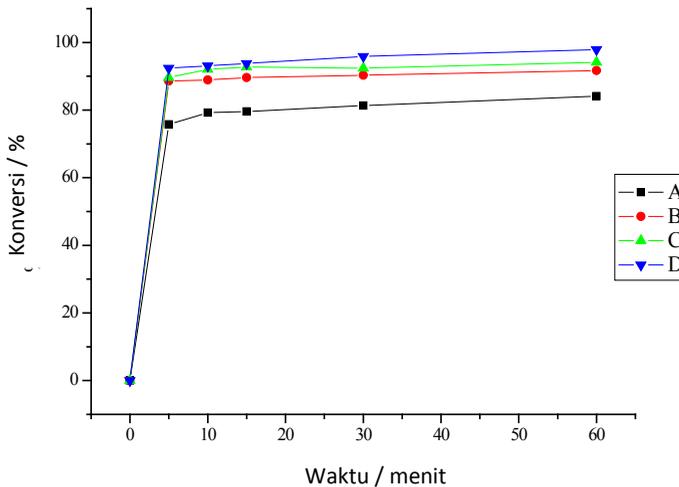
4.4.4 Uji Aktivitas Katalis Silika Tersulfat pada Reaksi Esterifikasi Asam Oleat

Uji aktivitas katalitik sampel katalis dilakukan pada reaksi esterifikasi asam oleat dengan metanol. Reaksi esterifikasi merupakan tahapan dalam pembuatan biodiesel dari asam lemak bebas. Hasil konversi asam lemak bebas menjadi metil ester akan menurunkan kandungan asam lemak bebas pada asam oleat. Berdasarkan hal tersebut akan diketahui katalis mana yang memiliki nilai konversi paling tinggi diantara yang diamati.

Reaksi esterifikasi dilakukan dengan variasi katalis yang digunakan. Katalis yang digunakan berupa katalis 15S/MK, 30S/MK, 60S/MK dan katalis H_2SO_4 . Penggunaan katalis asam sulfat disini adalah sebagai pembanding kemampuan mengkonversi asam oleat menjadi metil ester dari katalis yang telah disintesis. Jumlah asam lemak bebas yang telah menjadi metil ester dihitung sebagai persen konversi dalam menentukan aktivitas katalis yang digunakan. Selain itu, juga dilakukan variasi waktu reaksi esterifikasi untuk mendapatkan variasi nilai konversi dari masing-masing katalis. Berdasarkan hal tersebut diperoleh kondisi operasi terbaik dari sampel katalis yang digunakan.

Reaksi esterifikasi asam oleat dengan metanol dilakukan dalam labu bundar leher tiga yang dilengkapi dengan pemanas, seperangkat alat *refluks* dan termometer untuk mengamati suhu sistem yang terjadi. Suhu sistem dijaga agar tidak lebih dari $60^\circ C$ sehingga reaktan metanol yang digunakan tidak menguap. Selain itu, keberadaan alat *refluks* kondensor akan mengkondensasi lagi metanol yang menguap. Dengan demikian komposisi reaktan yang digunakan tidak akan berubah. Kondisi operasi reaksi esterifikasi dilakukan dengan cara memasukkan asam oleat kedalam labu bundar dan dipanaskan sampai suhu $60^\circ C$. Reaktan metanol dalam gelas beker yang ditutup rapat dengan plastik *wrap* dipanaskan ditempat lain sampai metanol sebagian menguap pada plastik *wrap*. Setelah kondisi kedua reaktan telah tercapai, segera masukkan metanol kedalam labu bundar untuk mengalami reaksi esterifikasi. Waktu reaksi esterifikasi dihitung pada awal

pencampuran reaktan metanol dengan asam oleat dalam labu bundar. Analisa titrasi kadar asam lemak bebas (FFA) dilakukan pada sampel dimenit ke 5, 10, 15, 30 dan 60. Nilai perbandingan asam oleat yang bereaksi dan asam oleat awal merupakan hasil konversi reaksi esterifikasi asam oleat. Asam oleat yang bereaksi merupakan selisih antara asam oleat awal dan asam lemak hasil titrasi. Data hasil konversi masing-masing variabel perlakuan reaksi esterifikasi dibuat plot diagram hubungan nilai konversi dengan waktu esterifikasi.



Gambar 4.4 Nilai konversi asam oleat menjadi metil ester (A) 15S/MK (B) 30S/MK (C) 60S/MK (D) H₂SO₄ pekat

Pada Gambar 4.4 dapat diamati secara umum nilai konversi asam lemak menjadi metil ester dengan semua variasi katalis meningkat seiring dengan bertambahnya waktu reaksi. Hal ini disebabkan karena semakin lama waktu reaksi terjadi maka

semakin banyak pula reaktan-reaktan yang bertumbukan dan menghasilkan produk. Pada Gambar 4.4 juga dapat diamati bahwa nilai konversi katalis 60S/MK merupakan yang paling tinggi dibandingkan katalis dengan kadar asam sulfat yang lebih rendah. Bahkan nilai konversinya bisa mendekati nilai konversi dari katalis asam sulfat. Hal ini disebabkan karena semakin banyak jumlah asam sulfat yang diimpregnasikan pada metakaolin maka jumlah sisi aktif dari katalis tersebut juga akan semakin meningkat. Hasil ini sesuai dengan data jumlah sisi asam yang terdapat pada Tabel 4.2. Katalis yang memiliki jumlah sisi asam tertinggi adalah katalis 60S/MK.

