

**SINTESIS, KARAKTERISASI DAN UJI KATALITIK
BEBERAPA KOMPLEKS LOGAM TRANSISI DERET
PERTAMA DARI Mn, Fe, Co, Ni, DAN Cu**

TESIS

Oleh :

RYCCE SYLVIANA PRATIKHA
1220412022



**PROGRAM PASCASARJANA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN
ALAM
UNIVERSITAS ANDALAS
PADANG
2014**

SINTESIS, KARAKTERISASI DAN UJI KATALITIK BEBERAPA KOMPLEKS LOGAM TRANSISI DERET PERTAMA DARI Mn, Fe, Co, Ni, DAN Cu

Oleh :

Ryce Sylviana Pratikha (1220412022)

(Di bawah bimbingan Prof. Dr. Novesar Jamarun dan Dr. Syukri)

RINGKASAN

Katalis memainkan peranan penting dalam dunia industri. Berdasarkan fasanya katalis dibedakan atas katalis homogen dan katalis heterogen. Katalis homogen merupakan katalis yang mempunyai fasa yang sama dengan sistem reaksinya. Katalis ini mempunyai aktivitas dan selektivitas yang tinggi tetapi sulitnya dalam proses pemisahan produk dengan katalis menjadi kelemahan fundamental dalam penggunaan katalis ini.

Katalis heterogen merupakan katalis yang mempunyai fasa yang berbeda dari sistem reaksinya. Katalis padatan ini mempunyai aktivitas dan selektivitas yang relatif lebih rendah dibandingkan katalis homogen. Kemurnian produk yang didapatkan dari proses katalitik merupakan keuntungan dari penggunaan katalis heterogen. Ini disebabkan oleh kemudahan dalam proses pemisahan katalis dengan produk sehingga sangat efektif dan efisien dari segi ekonomi dan lingkungan.

Untuk menggabungkan kelebihan dan meminimalkan kelemahan dari kedua katalis tersebut maka dilakukanlah amobilisasi katalis homogen berupa kompleks logam asetonitril (dimana logam Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), dan Cu(II)) yang diamobilisasi pada fasa pendukung silika mesopori. Amobilisasi katalis homogen ini akan menghasilkan material padatan yang nantinya dapat digunakan dalam reaksi pembentukan metil ester melalui reaksi transesterifikasi.

Kekurangan situs asam Lewis dan asam Bronsted pada silika merupakan kelemahan dari penggunaan silika. Untuk itu, dapat dilakukan inkorporasi/substitusi logam lain ke dalam kerangka silika. Hal ini akan meningkatkan aktivitas katalitik dari silika. Usaha lain yang dapat dilakukan yaitu dengan memodifikasi permukaan silika dengan senyawa yang kaya akan elektron, contohnya $-B[(C_6F_5)_4]$, $-B\{C_6H_3(m-CF_3)_2\}_4$, dan $((C_6F_5)_3B-C_3H_3N_2-B(C_6F_5)_3)$.

Pada penelitian ini digunakan metode modifikasi permukaan silika dengan menggunakan senyawa $AlCl_3$. Dengan adanya $AlCl_3$ pada permukaan silika akan membentuk interaksi elektrostatik dengan kompleks asetonitril. Interaksi elektrostatik ini akan memudahkan proses penggantian substrat sehingga reaksi berjalan lebih cepat. Selain itu, juga disintesis silika mesopori dimana ukuran porinya berada pada daerah 2 -50 nm. Tujuan dari penggunaan silika mesopori yang mempunyai ukuran pori yang seragam dan berada pada daerah mesopori ini agar selektivitas dari produk katalitik meningkat.

Sintesis silika mesopori dilakukan dengan metode sol-gel dan bantuan CTAB yang bertindak sebagai *molecular templating agent*. Dengan adanya CTAB pada konsentrasi diatas CMC maka misel dari CTAB akan membentuk fasa *liquid crystalline rod-like*. Penambahan spesies ion silika melalui penambahan Na_2SiO_3

pada suasana basa maka spesies oligomer silika akan mengelilingi kepala dari surfaktan. pH 11 merupakan kondisi optimum pengerjaan ini. Untuk menghilangkan pori dari kerangka silika maka dilakukan ekstraksi dengan *acidified methanol* sehingga akan meninggalkan pori dalam skala mesopori.

Silika mesopori selanjutnya dimodifikasi dengan AlCl_3 yang kaya akan elektron. Selanjutnya dilakukan proses grafting kompleks logam asetonitril. Interaksi antara kompleks logam dengan AlCl_3 pada fasa pendukung silika mesopori modifikasi adalah interaksi elektrostatis. Amobilat ini diaplikasikan dalam reaksi transesterifikasi minyak goreng membentuk metil ester. Metil ester yang dihasilkan diasumsikan dapat digunakan sebagai sumber bahan bakar alternatif yang ramah lingkungan dan *biodegradable*.

Keberhasilan proses sintesis silika mesopori ditunjukkan dari analisis FT-IR yang menunjukkan terjadinya vibrasi dari kerangka silika. Grafting kompleks logam asetonitril pada silika mesopori ditandai dengan munculnya pita serapan pada daerah 2357 cm^{-1} yang mengindikasikan vibrasi $\text{C}\equiv\text{N}$ terikat dimana vibrasi $\text{C}\equiv\text{N}$ dari asetonitril adalah 2253 dan 2293 cm^{-1} .

Hasil analisis XRD menunjukkan kecocokan silika mesopori dengan standar ICDS #75303. Dengan dilakukan grafting kompleks logam asetonitril akan menurunkan intensitas puncaknya. Hal ini disebabkan oleh ukuran partikel yang semakin kecil. Hal ini juga ditandai dari hasil analisis SEM. Dimana dengan dilakukannya proses grafting akan terbentuk ukuran partikel yang semakin kecil. Hal ini disebabkan terjadinya tolakan ion sejenis pada permukaan sehingga dapat memecah ukuran partikel. Hal ini juga diperkuat dengan hasil analisis BET bahwa luas permukaan katalis yang telah digrafting semakin tinggi. Dari metode BJH

silika mesopori berhasil dibentuk pada skala mesopori yaitu 7,05 nm. Keberhasilan sintesis silika mesopori juga ditandai dengan hasil analisis TEM yang menunjukkan channel pori yang seragam.

Aktivitas katalitik dari amobilat yang dihasilkan menunjukan aktivitas katalitik yang bagus yang mempunyai % hasil metil ester sampai 94%. Hal ini dipengaruhi oleh nilai *metal loading* yang tinggi. Katalis ini bersifat selektif dan stabil sehingga dapat digunakan dalam beberapa kali sistem reaksi.

**SINTESIS, KARAKTERISASI DAN UJI KATALITIK
BEBERAPA KOMPLEKS LOGAM TRANSISI DERET
PERTAMA DARI Mn, Fe, Co, Ni, DAN Cu**

Oleh :

RYCCE SYLVIANA PRATIKHA
1220412022

TESIS

*Sebagai Salah Satu Syarat
untuk Memperoleh Gelar Magister Sains
pada Program Studi Kimia Pascasarjana Universitas Andalas*

**PROGRAM PASCASARJANA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN
ALAM
UNIVERSITAS ANDALAS
PADANG
2014**

Judul Penelitian : SINTESIS, KARAKTERISASI DAN UJI KATALITIK
BEBERAPA KOMPLEKS LOGAM TRANSISI DERET
PERTAMA DARI Mn, Fe, Co, Ni, DAN Cu
Nama : RYCCÉ SYLVIANA PRATIKHA
Nomor Buku Pokok : 1220412022
Program Studi : Kimia

Tesis ini telah diuji dan dipertahankan di depan sidang panitia ujian akhir
Magister Sains pada Program Pascasarjana Universitas Andalas dan dinyatakan
lulus pada tanggal 30 Januari 2014.

Menyetujui

1. Komisi Pembimbing

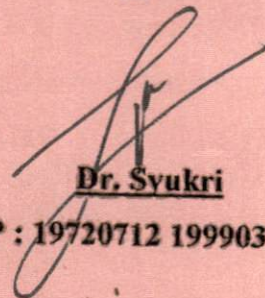
Ketua



Prof. Dr. Novesar Jamarun

NIP : 19620506 198811 1 001

Anggota



Dr. Syukri

NIP : 19720712 199903 1 002

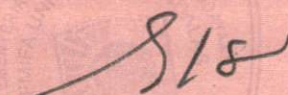
2. Ketua Program Pascasarjana Fakultas
Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam



Prof. Dr. Sumaryati Syukur

NIP : 19550104 198010 2 001

3. Dekan Fakultas Matematika dan
Ilmu Pengetahuan Alam



Prof. Dr. Edison Munaf, M. Eng

NIP : 19580722 198303 1 002

*To the soul of my mother, my father
my family, and all my friends
with deep gratitude and love*

PERNYATAAN KEASLIAN TESIS

Dengan ini menyatakan bahwa tesis yang Saya tulis dengan judul “Sintesis, Karakterisasi dan Uji Katalitik Beberapa Kompleks Logam Transisi Deret Pertama dari Mn, Fe, Co, Ni, Dan Cu” adalah hasil karya Saya sendiri dan bukan merupakan jiplakan karya orang lain, kecuali kutipan yang sumbernya dicantumkan. Jika dikemudian hari pernyataan yang Saya buat ini ternyata tidak benar, maka status kelulusan dan gelar yang Saya peroleh menjadi batal dengan sendirinya.

Padang, Januari 2014

Yang membuat pernyataan,

RYCCE SYLVIANA PRATIKHA
No.BP. 1220412022

RIWAYAT HIDUP

Penulis dilahirkan pada tanggal 10 Juni 1991 di Desa Sarasah Kp. Pinang, Kel. Bungus Timur, Kec. Bungus Tl. Kabung, Kota Padang, Provinsi Sumatera Barat. Anak kedua dari tiga bersaudara, pasangan Erisal, A.Md dan Nurbaina. Penulis menjalani pendidikan sekolah dasar di SDN 07 Kp. Pinang dan tamat pada tahun 2002, kemudian mengikuti pendidikan lanjutan di SLTP Negeri 2 Padang dan tamat pada tahun 2005. Setelah tamat dari SLTP Negeri 2 Padang penulis melanjutkan ke Sekolah Menengah Atas (SMA) Negeri 6 Padang dan tamat tahun 2008. Penulis menempuh pendidikan ditingkat Universitas tahun 2008 pada Program Studi Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam (FMIPA) Universitas Andalas, pada tanggal 2 Mei 2012 memperoleh gelar Sarjana Sains (S.Si). Pada tahun yang sama Penulis mendapatkan kesempatan melanjutkan pendidikan pada Program Studi Kimia Pascasarjana Universitas Andalas Padang dan memperoleh gelar Magister Sains (M.Si) pada 30 Januari 2014.

KATA PENGANTAR



Puji syukur penulis panjatkan kehadiran Allah SWT, yang telah melimpahkan hidayahNya hingga penulis dapat menyusun tesis ini.

Penulisan tesis yang menjadi salah satu syarat untuk memperoleh gelar Magister Kimia pada Program Pascasarjana Universitas Andalas Padang dengan judul **“Sintesis, Karakterisasi dan Uji Katalitik Beberapa Kompleks Logam Transisi Deret Pertama dari Mn, Fe, Co, Ni, Dan Cu”**.

Pada kesempatan ini penulis menyampaikan ucapan terima kasih yang sangat dalam kepada Bapak Prof. Dr. Novesar Jamarun sebagai ketua komisi pembimbing serta kepada Bapak Dr. Syukri sebagai anggota komisi pembimbing yang telah memberikan kesempatan, arahan dan bimbingan dalam penulisan tesis ini.

Penulis juga ingin mengucapkan rasa hormat yang dalam kepada Bapak Dr. Zulkarnain Chaidir selaku Ketua Program Studi Kimia Pascasarjana FMIPA Universitas Andalas dan Ibu Prof. Dr. Sumaryati Syukur selaku Ketua Program Pascasarjana FMIPA Universitas Andalas dan juga terimakasih kepada Bapak Prof. Dr. Edison Munaf selaku Dekan FMIPA Universitas Andalas Padang. Tidak lupa juga penulis mengucapkan rasa terima kasih yang banyak kepada segenap tim penguji, yang memberikan saran dan arahan demi kesempurnaan tesis ini.

Terima kasih penulis ucapkan kepada Bapak Prof. Dr. Syukri Arief dan Bapak Dr. Zulhadjri, Ibu Admi, Msi, Bapak Dr. Mai Efdi, Bapak Prof. Dr. Emriadi, Ibu Safni dan Bapak Dr. Djaswir Darwis yang memberikan arahan dan

motivasi kepada penulis saat penelitian dan penulisan tesis. Kepada semua analis Laboratorium atas bantuan dan kerjasamanya, sehingga penulis diberikan kesempatan melakukan pengukuran di Laboratorium yang bersangkutan. Ibu Nofrida, S.Sos, Ibu Fitrinayanti, A.Md, Ibu Mitralena, dan Ibu Nurjasnimar.

Penulis menyadari tidak ada manusia yang sempurna, sekalipun penulis telah berupaya melakukan yang terbaik. Kritikan yang sehat dan membangun sangat penulis harapkan untuk meningkatkan kesempurnaan penulisan tesis ini. Semoga dapat bermanfaat bagi kita semua demi meningkatkan khasanah ilmu pengetahuan, *amiin*.

Padang, Januari 2014

Penulis

DAFTAR ISI

RINGKASAN	i
HALAMAN JUDUL	v
HALAMAN PENGESAHAN	vi
HALAMAN PERSEMBAHAN	vii
PERNYATAAN KEASLIAN TESIS	viii
RIWAYAT HIDUP	ix
KATA PENGANTAR.....	x
DAFTAR ISI	xii
DAFTAR TABEL	xiv
DAFTAR GAMBAR	xv
DAFTAR LAMPIRAN	xvi
I. PENDAHULUAN	
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Perumusan Masalah	4
1.3 Hipotesis	5
1.3 Tujuan Penelitian	5
1.4 Manfaat Penelitian	5
II. TINJAUAN PUSTAKA	
2.1 Katalis	7
2.2 Katalis Homogen	8
2.3 Katalis Heterogen	10
2.4 Heterogenisasi Katalis Homogen	11
2.5 Silika Mesopori.....	13
2.6 Biodiesel	19
III. METODOLOGI	
3.1 Waktu dan Tempat.....	22
3.2 Alat dan Bahan	

3.2.1 Alat	22
3.2.1 Bahan	23
3.3 Metodologi Penelitian	
3.3.1 Sintesis Silika Mesopori	23
3.3.2 Sintesis Silika Mesopori Modifikasi	24
3.3.3 Sintesis Katalis Teramobilisasi	24
3.3.4 Uji Katalitik Katalis Teramobilisasi	24
IV. HASIL DAN PEMBAHASAN	
4.1 Pengamatan Visual	
4.1.1 Sintesis Silika Mesopori	26
4.1.2 Amobilisasi Kompleks Logam pada Silika Mesopori Modifikasi	28
4.1.3 Aplikasi Katalitik dalam Reaksi Transesterifikasi	28
4.2 Hasil Analisis <i>Fourier Transform Infra Red</i> (FT-IR)	29
4.3 Hasil Analisis <i>X-Ray Diffraction</i> (XRD)	32
4.4 Hasil Analisis Adsorpsi-Desorpsi N ₂	33
4.5 Hasil Analisis <i>Scanning Electron Microscopy</i> (SEM)	35
4.6 Hasil Analisis <i>Transmission Electron Microscopy</i> (TEM)	37
4.7 Hasil Analisis <i>Atomic Absorption Spectroscopy</i> (AAS)	38
4.8 Hasil Analisis <i>Gas Chromatography-Mass Spectrometer</i> (GC-MS)	39
V. KESIMPULAN DAN SARAN	
5.1 Kesimpulan	42
5.2 Saran	42
DAFTAR PUSTAKA	43
LAMPIRAN	58

DAFTAR TABEL

Nomor.