Semua sampel katalis heterogen menunjukkan pola kenaikan yang sangat signifikan pada plot nilai konversi asam lemak bebas sampai waktu reaksi esterifikasi 5 menit. Setelah 5 menit kenaikan nilai konversi masih terjadi namun dengan nilai yang tidak signifikan. Hal ini menunjukkan bahwa reaksi esterifikasi mulai stabil setelah berjalan 5 menit.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB V

KESIMPULAN

5.1 Kesimpulan

Kesimpulan yang diperoleh pada penelitian ini adalah katalis 60S/MK merupakan katalis dengan jumlah sisi asam paling tinggi dibandingkan dengan katalis 15S/MK dan 30S/MK. Jumlah sisi asam Lewis dan Bronsted dari katalis 60S/MK berturut – turut adalah 0,5994 mmol/g dan 1,4586 mmol/g. Nilai aktivitas katalitik katalis 60S/MK pada reaksi esterifikasi asam oleat lebih tinggi jika dibandingkan dengan aktivitas katalitik katalis 15S/MK dan 30S/MK. Nilai Konversi asam lemak bebas akan semakin meingkat seiring dengan bertambahnya waktu reaksi esterifikasi pada masing – masing sampel katalis. Nilai konversi asam lemak bebas tertinggi pada katalis 60S/MK adalah sebesar 94,12%, hasil konversi tersebut mendekati hasil konversi dari katalis asam sulfat sebesar 97,92% sedangkan nilai konversi asam lemak bebas tertinggi dengan katalis 15S/MK dan 30S/MK berturut – turut adalah 84,08% dan 91,70%.

5.2 Saran

Studi pengembangan reaksi esterifikasi asam oleat ditinjau dari faktor-faktor yang mempengaruhi reaksi esterifikasi. Percobaan lebih lanjut perlu dilakukan dengan menambahkan jumlah asam sulfat yang diimpregnasikan pada metakaolin untuk mendapatkan katalis heterogen yang menghasilkan aktivitas katalitik lebih baik pada reaksi esterifikasi asam oleat. Juga perlu percobaan lebih lanjut dengan waktu reaksi esterifikasi yang lebih lama sehingga didapatkan waktu reaksi yang paling optimum untuk mendapat nilai konversi yang semakin tinggi.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

DAFTAR PUSTAKA

- AOCS Official Method Cd 3d-63, (2003), “*Official Methods and Recommended Practices of the AOCS*”, www.aocs.org.
- Bao, X., Yide, X., (2004), “Natural Gas Conversion VII”, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 147.
- Belver, C., Miguel, A. B., Ares, M. dan Miguel, A.V., (2002), “Chemical Activation of a Kaolinite under Acid and Alkaline Conditions”, *Chemistry of Material*, 14, 2033-2043.
- Caetano, C.S., Fonseca I.M., Ramos A.M., Vital J., Castanheiro J.E., (2008), “Esterification of free fatty acid with methanol using heteropolyacids immobilized on silica”, *Catalyst Communication*, 9,1996-9.
- Carmo Jr., A.C., de Souza, L.K.C., Costa, C.E.F., Longo, E., Zamian, J.R. dan Rocha Filho, G.N., (2009), “Production of biodiesel by esterification of palmitic acid over mesoporousaluminosilicate Al-MCM-4”, *Fuel*, 88,461–468.
- Chandrasekhar, S., (1996), “Influence of Metakaolinization Temperature on the Formation of Zeolite 4A from Kaolin”, *Clay Minerals*, 31, 253-261.
- Costa, C. E. F., Conceicao L. R. V., Rocafilho G. N., Zamian J. R., (2011), “Obtaining and characterization of biodiesel from jupati (*Raphia taedigera* Mart.) oil”, *Fuel*, 90,2945-9.