1. Karakter silika mesopori dan amobilat nikel.....	35
2. Nilai metal loading untuk masing-masing amobilat	39
3. % hasil metil ester yang didapatkan	46

DAFTAR GAMBAR

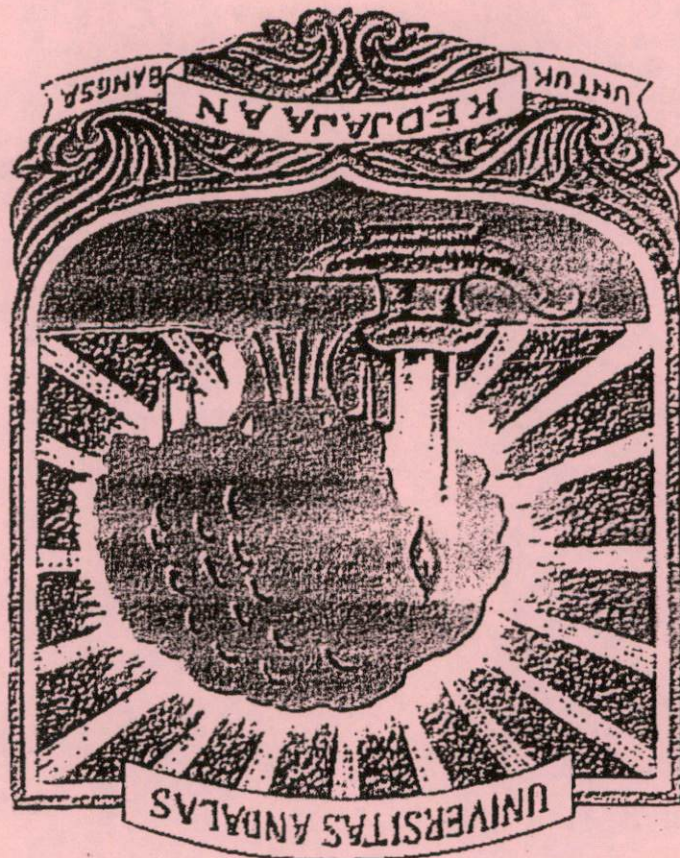
Nomor.

1. Struktur silika mesopori a) MCM-41 (2D heksagonal), b) MCM-48 (kubik), c) MCM-50 (lamelar)	14
2. Pembentukan MCM-41	15
3. Reaksi transesterifikasi membentuk metil ester	20
4. Interaksi antara CTAB dengan spesies anorganik oligomer silika	27
5. Spektra FT-IR dari a. Silika mesopori, b. Silika mesopori modifikasi, c. Amobilat Mn, d. Amobilat Fe, e. Amobilat Co, f. Amobilat Ni, dan g. Amobilat Cu	30
6. Pola XRD dari a. Silika mesopori, b. Amobilat Fe, c. amobilat Co, dan d. Amobilat Cu	33
7. Kurva adsorpsi-desorpsi N ₂ pada silika mesopori dan amobilat nikel ..	34
8. SEM dari a. Silika mesopori, b. Silika mesopori modifikasi, c. Amobilat Mn, d. Amobilat Fe, e. Amobilat Co, f. Amobilat Ni, dan g. Amobilat Cu	36
9. Foto TEM dari silika mesopori	38

DAFTAR LAMPIRAN

Nomor.

1. Skema kerja sintesis silika mesopori	50
2. Skema kerja sintesis silika mesopori modifikasi.....	51
3. Skema kerja sintesis katalis teramobilisasi $[M(NCCH_3)_6]$ [silika mesopori] ₂ , M = Mn, Fe, Co, Ni, dan Cu	52
4. Skema kerja uji kestabilan katalis teramobilisasi.....	53
5. Skema kerja uji katalitik katalis teramobilisasi	54
6. Pengamatan visual sintesis amobilat	55
7. Pengaruh temperatur pemanasan terhadap nilai α_{OH} silika	56
8. Tahapan reaksi pada proses silika mesopori modifikasi dan amobilat...	57
9. Perhitungan sintesis material silika mesopori	58
10. Perhitungan jumlah silika, anilin, aluminium triklorida dan logam yang digunakan	59
11. Perhitungan <i>metal loading</i>	62
12. Perhitungan jumlah katalis, metanol, minyak untuk reaksi transesterifikasi.....	66
13. Pola XRD standar silika mesopori ICDS #75303	67
14. Kromatogram dari produk katalitik untuk semua amobilat.....	68



BAB I. PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Dewasa ini katalis sangat memainkan peranan penting dalam dunia industri. Hampir setiap proses dalam industri menggunakan katalis dalam menghasilkan produknya sehingga telah memberikan kontribusi yang besar dalam pengembangan dan aplikasinya.

Katalis merupakan senyawa yang dapat mengubah kecepatan reaksi dan umumnya digunakan untuk mempercepat reaksi. Berdasarkan fasanya, katalis dibedakan atas katalis homogen dan katalis heterogen. Katalis homogen merupakan katalis yang mempunyai fasa yang sama dengan sistem reaksinya. Katalis homogen ini telah lama diketahui dan digunakan dalam industri seperti dalam industri pembentukan furfural alkohol dari furan menggunakan tembaga kromit (Reddy *et al*, 2007), reaksi hidrogenasi menggunakan katalis Wilkinson $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, dan industri pembuatan asam asetat menggunakan katalis $\text{Rh}(\text{CO})(\text{COMe})\text{I}_3$ (Housecroft *et al*, 2005), dan kompleks logam transisi.

Kompleks logam asetonitril telah banyak digunakan dalam berbagai sistem reaksi seperti dalam reaksi siklopropanasi dan aziridinasi senyawa organik (Syukri *et al*, 2008). Ligand asetonitril yang berkoordinasi dengan atom pusat sebagai ligand lemah juga akan mempengaruhi reaktivitas dari katalis tersebut. Koordinasi yang lemah dengan atom pusat akan memudahkan proses penggantian ligand dengan substrat sehingga reaksi dan pembentukan produk lebih mudah dan cepat berlangsung.

Kelebihan dari penggunaan katalis ini adalah mempunyai aktivitas katalitik yang tinggi dan penggunaannya dapat dilakukan pada temperatur kamar. Karena mempunyai fasa yang sama dengan sistem reaksinya, maka sangat sulit untuk memisahkan katalis dengan produk di akhir reaksi. Akibatnya, penggunaan katalis ini terbatas dalam aplikasinya karena tidak bisa didaur ulang dan digunakan kembali sehingga tidak efisien dari segi ekonomi dan lingkungan.

Katalis heterogen merupakan katalis yang mempunyai fasa yang tidak sama dengan sistem reaksinya. Aktivitas katalitik yang relatif lebih rendah dibandingkan dalam fasa homogenya merupakan kelemahan dari katalis heterogen ini. Tetapi katalis heterogen ini lebih disukai karena beberapa sifat yang menguntungkan seperti: mudahnya dalam pemisahan produk dan katalis sehingga katalis ini dapat diregenerasi, *recyclable*, dan ramah lingkungan.

Untuk meminimalisir kelemahan dari penggunaan kedua katalis ini telah dilakukan berbagai usaha seperti mengheterogenkan katalis homogen pada fasa pendukung. Usaha ini mendapatkan perhatian yang besar karena menggabungkan kelebihan dari kedua katalis sehingga didapatkan aktivitas dan selektivitas yang tinggi, mudah dipisahkan dan dapat digunakan kembali. Syukri (2008) telah mengamobilisasi berbagai kompleks logam asetonitril pada silika mesopori dan menunjukkan aktivitas katalitik yang tinggi dan dapat digunakan untuk beberapa kali reaksi.

Penggunaan silika mesopori sebagai fasa pendukung sangat menarik untuk dikaji karena sifat yang dimilikinya seperti mempunyai luas permukaan yang besar, ukuran pori yang seragam, kapasitas adsorpsi tinggi, dan kerangka yang stabil. Karena sifat yang dimilikinya maka silika mesopori potensial digunakan

sebagai katalis, adsorpsi (Dimos *et al*, 2009), pemisahan, *ion exchange*, dan fasa pendukung (Zhao *et al*, 2006; Syukri, 2008). Penggunaan silika mesopori sebagai fasa pendukung dalam katalis akan memberikan peluang terbentuknya senyawa yang lebih murni karena ukuran pori yang seragam akan meningkatkan selektivitas dari produk.

Silika mesopori mempunyai situs asam dan kestabilan termal yang kurang bagus (Selvaraj *et al*, 2005). Oleh karena itu, berbagai usaha dan metode telah dilakukan untuk meningkatkan sifat dari silika mesopori tersebut, diantaranya dengan memodifikasi permukaan (Ahmad *et al*, 2011) dan menginkorporasi logam lain ke dalam kerangka silika mesopori sehingga dapat meningkatkan situs aktif dari katalis. Syukri (2008) telah melakukan modifikasi permukaan dengan *weakly coordinated anions* (WCA) yang kaya dengan elektron seperti $-B[(C_6F_5)_4]$, $-B\{C_6H_3(m-CF_3)_2\}_4$, dan $((C_6F_5)_2B-C_3H_3N_2-B(C_6F_5)_3)$, dan juga telah menginkorporasi logam lain ke dalam kerangka silika mesopori MCM-41, MCM-48, dan SBA15 membentuk AIMCM-41 (Syukri *et al*, 2007), AIMCM-48, dan AISBA-15.

Beragam katalis yang digunakan dalam berbagai reaksi baik dalam fasa homogen maupun heterogen. Chumei (2009) menggunakan katalis Pt-Fe/MCM-41 untuk reaksi hidroksilasi fenol. Reaksi pembentukan biodiesel merupakan salah satu aplikasi dari penggunaan katalis yang mendapat perhatian yang besar. Telah banyak dilakukan penelitian tentang penggunaan katalis dalam reaksi tersebut seperti penggunaan katalis KCl/CaO (Mar *et al*, 2012), KNO_3/Al_2O_3 , K_2CO_3/Al_2O_3 (D'Cruz *et al*, 2006) dalam reaksi transesterifikasi membentuk produk biodiesel. Pratikha (2013) melaporkan bahwa kompleks asetonitril yang

diamobilisasi pada silika modifikasi sebagai katalis dalam reaksi transesterifikasi memberikan rendemen sampai 60% metil ester (biodiesel). Biodiesel yang dihasilkan merupakan sumber energi alternatif yang bersifat *renewable*, tidak berbahaya, dan *biodegradable*.

Pada penelitian ini dilakukan sintesis silika mesopori dan dilanjutkan dengan memodifikasi permukaan silika mesopori menggunakan aluminium klorida (AlCl_3) dan sintesis kompleks logam transisi deret pertama (Mn(II)-asetonitril, Fe(II)-asetonitril, Co(II)-asetonitril, Ni(II)-asetonitril, dan Cu(II)-asetonitril). Modifikasi menggunakan AlCl_3 bertujuan agar terbentuk interaksi elektrostatik antara fasa pendukung dan kompleks logam asetonitril. Dengan adanya interaksi ini maka akan mampu meningkatkan aktivitas katalitik pada reaksi transesterifikasi sebagai aplikasinya yang akan memudahkan penggantian substrat.

1.2 Perumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang di atas, maka dapat dirumuskan suatu permasalahan sebagai berikut:

1. Apakah silika mesopori yang dihasilkan mampu meningkatkan nilai *metal loading*.
2. Apakah amobilisasi kompleks logam asetonitril pada fasa pendukung silika mesopori modifikasi membentuk senyawa yang stabil.
3. Apakah amobilat yang dihasilkan mampu digunakan sebagai katalis dalam reaksi transesterifikasi yang selektif dan stabil sehingga bisa digunakan lagi.

1.3 Hipotesis

Menurut laporan penelitian terdahulu interaksi elektrostatik antara sisi aktif dan fasa pendukung yang dimodifikasi dengan WCA mempunyai beberapa kelebihan dan mampu meningkatkan aktivitas katalitik dalam berbagai reaksi seperti reaksi aziridinasi dan siklopropanasi. Karena kemampuan dari katalis dengan interaksi elektrostatik tersebut maka diasumsikan katalis yang dihasilkan (amobilisasi kompleks logam transisi deret pertama dengan fasa pendukung yang dimodifikasi dengan AlCl_3) mampu mengkatalisa dalam reaksi transesterifikasi membentuk biodiesel dengan selektivitas yang tinggi yang dipengaruhi oleh keseragaman pori dalam range mesopori dari fasa pendukung.

1.4 Tujuan Penelitian

Berdasarkan perumusan masalah di atas, maka penelitian ini bertujuan untuk:

1. Menganalisis pengaruh penggunaan silika mesopori sebagai fasa pendukung dalam meningkatkan nilai *metal loading*.
2. Menganalisis kestabilan katalis yang dihasilkan dengan mengamobilisasi kompleks logam asetonitril ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{dan Cu}$) yang diamobilisasi pada silika mesopori modifikasi.
3. Menganalisis kemampuan amobilat digunakan sebagai katalis yang selektif dan stabil sehingga bisa digunakan berulang kali.

1.5 Manfaat Penelitian

Hasil dari penelitian ini diharapkan nantinya dapat dijadikan landasan teori yang kuat untuk mengembangkan berbagai penelitian mengenai amobilisasi senyawa

kompleks pada silika mesopori sehingga selektif, *recyclable*, dan *reuse* dalam reaksi kimia seperti reaksi transesterifikasi pada pembentukan biodiesel sebagai sumber energi alternatif.

II. TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Katalis

Katalis adalah zat yang berperan dalam mempengaruhi kecepatan reaksi dengan cara menurunkan energi aktivasi (Housecroft, 2005). Katalis ikut bereaksi dalam sistem reaksi dan muncul kembali setelah reaksi selesai (produk terbentuk). Dengan demikian, pada akhir reaksi katalis tidak bergabung dengan produk. Katalis mengubah kecepatan reaksi tetapi tidak mengubah kesetimbangan termodinamika dari reaksi karena entalpi reaksi dan faktor termodinamika lainnya merupakan sifat dasar dari reaktan dan produk. Katalis akan mempengaruhi faktor-faktor kinetik seperti laju reaksi, energi aktivasi, dan sifat dasar keadaan transisi.

Penggunaan katalis dalam suatu sistem reaksi akan memberikan jalur yang berbeda dengan sistem reaksi tanpa katalis. Reaksi tanpa menggunakan katalis mempunyai energi aktivasi yang lebih tinggi sehingga proses reaksi berjalan lebih lama. Sebaliknya reaksi dengan menggunakan katalis akan memberikan lintasan alternatif dengan cara menurunkan energi aktivasi sehingga reaksi berlangsung lebih cepat.