- Duan, A., Guofu, W., Ying, Z., Zhen, Z., Guiyuan, J., Jian, L., (2011), "Optimal synthesis of micro/mesoporous beta zeolite from kaolin clay and catalytic performance for hydrodesulfurization of diesel", *Catalysis Today*, 175, 485– 493.
- Emeis, C. A., (1993), "Determination of Integrated Molar Extinction Coefficients for Infrared Absorption of Pyridine Adsorbed on Solid Acid Catalysts", *Journal of Catalysis*, 141, 347-354.
- Ewing, G.W., (1985), *Instrumental Methodes of Chemicals Analysis*. New York : McGraw-Hill Book Company.
- Fitriani, Kadek Indah, (2014), "Preparasi Silika Tersulfat dari Kaolin Bangka Belitung", Skripsi, Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
- Haihong, X., Daishi, G., Qizhong, J., Zifeng, M., Wanjun, L., Zheng, W., (2006), "Catalytic Performance of Sulfated Silica MCM-41 for the Cyclization of Pseudoionone to Ionones", 27(12), 1080-1086.
- Hino, M., dan Kazushi, A., (1998), "Superacids by metal oxides, X: Reaction of butane catalyzed sulfated metal oxides, zeolites, or silica aluminas mixed with Pt-ZrO₂¹", *Applied Catalysis A; General*, 173, 121-124.
- Ketaren. S. (1986), *Pengantar Teknologi Minyak dan Lemak Pangan*. UI Press, Jakarta.
- Lenarda, M., L. Storaro, A.Talon, E. Moretti, P. Riello, (2007), "Solid acid catalysts from clays: Preparation of mesoporous catalysts by chemical activation of metakaolin under acid conditions", *Journal of Colloid and Interface Science*, 311, 537–543.

- Ling, S. L., Halimaton, H., (2008), “Sulfated silica-titania aerogel as a bifunctional oxidative and acidic catalyst in the synthesis of diols”, *Journal of Non-Crystalline Solid*, 354,3939-3943.
- Liu, M., Yamanaka S., Hidaka J., Tsunomori M., (2006) “Heterogeneous catalysis of calcium oxide used for transesterification of soybean oil with refluxing methanol”, *Applied Catalyst A – Gen*, 355, 94–9.
- Liu, Xue, Johannes g. K., Benjamin J. G., (2008), “A parametric investigation of impregnation and drying of supported catalysts”, *Chemical Engineering Science*, 63, 4517-30.
- Mitra, G.B., Bhattacharjee, S., (1969), “X-ray diffraction studies on the transformation of kaolinite into metakaolin: I. Variability of interlayer spacings”, *Journal of Mineral Processing*, 54,1409–18.
- Murray, H. H., (2007), *Applied Clay Mineralogy Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays*, Developments in Clay Science, 2. Elsevier Amsterdam, The Netherlands.
- Murray, H.H., (1991), “Overview: clay mineral applications”, *Applied Clay Science*, 5,379–95.
- Murray, H.H., (2000), “Traditional and New Applications for Kaolin, Smectite, and Palygorskite: A General Overview”, *Applied Clay Science*, 17, 207–221.
- Nascimento, L. A. S., Tito L. M. Z., Angelica R. S., Costa C. E. F., Zamian J. R., Rochafilho G. N., (2011), “Esterification of oleic acid over solid catalyst prepared from Amazon Flint Kaolin”, *Applied Catalyst B*, 101, 495-503.

- Nascimento, L. A. S., Romulo, S., Angelica, Carlos, E. F. da Costa, Jose R. Z., Geraldo, N., da Rocha, F., (2011), "Comparative study between catalysis for esterification prepared from kaolin", *Applied Clay Science*, 51, 267-273.
- Okada, K., Akira, S., Takahiro, T, Shigeo, H., Atsuo, Y., Kenneth, J.D. dan MacKenzie., (1998), "Preparation of microporous silica from metakaolinite byselective leaching method", *Microporous and Mesoporous Materials*, 21, 296.
- Okada, K., Naoki, A., Yoshikazu, K., Akira, N., Kenneth, J.D. dan MacKenzie., (2005), "Preparation of porous silica from chlorite by selective acid leaching", *Applied Clay Science*, 30,116-124.
- Oliveira, A. N., Laura R. S. C., Luiza H. O. P., Luis A. S. N., Romulo S. A., Carlos E. F. C., Zamian J. R., Filho G. N., (2013), "Microwave assisted preparation of a new esterification catalyst from wasted flint kaolin", *Fuel*, 103, 626-631.
- Pavia, D. L., Lampman, G. M. dan Kriz, G. S., (2001), *Introduction to Spectroscopy*, Third ed., Thompson Learning Academic Resource Center, Bellingham, Washington.
- Perego, C. dan Pierluigi, V., (1997), "Catalyst preparation methods", *Catalyst Today*, 34, 281-305.
- Perissinotto, M., Maurizio, L., Loretta, S., Renzo, G., (2007), "Solid acid catalysts from clays: Acid leached metakaolin as isopropanol dehydration and 1-butene isomerization catalyst", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 121, 103–109.

- Platon, A., and Thomson, W.J., (2003), "Quantitative Lewis/Brønsted Rasio using DRIFTS". *Applied Catalysis Industrial Engineering Chemistry Research* 42, 5988-5992.
- Poh, N. E., Hadi, N., Ka-Lun, W., Mohd, N. M. M., Halimatun, H., (2007), "Generation of Bronsted acidity in ALMCM-41 by sulphation for enhanced liquid phase *tert*-butylation of phenol", *Applied Catalysis A: General*, 323,58-56.
- Poh, N. E., Hadi, N., Mohd, N. M. M., Halimatun, H., (2006), "Sulphated AlMCM-41: Mesoporous solid Brønsted acid catalyst for dibenzoylation of biphenyl", *Catalysis Today*, 114, 257-262.
- Potgieter-Vermaak, S. S., Potgieter, J.H., (2006), "Metakaolin as an extender in South African cement, technical notes", *Journal of Material Civil Engineering ASCE*, 619–23.
- Prasad, M.S., Reid, K.J., Murray, H.H., (1991), "Kaolin: processing, properties and applications", *Applied Clay Science*, 6, 87-119.
- Rashad, A. M., (2013), "Metakaolin as cementitious material: History, scours, production and composition –A comprehensive overview", *Construction and Building Materials*, 41, 303–318.
- Ray, H.S. dan A. Ghosh, (1991), *Principles Of Extractive Metallurgy*, Indian Institute of metals, New Delhi.
- Rios, C. A., Williams, C. D., Maple, M.J., (2007), "Synthesis of zeolites and zeotypes by hydrothermal transformation of kaolinite and metakaolinite", *Facultad de Ciencias Básicas Universidad de Pamplona, BISTUA*, 5,15–26.
- San Cristóbal, A.G., Castelló, R., Martín Luengo, M.A., Vizcayno, C., (2010), "Zeolites Prepared from Calcined

and Mechanically Modified Kaolins: A Comparative Study”, *Applied Clay Science*, 49, 239-246.

Sibilia, P., (1996), *Guide to Material Characterization and Chemical Analysis*, 2nd Edition. John Willey-VCH. New York.

Thomas, Alfred, (2000), *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Unimills International Hamburg, Germany.

Vieville C., Moulooungui Z. and Gaset A., (1993), “Esterification Of Oleic Acid By Methanol Catalyzed By P-Toluenesulfonic Acid And The Cation-Exchange Resin K2411 And K1481 I Supercritical Carbon Dioxide”, *Industrial Engineering Chemical Research* **32**, 2065–2068.

Watanabe, T., Shinya, F., dan Takashi K., (2006), “Clay mineralogy and its relationship to soil solution composition in soils from different weathering environments of humid Asia: Japan, Thailand and Indonesia”, *Geoderma*, 136, 51–63.

Young, Jay A., (2002), "Chemical Laboratory Information Profile: Oleic Acid", *Journal of Chemical Education*, **79**, 24.

BIODATA PENULIS



Penulis bernama lengkap Satriyo Prihantoro dilahirkan di Surabaya, 25 Mei 1990, merupakan anak ketiga dari empat bersaudara. Penulis telah menempuh pendidikan formal yaitu di SDN Sambibulu 1 (1996-2002), SMP Negeri 1 Taman (2002-2005), Kab. Sidoarjo dan SMK Negeri 5 Surabaya (2005-2009). Penulis diterima di Jurusan Kimia-ITS Surabaya melalui jalur SNMPTN tahun 2010 dan terdaftar dengan NRP 1410 100 064. Untuk memenuhi kebutuhan hidup dan biaya kuliah, selama kuliah penulis

juga bekerja sebagai karyawan pada PT. Triteguh Manunggal Sejati (Garuda Food Group) tahun 2010-2012 dan PT. Arjuna Utama Kimia (AKR Group) tahun 2012-sekarang. Di Jurusan Kimia ini, Penulis mengambil bidang minat Kimia Material dan Energi dalam menyelesaikan Tugas Akhir jenjang S1 dibawah bimbingan Prof. Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc. Penulis juga pernah melakukan Kerja Praktik di laboratorium Pusat Penelitian Semen (PPS) milik PT. Semen Indonesia selama 1 bulan. Segala kritik dan saran Penulis dapat dihubungi melalui email prihantoro64@gmail.com.