Faktor-faktor yang harus dipertimbangkan dalam memilih katalis sehingga katalis yang digunakan lebih efektif diantaranya:

1. Konsentrasi katalis,

Semakin kecil konsentrasi katalis maka katalis tersebut semakin efisien digunakan.

2. Produktivitas katalis

Produktivitas katalis digambarkan dengan *catalytic turnover number* (TON). TON adalah jumlah mol produk yang dihasilkan dalam satu mol katalis. Nilai ini mengindikasikan jumlah siklus katalitik yang diberikan.

3. Aktivitas

Aktivitas katalis sering didefinisikan sebagai *turnover frequency* (TOF). TOF adalah jumlah produk dalam satu mol katalis dalam satuan waktu (Blaser *et al*, 2000).

4. Selektivitas

Selektivitas adalah perbandingan jumlah produk yang terbentuk per total produk. Katalis yang diharapkan mempunyai selektivitas tinggi sehingga produk yang terbentuk lebih murni.

5. Kestabilan

Kestabilan yaitu lamanya katalis memiliki aktivitas dan selektivitas seperti keadaan semula.

6. Kemudahan diregenerasi (*recyclable*)

Yaitu proses mengembalikan aktivitas dan selektivitas katalis seperti keadaan semula.

7. Penggunaan katalis berulang-ulang (*reuse*)

2.2 Katalis Homogen

Katalis homogen adalah katalis yang mempunyai fasa yang sama dengan fasa campurannya, biasanya berwujud cair (Santen *et al*, 1999). Katalis homogen digunakan dalam industri makanan, zat kimia, farmasi, dan agrokimia. Kelebihan

dari penggunaan katalis berwujud cair ini dapat dilakukan pada temperatur lebih rendah $< 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ dan tekanan $< 20\text{ atm}$ sehingga dibutuhkan energi yang relatif lebih rendah (Housecroft, 2005), serta mempunyai aktivitas dan selektivitas yang relatif lebih tinggi (Zhao, 2006).

Berbagai industri telah banyak menggunakan katalis homogen karena keuntungan dari penggunaan katalis ini. Contoh penggunaan katalis Wilkinson $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ dalam reaksi hidrogenasi senyawa hidrokarbon tak jenuh membentuk hidrokarbon jenuh. Katalis Wilkinson yang digunakan berwarna ungu kemerahan dan dapat dilakukan pada temperature kamar (Saito, 1996). Shivankar *et al* (2005) telah menggunakan larutan kobal klorida dalam reaksi dekomposisi H_2O_2 , dan Reddy (2007) telah menggunakan tembaga kromit sebagai katalis dalam industri furan untuk hidrogenasi selektif fulfural membentuk fulfuril alkohol.

Kompleks logam transisi efektif digunakan sebagai katalis dalam berbagai reaksi kimia. Dengan adanya koordinasi ligand ke atom pusat maka reaktivitas akan berubah dan bisa digunakan untuk mengontrol reaksi (Blaser, 2000). Kompleks Mo(VI) dengan ligan organologam (Sakthivel *et al*, 2005a), kompleks logam transisi dengan ligand polidentat Schiff (Loulodi *et al*, 2003), kompleks kobal (Shivankar, 2005) merupakan contoh dari katalis kompleks logam transisi.

Beragam kompleks molibdenum juga telah digunakan sebagai katalis untuk reaksi oksidasi senyawa organik dan diaplikasikan dalam industri epoksidasi propilen. Kompleks siklopentadienil molibdenum merupakan katalis homogen yang baik digunakan untuk reaksi epoksidasi (Sakthivel, 2005a). Syukri (2007) melaporkan bahwa kompleks asetonitril menunjukkan aktivitas katalitik yang bagus dalam reaksi siklopropanasi olefin. Kompleks logam phtalocianin

digunakan sebagai katalis homogen dan heterogen yang diaplikasikan dalam berbagai reaksi kimia.

Kelemahan dari penggunaan katalis homogen ini adalah sulitnya dalam memisahkan katalis/produk di akhir reaksi sehingga katalis yang digunakan tidak bisa digunakan berulang kali. Contoh: dalam proses hidroformilasi, senyawa volatil $\text{HCo}(\text{CO})_4$ dihilangkan dengan cara *flash evaporation*.

2.3 Katalis Heterogen

Katalis heterogen adalah katalis yang mempunyai fasa yang tidak sama dengan fasa reaksinya, biasanya berwujud padatan. Jenis dari katalis heterogen adalah padatan anorganik seperti logam, oksida logam, dan garam logam. Katalis heterogen mempunyai komponen sisi aktif pada permukaan padatan fasa pendukung (biasanya material berpori) (Zhao, 2006). Katalis heterogen ini membutuhkan tekanan dan temperatur yang tinggi untuk mengkatalisa reaksi. Contoh dari penggunaan katalis padatan ini adalah reaksi pembentukan amoniak menggunakan katalis Fe (proses Haber), reaksi pembentukan SO_3 dari SO_2 menggunakan katalis Pt, V(V) dan oksida besi (proses Contact).

Tahapan awal dari proses katalis heterogen ini adalah adsorpsi, dilanjutkan dengan modifikasi permukaan membentuk produk dan tahap akhir adalah desorpsi (proses pelepasan produk). Komposisi permukaan dan struktur katalis menentukan aktivitas dan selektivitas dari katalis. Selektivitas dari katalis dapat ditingkatkan dengan penambahan *modifier/promoter* untuk membentuk sisi aktif yang akan mengkatalisis reaksi. Interaksi antara spesies teradsorpsi dengan permukaan bisa terjadi secara fisisorpsi (interaksi Van der Waal) dan kimisorpsi

(ikatan kimia). Karena adanya mekanisme adsorpsi pada reaktan, maka dibutuhkan luas permukaan yang lebih besar agar efisiensi katalis yang digunakan lebih bagus.

Katalis heterogen relatif kurang reaktif dibandingkan katalis homogen karena heterogenitas permukaannya (Handoko dkk, 2003). Namun, katalis ini lebih disukai terkait keunggulan yang dimilikinya ditinjau dari segi lingkungan dan ekonomi. Katalis heterogen ini membentuk sistem yang tidak larut dengan fasa reaksinya sehingga mudah dipisahkan dan dapat digunakan kembali.

2.4 Heterogenisasi Katalis Homogen

Heterogenisasi katalis homogen merupakan proses yang sangat menarik untuk diteliti dan dikembangkan. Proses ini merupakan usaha untuk meminimalisir kelemahan dari katalis homogen sehingga didapatkan katalis yang mempunyai aktivitas, selektivitas, *recyclable*, dan mudah dalam pengerjaan, serta stabil (Heravi *et al*, 2008).

Fasa pendukung dibedakan atas fasa pendukung organik dan anorganik. Polimer merupakan contoh dari fasa pendukung organik. Polimer organik melingkupi material alami seperti selulosa, kitin, kitosan. Polimer organik alami ini dapat digunakan sebagai fasa pendukung untuk mengamobilisasi katalis homogen. Kramareva *et al* (2004) telah mengamobilisasi kompleks paladium pada kitosan yang digunakan dalam reaksi oksidasi. Sifat dari polimer organik alami ini adalah *biodegradable* sehingga potensial dan ramah lingkungan dalam aplikasinya.