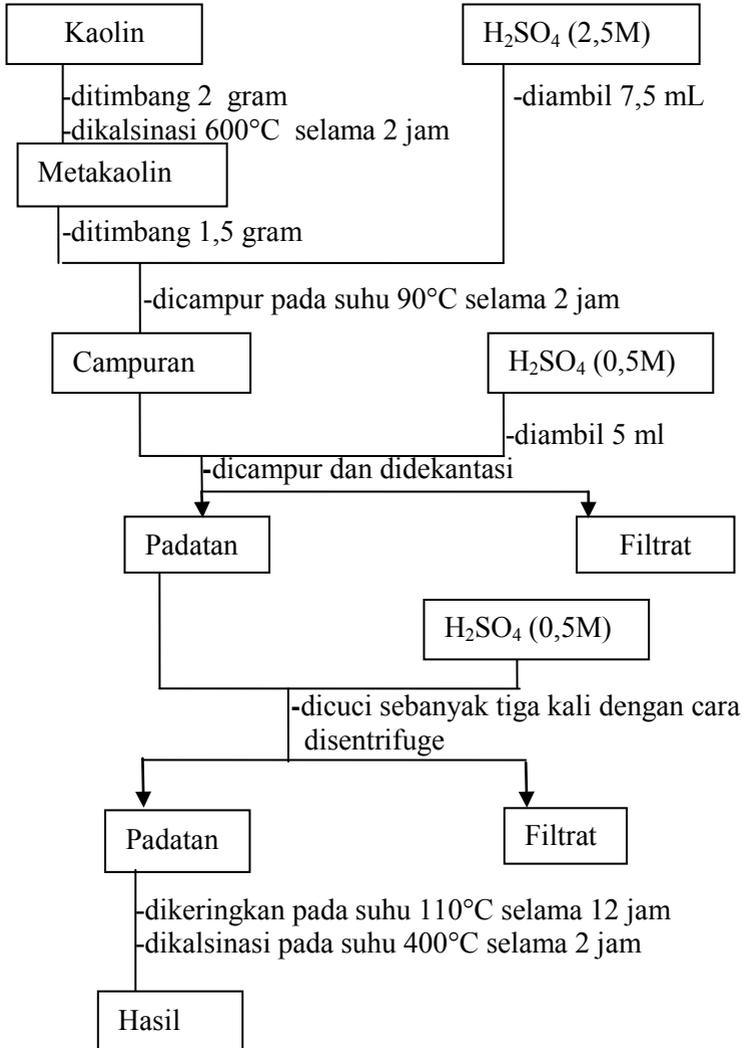
DAFTAR LAMPIRAN

	Halaman
LAMPIRAN A : SKEMA KERJA	
1. Pencucian metakaolin dengan H_2SO_4	45
2. Sintesis silica tersulfat	46
3. Uji aktivitas katalis	47
LAMPIRAN B : PERHITUNGAN	
1. Perhitungan pembuatan larutan H_2SO_4 2,5M	48
2. Perhitungan pembuatan larutan H_2SO_4 0,5M	48
3. Perhitungan pembuatan larutan NaOH 0,1N	49
4. Perhitungan pembuatan larutan asam oksalat 0,1N	49
5. Perhitungan standarisasi larutan NaOH 0,1N dengan larutan asam oksalat 0,1N	50
6. Perhitungan jumlah sisi asam lewis dan asam brønsted	50
7. Perhitungan reaksi esterifikasi asam oleat dengan metanol	51
8. Perhitungan konversi asam lemak bebas (ALB) asam oleat	52

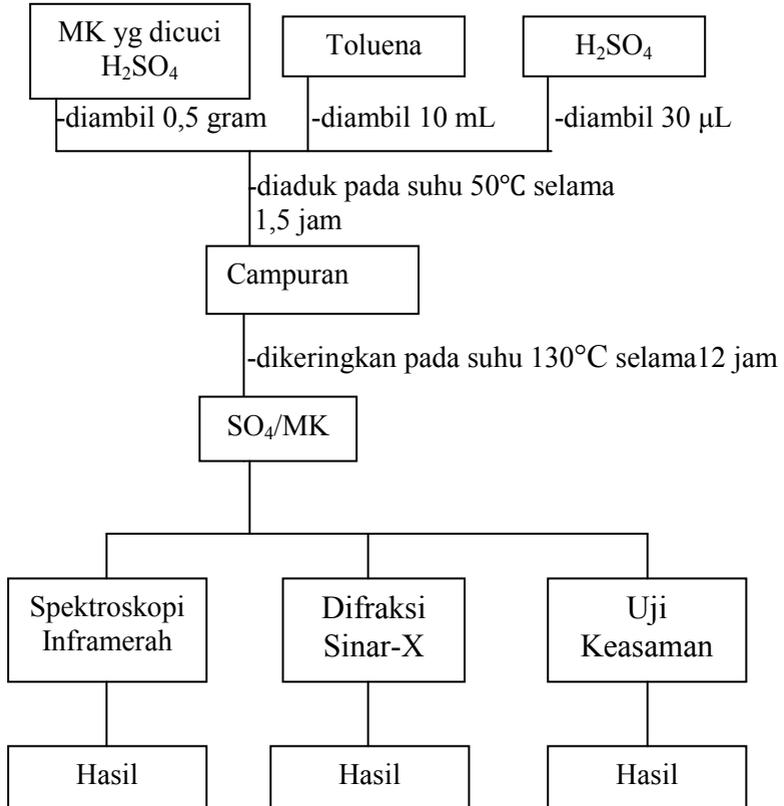
LAMPIRAN

LAMPIRAN A : PROSEDUR KERJA

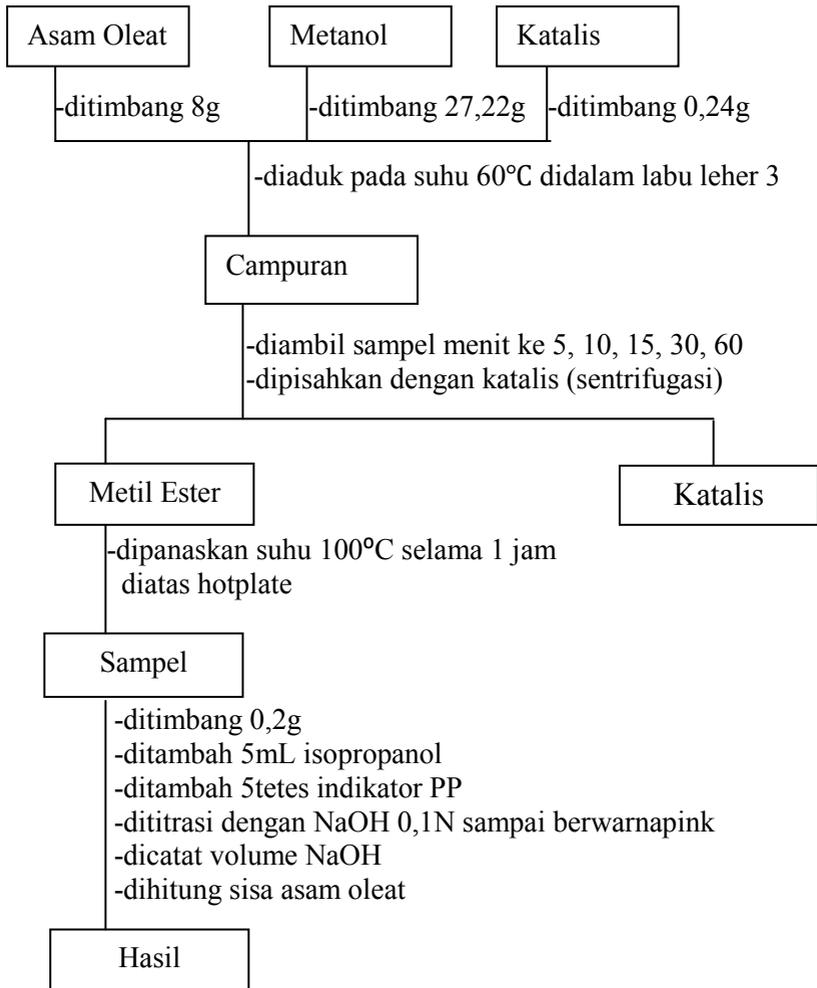
1. Pencucian Metakaolin dengan H_2SO_4



2. Sintesis Silika Tersulfat



3. Uji Aktivitas Katalis



LAMPIRAN B : PERHITUNGAN**1. Perhitungan Pembuatan Larutan H₂SO₄ 2.5 M**

Teoritis:

Pembuatan 250 mL larutan 2,5 M H₂SO₄, menggunakan bahan dasar H₂SO₄ 98,08% (Mr = 98 g/mol) dengan perhitungan sebagai berikut:

$$M = \frac{\% \times \rho \times 10}{Mr}$$

$$M = \frac{98.08 \times 1.84 \times 10}{98}$$

$$M = 18.41 \text{ M}$$

$$V_1 \times M_1 = V_2 \times M_2$$

$$V_1 \times 18.41 \text{ M} = 250 \text{ mL} \times 2.5 \text{ M}$$

$$V_1 = 33.9 \text{ mL}$$

Praktek:

Asam sulfat (98.08%) diambil sebanyak 33.9 mL dan dimasukkan dalam labu 250 mL. Labu 250 mL sebelumnya ditambahkan aqua demineralisasi kemudian ditambahkan lagi aqua demineralisasi hingga tanda batas, sehingga didapatkan asam sulfat dengan konsentrasi 2.5M.

2. Perhitungan Pembuatan Larutan H₂SO₄ 0.5 M

Teoritis:

Pembuatan 100 ml larutan 0.5 M H₂SO₄, menggunakan bahan dasar H₂SO₄ 98,08% (Mr = 98 g/mol) dengan perhitungan sebagai berikut:

$$M = \frac{\% \times \rho \times 10}{Mr}$$

$$M = \frac{98.08 \times 1.84 \times 10}{98}$$

$$M = 18.41 \text{ M}$$

$$V_1 \times M_1 = V_2 \times M_2$$

$$V_1 \times 18.41 \text{ M} = 100 \text{ mL} \times 0.5 \text{ M}$$

$$V_1 = 2.7 \text{ mL}$$

Praktek:

Asam sulfat (98.08%) diambil sebanyak 2.7 mL dan dimasukkan dalam labu 100 mL. Labu 100 mL sebelumnya ditambahnya aqua demineralisasi kemudian ditambahkan lagi aqua demineralisasi hingga tanda batas, sehingga didapatkan asam sulfat dengan konsentrasi 0.5M

3. Perhitungan Pembuatan Larutan NaOH 0,1 N

Larutan NaOH 0,1 N dibuat dengan cara melarutkan serbuk NaOH kedalam labu ukur 1000 ml.

$$M = \frac{\text{massa serbuk NaOH} \cdot 1000}{\text{mr NaOH} \cdot 1000}$$

$$0,1 = \frac{\text{massa NaOH} \cdot 1000}{40 \frac{\text{gram}}{\text{mol}} \cdot 1000}$$

$$\text{massa Natrium Hidroksida} = 4 \text{ gram}$$

Praktek :

Ditimbang 4 g gram NaOH berbentuk pelet dalam botol timbang. Kemudian dilarutkan dengan aqua demineralisasi di dalam labu ukur 1000mL sampai tanda batas.