Proses *grafting* pada polimer terjadi secara fisisorpsi atau terbentuk ikatan kimia. Kelemahan dari proses *grafting* pada polimer adalah mudahnya terjadi disosiasi sehingga hasilnya tidak memuaskan. Keuntungan penggunaan polimer sebagai fasa pendukung adalah mudah dalam proses pemisahan, *recyclable*, dapat digunakan pada temperatur ruang, dapat meningkatkan kestabilan dan selektivitas. Polimer yang banyak digunakan sebagai fasa pendukung adalah P4VP (Syukri, 2007; Tamami *et al*, 2009).

Fasa pendukung anorganik telah banyak digunakan untuk mengamobilisasi katalis homogen. TiO_2 (Bakavoli *et al*, 2012), silika gel (Fujiwara *et al*, 1999), SAPO-11, BEA (López *et al*, 2008), zeolit (Komatsu *et al*, 2010), silika mesopori seperti MCM-41 (Nagata *et al*, 2006; Dimos, 2009; Pliego *et al*, 2012), MCM-48, FSM-16, SBA-15 (Choi *et al*, 2003; Borodko *et al*, 2005) merupakan contoh dari fasa pendukung anorganik. Bakavoli (2012) telah mengamobilisasi senyawa $\text{Fe}(\text{HSO}_4)_3$ sebagai katalis asam pada nano- TiO_2 dalam reaksi siklisasi. Contoh lain adalah amobilisasi kompleks Mo(VI) pada MCM-41 dan MCM-48 (Sakthivel, 2005a), amobilisasi nanopartikel besi oksida pada MCM-41 (Suteewong *et al*, 2010), V-MCM-41 (Chen *et al*, 2012) untuk oksidasi stirena. Selain itu, penggunaan dwi logam akan mempengaruhi aktivitas dari katalis tersebut. Contoh: kombinasi logam Cu-Co/ SiO_2 dan Ni-Cu/ SiO_2 menunjukkan aktivitas katalitik yang bagus dalam reaksi hidrogenasi furfuraldehid dan Pd-Au/MCM-41 untuk hidrogenasi sinamaldehid (Yang *et al*, 2012).

Metode untuk mengamobilisasi katalis homogen berdasarkan interaksi antara katalis homogen dan fasa pendukung yaitu dengan membentuk:

1. Ikatan kovalen

Merupakan metode yang paling banyak digunakan untuk mengamobilisasi katalis homogen. Umumnya permukaan fasa pendukung harus difungsionalisasi terlebih dahulu. Silika mesopori mempunyai peluang yang bagus untuk mengamobilisasi katalis homogen dan enzim melalui ikatan kovalen. Gugus ini mempunyai sisi reaktif untuk difungsionalisasi.

2. Interaksi elektrostatik

Amobilisasi via interaksi elektrostatik merupakan metode yang lebih sederhana untuk mengamobilisasi katalis ionik.

3. Adsorpsi

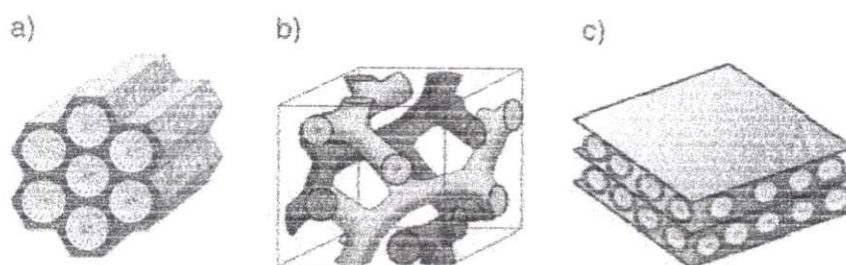
Merupakan metode sederhana dan biasanya membentuk katalis yang tidak stabil karena interaksi yang lemah antara katalis dan fasa pendukung.

4. Enkapsulasi

Enkapsulasi adalah metode amobilisasi katalis yang tidak membutuhkan interaksi antara katalis dan fasa pendukung yang sangat bergantung pada ukuran pori.

2.5 Silika Mesopori

Silika mesopori mempunyai diameter 2 sampai 10 nm dan menunjukkan dinding pori yang amorf. Silika mesopori terdiri dari MCM-41, MCM-48, dan MCM-50 dan ditunjukkan pada Gambar 1.

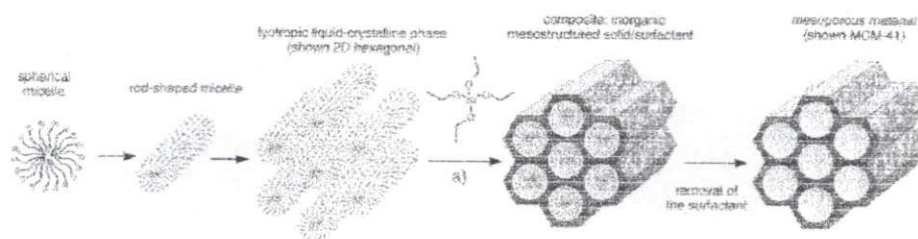


Gambar 1. Struktur silika mesopori a) MCM-41 (2D heksagonal), b) MCM-48 (kubik), c) MCM-50 (lamellar) (Hoffmann *et al*, 2006)

MCM-41 mempunyai sifat yang sangat penting dalam menunjang aplikasinya diantaranya mengandung gugus silanol yang reaktif yang memberikan pori lebih besar dan luas permukaan spesifik yang tinggi (Heravi, 2008), struktur mesopori yang stabil, ukuran pori yang seragam, volume pori yang besar, gugus silanol yang banyak di permukaan sehingga bisa difungsionalisasi. Sifat ini membuat MCM-41 potensial diaplikasikan sebagai katalis (Yang, 2012; Heravi, 2008, Vadivel *et al*, 2013), adsorben (Oshima *et al*, 2006; Dimos, 2009; Alias *et al*, 2010; Manoochehri *et al*, 2012; Boonpoke *et al*, 2011), *drug delivery* (Vadia *et al*, 2011; Mayen, *et al*, 2012), dan fasa pendukung (Du *et al*, 2007). Heravi (2008) telah menggunakan MCM-41 sebagai katalis dalam reaksi pembentukan benzimidazole dan material ini dapat digunakan dalam beberapa kali sistem reaksi (Heravi, 2008). Du (2007) telah menggunakan Pd/Si-MCM-41 dalam reaksi hidrogenasi. Vadivel dkk (2013) juga telah menggunakan Ce(IV)-MCM-41 dan SO₄-MCM-41 dalam beberapa kali sistem reaksi dalam reaksi pembentukan turunan quinoxaline. Selain katalis, MCM-41 juga dapat digunakan sebagai adsorben untuk mengadsorpsi logam berat Pb (Manoochehri, 2012)

Ada beberapa metode dalam mensintesis silika mesopori menggunakan surfaktan sebagai *template* dalam pembentukannya. Penggunaan *template* akan

menghasilkan mesopori yang teratur dan mudah untuk mengontrol ukuran pori dari mikron sampai millimeter. Mekanisme pembentukan silika mesopori dengan menggunakan *template* dapat dilihat pada Gambar 2. Chen (2012) telah mensintesis MCM-41 dengan menggunakan *template* yang berbeda yaitu TTAB (C_{14}), CTAB (C_{16}), TAAB (C_{18}). CTAB paling banyak digunakan karena menghasilkan material mesopori yang seragam (Yano *et al*). Dengan meningkatnya panjang rantai karbon dari *template* maka volume pori akan meningkat dan ukuran partikel semakin menurun.



Gambar 2. Pembentukan MCM-41 (Hoffmann, 2006)

Silika mesopori terbatas digunakan karena mempunyai keasaman Lewis yang rendah (Jones *et al*, 1997), asam Bronsted yang lebih rendah dibandingkan zeolit (Busio *et al*, 1995), aktivitas katalitik yang rendah, dan kestabilan termal yang relatif lebih rendah. Untuk itu, telah dilakukan berbagai usaha seperti menginkorporasi logam ke kerangka silika mesopori membentuk metalosilikat dan memodifikasi permukaan silika mesopori.