4. Perhitungan Pembuatan Larutan Asam Oksalat 0,1 N

Larutan asam oksalat 0,1 N dibuat dengan cara melarutkan padatan $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kedalam labu ukur 250 ml.

$$M = \frac{\text{massa H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 1000}{\text{mr H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 250}$$

$$0,1 = \frac{\text{massa H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 1000}{63 \frac{\text{gram}}{\text{mol}} \cdot 250}$$

$$\text{massa H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 1,5753 \text{ gram}$$

Praktek :

Ditimbang 1,5753 gram $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ berbentuk serbuk dengan kaca arloji. Kemudian dilarutkan dengan aqua demineralisasi di dalam labu ukur 250mL sampai tanda batas.

5. Perhitungan Standarisasi Larutan NaOH 0,1N dengan Larutan Asam Oksalat 0,1N

Standarisasi dilakukan dengan cara titrasi 5 ml larutan asam oksalat 0,1N sehingga didapatkan volume NaOH titrasi sebagai berikut:

$$V_{\text{NaOH } 1} = 5,1\text{ml}$$

$$V_{\text{NaOH } 2} = 5,1\text{ml}$$

$$V_{\text{NaOH } 3} = 5,1\text{ml}$$

$$V_{\text{NaOH rata-rata}} = 5,1\text{ml}$$

Dengan rumus pengenceran :

$$V_{\text{OKS}} \times M_{\text{OKS}} = V_{\text{NaOH}} \times M_{\text{NaOH}}$$

$$5\text{ml} \times 0,1\text{M} = 5,1\text{ml} \times M_{\text{NaOH}}$$

$$M_{\text{NaOH}} = 0,098\text{M}$$

6. Perhitungan Jumlah Sisi Asam Lewis dan Sisi Asam Bronsted

Jumlah sisi asam dapat dihitung menggunakan persamaan yang dikembangkan oleh Emeis (1993).

$$\text{Jumlah sisi asam (mmol/gram)} = \frac{B \times L}{k \times w} \times 10^{-3}$$

Keterangan :

$$\text{Koefisien asam Lewis (k)} = 1,42 \text{ cm.mmol}^{-1}$$

$$\text{Koefisien asam Brønsted (k)} = 1,88 \text{ cm.mmol}^{-1}$$

$$B = \text{luas puncak pita Brønsted atau lewis (cm}^{-1}\text{)}$$

$$L = \text{luas disk sampel (cm}^2\text{)}$$

$$W = \text{massa disk sampel (gram)}$$

Contoh Perhitungan untuk sampel katalis $\text{SO}_4/\text{Metakaolin}$ $15\mu\text{L}$

Diketahui :

- B Lewis = 9,147
- B Brønsted = 10,558
- L = 0,785
- W = 0,0112

Ditanya : a) Jumlah Asam Lewis (mmol/gram)

b) Jumlah Asam Brønsted (mmol/gram)

Jawab :a). Jumlah Asam Lewis = $\frac{B \times L}{k \times w} \times 10^{-3}$

$$\text{Jumlah Asam Lewis} = \frac{9,147 \times 0,785}{1,42 \times 0,0112} \times 10^{-3}$$

$$\text{Jumlah Asam Lewis} = 0,4514$$

b). Jumlah Asam Brønsted = $\frac{B \times L}{k \times w} \times 10^{-3}$

$$\text{Jumlah Asam Brønsted} = \frac{10,558 \times 0,785}{1,88 \times 0,0112} \times 10^{-3}$$

$$\text{Jumlah Asam Brønsted} = 0,3936$$

Hasil perhitungan untuk katalis $\text{SO}_4/\text{Metakaolin}$ $15\mu\text{L}$, $30\mu\text{L}$ dan $60\mu\text{L}$ dimasukkan kedalam tabel berikut.

Sampel	Luas area		Jumlah asam (mmol/g)	
	Lewis	Brønsted	Lewis	Brønsted
$15\mu\text{L}$	9,147	10,558	0,4514	0,3936
$30\mu\text{L}$	13,89	10,902	0,4718	0,2796
$60\mu\text{L}$	20,68	66,62	0,5994	1,4586

7. Perhitungan Reaksi Esterifikasi Asam Oleat dengan Metanol

- Massa asam oleat yang digunakan adalah 8 gram.
- Massa sampel katalis = $3\% \times 8 \text{ gram} = 0,24 \text{ gram}$.