Substitusi dengan logam lain seperti Mn, Zr-Mn (Selvaraj, 2005) Al (Jr *et al*, 2009; Carrillo *et al*, 2012, Busio, 1995), Ti (Wang *et al*, 2012), Ce (Carrillo, 2012), Ce(IV) (Vadivel, 2013), Pd (Du, 2007), Zr (Liu *et al*, 2002; Jones, 2013), Ni (Wang *et al*, 2006), Fe (Thitsartarn *et al*, 2007; Manoochehri, 2012), V (Back

et al, 2006), Cr (Lezanska *et al*, 2007), Cd(II) dan Pb(II) (Oshima *et al*, 2006) akan mempengaruhi sifat dan tergantung dari aplikasinya. Du (2007) telah melakukan modifikasi terhadap kerangka siloksan dengan memadukannya dengan Pd membentuk Pd-MCM-41 melalui metode *wetness impregnation* (Du, 2007). Tidak hanya logam yang digunakan, Vadivel (2013) selain menggunakan Ce(IV) untuk memodifikasi MCM-41 juga menggunakan anion sulfat dengan metode *wet impregnation* (Vadivel, 2013). Penambahan logam *isomorphous* Al, Ti, dan Zr pada MCM-41 dapat meningkatkan jumlah sisi asam Lewis seperti yang dilaporkan oleh Jones (1997). Selain itu juga telah dilakukan fungsionalisasi MCM-41 dengan asam sulfonat dan asam fosfotungstik oleh Nookaraju dkk (Nookaraju *et al*, 2013). Zr-MCM-41 menunjukkan aktivitas yang bagus dalam aplikasi fotokatalitik mendekomposisi air menghasilkan hidrogen (Liu, 2002).

Silika mesopori digunakan sebagai fasa pendukung karena sifat silika yang relatif stabil, adanya gugus silanol dan gugus siloksan yang memungkinkan untuk dimodifikasi dengan senyawa lain. Atom Si pada silika gel berikatan kovalen terhadap empat atom O dalam susunan tetrahedral membentuk gugus fungsional siloksan (-Si-O-Si-) dan silanol (-Si-OH) (Price *et al*, 2000). Modifikasi dapat dilakukan dengan *triethoxsilane* dan *chlorosilane* sehingga membentuk sisi aktif yang dapat digunakan sebagai katalis dan adsorben.

Modifikasi permukaan silika mesopori dapat dilakukan dengan menggunakan *weakly coordinated anions* (WCA) seperti $[B(C_6F_5)_4]^-$ (Sakthivel *et al*, 2005b), $[Al\{OC(CF_3)_3\}_4]$ (Li *et al*, 2008), $AlCl_3$ (Pratikha, 2013). Modifikasi permukaan dengan WCA ini membentuk interaksi elektrostatik dengan kompleks logam asetonitril. Contoh: $[Cu(NCCH_3)_6] [B(C_6F_5)_4]_2$ yang diamobilisasi pada

MCM-41 dan MCM-48 dan mempunyai aktivitas katalitik yang bagus dalam reaksi aziridinasasi olefin (Sakthivel, 2005b).

Untuk meningkatkan aktivitas katalitik dari katalis juga telah dilakukan dengan memodifikasi permukaan menggunakan AlCl_3 dengan menggunakan anilin (toluen). Modifikasi ini berhasil dilakukan membentuk fasa pendukung yang stabil. Modifikasi dengan AlCl_3 membentuk interaksi elektrostatik dengan kompleks logam asetonitril (Pratikha, 2013).

Faktor yang mempengaruhi struktur fasa pendukung silika mesopori

1. Surfaktan

Surfaktan terdiri dari gugus polar hidrofilik dan nonpolar hidrofobik. Penggunaan surfaktan ini akan mengatur ukuran pori, struktur pori, ketebalan dinding, fasa, dan simetri material. Karena sifat *amphipilic*, molekul surfaktan bertindak sebagai zat aktif dalam larutan sehingga mempunyai afinitas yang tinggi pada permukaan dan antar muka. Pada keadaan *critical micelle concentration* (CMC), molekul surfaktan mengatur sendiri membentuk agregat misel. Dengan semakin meningkatnya konsentrasi surfaktan atau penambahan senyawa polar sehingga bertransformasi ke fasa *liquid crystalline*. Struktur material mesopori berhubungan dengan *shape* dan konsentrasi surfaktan. *Packing Parameter* “*g*” akan memberikan struktur yang berbeda dan nilai yang berbeda untuk masing-masing surfaktan karena mempunyai perbedaan jenis gugus kepala dan ekor (Ogura *et al*, 2004).

$$g = \frac{V}{al}$$

Dimana, *V* adalah volume ekor surfaktan, *a* adalah luas gugus kepala efektif, dan *l* adalah panjang rantai surfaktan.

Jika g kecil $1/3$ menghasilkan misel berbentuk *sphere*. Semakin meningkatnya nilai g akan membentuk fasa kubik ($Pm3n$) $g = 1/3$. $g = 1/2$ membentuk struktur heksagonal ($P6m$). $g = 1/3 - 1/2$ membentuk fasa kubik ($Ia3d$), dan $g = 1$ membentuk struktur lamellar.

2. pH

pH merupakan parameter penting dalam sintesis silika mesopori yang akan mempengaruhi muatan prekursor anorganik, gugus kepala surfaktan, dan interaksinya. MCM-41 disintesis dalam suasana basa sedangkan SBA-15 dalam suasana asam (1-3).

Dengan tingginya pH, muatan negatif prekursor anorganik berinteraksi dengan muatan positif dari gugus amonium sebagai kepala pada surfaktan dan menghasilkan kondensasi ion silikat anorganik membentuk struktur mesopori organik-anorganik. Sehingga dalam sintesis silika mesopori pH akan mempengaruhi keteraturan pori dari MCM-41 (Mendonza *et al*, 2006).

3. Pengaruh sumber silika

Sumber silika yang digunakan : silikon alkoksida (TEOS (Zhang, *et al*, 2002; Wang, 2006; Mayen, 2012) dan TMOS), natrium silikat (Mendonza, 2006; Ng *et al*, 2013), natrium trisilikat (Melo *et al*, 1999), Ludox (Ahmad, 2011), *fumed silica* (Liu, 2002; Back, 2006), *water glass*, dll. Selain menggunakan material sintesis dalam pembuatan silika mesopori, limbah pun juga dapat digunakan sebagai sumber silika seperti sekam padi (Boonpoke, 2011).

Silikon alkoksida tidak larut dalam air tetapi dapat dilarutkan dalam campuran air dan senyawa organik seperti etanol. Proses ini diawali dengan reaksi hidrolisis dengan katalis asam atau basa lalu berkondensasi membentuk

agregat yang mengandung spesies Si-O-Si dan mempunyai muatan negatif karena adanya gugus silanol. Penggunaan natrium silikat akan menghasilkan kualitas yang tinggi dari silika mesopori (MCM-41).

2.6 Biodiesel

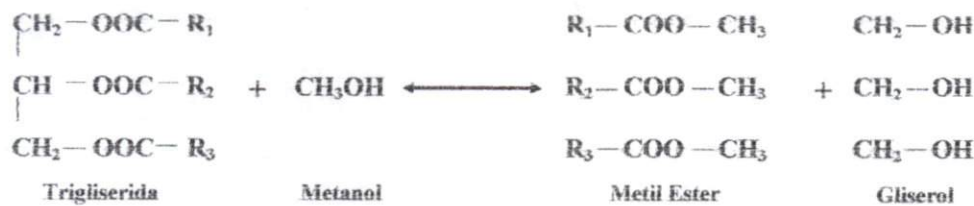
Bahan bakar fosil merupakan bahan bakar yang banyak digunakan dan semakin lama ketersediaannya di alam semakin terbatas. Bahan bakar fosil bersumber dari batubara dan minyak bumi. Bahan bakar ini merupakan bahan bakar yang tidak *biodegradable*, *renewable*, dan bersifat toksik.