- Perbandingan molar asam oleat dan methanol adalah 1:30

$$\begin{aligned} \text{Mol asam oleat} &= \frac{\text{Massa asam oleat}}{\text{Mr asam oleat}} \\ &= \frac{8 \text{ g}}{282,47 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \\ &= 0,02832159 \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Massa methanol} &= \text{mol asam oleat} \times \text{Mr methanol} \times 30 \\ &= 0,02832159 \text{ mol} \times 32,4 \text{ g/mol} \times 30 \\ &= 27,22 \text{ g} \end{aligned}$$

maka jumlah berat methanol yang digunakan adalah 27,22 gram.

8. Perhitungan konversi Asam Lemak Bebas (ALB) Asam Oleat

Perhitungan konversi ALB dilakukan dengan cara menghitung nilai asam lemak bebas asam oleat sebelum dan sesudah reaksi esterifikasi. Nilai asam lemak bebas dihitung menggunakan persamaan berikut.

$$\% \text{ ALB} = \frac{V_{\text{NaOH}} \times N_{\text{NaOH}} \times \text{Mr ALB}}{\text{Berat sampel}} \times \frac{100\%}{1000}$$

Namun karena asam oleat yang digunakan dalam penelitian ini memiliki kemurnian 100% maka untuk mencari % konversi ALB bisa digunakan rumus berikut.

$$\% \text{ Konversi ALB} = \frac{100 - \text{ALB akhir}}{100} \times 100\%$$

Contoh perhitungan %ALB untuk reaksi esterifikasi asam oleat dengan methanol menggunakan katalis $\text{SO}_4/\text{Metakaolin}$ 15 μL dengan waktu reaksi 5 menit :

Diketahui :

- Berat sampel 1 = 0, 2 gram
- V NaOH 1 = 1,8 ml

- Berat sampel 2 = 0,2 gram
- V NaOH 2 = 1,7 ml

Ditanya : % Konversi ALB sampel?

Jawab:

$$\text{➤ \% ALB 1} = \frac{1,8 \times 0,098 \times 282,47}{0,2} \times \frac{100\%}{1000}$$

$$\% \text{ ALB 1} = 24,91\%$$

$$\text{➤ \% ALB 2} = \frac{1,7 \times 0,098 \times 282,47}{0,2} \times \frac{100\%}{1000}$$

$$\% \text{ ALB 2} = 23,53\%$$

$$\text{➤ \% ALB Rata-rata} = \frac{\% \text{ ALB 1} + \% \text{ ALB 2}}{2}$$

$$\% \text{ ALB Rata-rata} = \frac{24,91 + 23,53}{2}$$

$$\% \text{ ALB Rata-rata} = 24,22\%$$

$$\text{➤ \% Konversi ALB} = \frac{100 - 24,22}{100} \times 100\% = 75,78\%$$

Hasil perhitungan untuk katalis SO₄/Metakaolin 15μL, SO₄/Metakaolin 30μL, SO₄/Metakaolin 60μL dan asam sulfat dengan variasi waktu 5, 10, 15, 30 dan 60 menit dimasukkan kedalam tabel dibawah ini.

Katalis	Waktu (menit)	NaOH (mL)	ALB (%)	Konversi (%)	Konversi rata-rata (%)
15μL	5	1,8	24,91	75,09	75,78
		1,7	23,53	76,47	
	10	1,5	20,76	79,24	79,24
		1,5	20,76	79,24	
	15	1,55	21,45	78,55	79,58
		1,4	19,38	80,62	
30	1,35	18,69	81,31	81,31	
	1,35	18,69	81,31		

	60	1,2	16,61	83,39	84,08
		1,1	15,23	84,77	
30 μ L	5	0,85	11,76	88,24	88,58
		0,8	11,07	88,93	
	10	0,8	11,07	88,93	88,93
		0,8	11,07	88,93	
	15	0,75	10,38	89,62	89,62
		0,75	10,38	89,62	
	30	0,7	9,69	90,31	90,31
		0,7	9,69	90,31	
	60	0,6	8,30	91,70	91,70
		0,6	8,30	91,70	
60 μ L	5	0,6	8,30	91,70	89,62
		0,9	12,46	87,54	
	10	0,55	7,61	92,39	92,04
		0,6	8,30	91,70	
	15	0,5	6,92	93,08	92,73
		0,55	7,61	92,39	
	30	0,6	8,30	91,70	92,39
		0,5	6,92	93,08	
	60	0,45	6,23	93,77	94,12
		0,4	5,54	94,46	
H ₂ SO ₄	5	0,55	7,61	92,39	92,39
		0,55	7,61	92,39	
	10	0,5	6,92	93,08	93,08
		0,5	6,92	93,08	
	15	0,45	6,23	93,77	93,77
		0,45	6,23	93,77	
	30	0,3	4,15	95,85	95,85
		0,3	4,15	95,85	
	60	0,15	2,08	97,92	97,92
		0,15	2,08	97,92	