Berbagai usaha telah dilakukan untuk mencari sumber energi alternatif sebagai pengganti bahan bakar fosil. Pengurangan penggunaan bahan bakar fosil yang diganti dengan *bio-fuel* merupakan salah satu usaha untuk meminimalisir dampak yang dihasilkan dari bahan bakar fosil. Salah satu jenis dari *bio-fuel* adalah biodiesel.

Biodiesel merupakan monoalkil ester berantai panjang dari minyak nabati/ lemak hewan (Rashid *et al*, 2008). Minyak nabati bisa berasal dari minyak kacang kedelai, minyak biji karet, minyak jarak, *frying oil* (Hasibuan *et al*, 2009), *rapeseed oil*, *palm oil* (Chantara-arpornchai *et al*, 2012), *jatropha oil* (Kywe *et al*, 2009). Minyak nabati merupakan sumber energi alternatif yang memiliki sifat hampir sama dengan minyak diesel yang berbasis minyak bumi. Sebagai sumber energi alternatif, kelemahan dari penggunaan minyak nabati jika digunakan secara langsung adalah viskositas yang tinggi dan penguapan yang rendah. Kelemahan tersebut mengakibatkan pembakaran yang tidak sempurna. Untuk mengatasi masalah tersebut maka perlu dilakukan proses kimia terhadap minyak nabati

melalui reaksi transesterifikasi minyak nabati dengan alkohol dan dibantu dengan katalis membentuk biodiesel.

Minyak nabati dan biodiesel tergolong ke dalam kelas senyawa ester asam-asam lemak. Minyak nabati adalah triester asam-asam lemak dengan gliserol atau trigliserida, sedangkan biodiesel adalah monoester asam-asam lemak dengan alkohol. Trigliserida-trigliserida asam lemak merupakan kandungan utama dari minyak nabati. Trigliserida adalah trimer dari gliserol dengan asam-asam lemak, yaitu asam karboksilat beratom karbon 6 sampai 30.



Gambar 3. Reaksi transesterifikasi membentuk metil ester

Sifat dari biodiesel ini adalah *renewable*, *biodegradable*, *non-toxic*, dan *eco-friendly* (Hasibuan, 2009). Biodiesel mempunyai *flash point* yang tinggi, (Rashid, 2008), kandungan CO, SO_x dan NO_x yang rendah (Chantara-arpornchai, 2012). Dengan tingginya *flash point* dari biodiesel dibandingkan dengan diesel konvensional memberikan keuntungan mengurangi resiko terjadinya kebakaran (Rashid, 2008). Serta biodiesel mempunyai titik beku yang lebih rendah dibandingkan minyak nabati sehingga dapat digunakan di daerah-daerah bersuhu rendah.

Biodiesel dihasilkan dengan mereaksikan minyak nabati/lemak hewan dengan menggunakan alkohol dan katalis membentuk *fatty acid methyl ester*

(FAME) dan gliserin. Reaksi ini dinamakan dengan reaksi transesterifikasi. Katalis yang digunakan berupa katalis asam dan basa kuat. NaOH, KOH, NaOCH₃, KOCH₃ (Rashid, 2008) sebagai katalis basa dalam reaksi transesterifikasi membentuk FAME. Selain katalis basa homogen juga digunakan katalis basa heterogen seperti campuran oksida Ca-Zn (Chantara-arpornchai, 2012). Contoh dari katalis basa dalam reaksi transesterifikasi adalah H₂SO₄ (Hasibuan, 2009).

Penggunaan katalis basa dalam reaksi transesterifikasi lebih cepat dibandingkan katalis asam. Dengan menggunakan katalis basa diperlukan bahan baku minyak dengan kemurnian tinggi. Kandungan asam lemak bebas yang tinggi akan mempersulit proses pemisahan metil ester dengan gliserol. Hal ini disebabkan oleh asam lemak bebas akan bereaksi dengan katalis basa menghasilkan sabun sehingga akan mempersulit pemisahan.

Parameter yang mempengaruhi dalam reaksi transesterifikasi diantaranya jenis minyak, rasio minyak/metanol, lama reaksi, temperatur reaksi, jenis katalis, konsentrasi katalis, dan intensitas pengadukan. Parameter ini akan mempengaruhi rendemen dan kualitas dari biodiesel yang dihasilkan.

III. METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Waktu dan Tempat

Penelitian dilakukan di Laboratorium Kimia Material Jurusan Kimia FMIPA Universitas Andalas, Padang. Karakterisasi sampel dilakukan di Laboratorium Kimia Universitas Andalas Padang, Laboratorium Teknik Pertanian Universitas Andalas Padang, Laboratorium Air Teknik Universitas Andalas, Laboratorium Fisika Universitas Negeri Padang, Laboratorium Biologi Universitas Negeri Padang, Laboratorium Instrumen TK-ITB, dan Laboratorium TEM Jurusan Kimia FMIPA UGM.

3.2 Alat dan Bahan

3.2.1 Alat

Peralatan yang digunakan diantaranya beberapa peralatan gelas, *magnetic stirrer*, timbangan, oven, dan furnace. Instrumen yang digunakan adalah *Fourier Transform Infra Red* (FTIR) (JASCO FT/IR 460 plus), *Scanning Electron Microscopy* (SEM) (JEOL JSM 6510 LA), *Particle Size Analyzer Nano-Laser* (Fritsch Analysette 22 wet dispersion unit, NanoTec plus), *X-ray Diffraction* (XRD) (Phylips Analytical), *Atomic Absorption Spectroscopy* (AAS) (Younglin AAS 8020 Atomic Absorption Spectrophotometer), dan *Gas Chromatography-Mass Spectroscopy* (GC-MS) (Shimadzu GCMS-QP2010), TEM dan adsorpsi-desorpsi N₂.

3.2.2 Bahan

Bahan yang digunakan adalah mangan(II) klorida (MnCl_2), besi(II) klorida (FeCl_2), kobal(II) klorida (CoCl_2), nikel(II) klorida (NiCl_2), tembaga(II) klorida (CuCl_2), toluen ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$), anilin ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$), aluminium klorida (AlCl_3), metanol (CH_3OH), asam klorida (HCl), natrium silikat (Na_2SiO_3), asam asetat glasial (CH_3COOH), N-N-cetyltrimethylammonium bromide (CTAB), minyak goreng (Tropikal) dan aquabides.

3.3 Metodologi Penelitian

3.3.1 Sintesis Silika Mesopori

Sebanyak 49,22 g CTAB dilarutkan dalam 270 mL aquabides sambil distirer. Larutan CTAB distirer selama 30 menit. Disamping itu, 45,20 mL Na_2SiO_3 ditambah 270,5 mL aquabides dan distirer selama 3 jam. Larutan Na_2SiO_3 ditambahkan secara perlahan ke dalam larutan CTAB dan dilanjutkan dengan pengadukan selama 24 jam sehingga membentuk gel. Gel ditambahkan dengan CH_3COOH sampai membentuk pH 11 dan dilanjutkan dengan pengadukan selama 24 jam. Lalu didiamkan 24 jam dan dilanjutkan dengan proses pemanasan selama 72 jam pada suhu 110°C . Setelah proses hidrotermal selesai lalu didiamkan sampai suhu kamar. Selanjutnya dilakukan penyaringan untuk memisahkan endapan dan filtrat. Endapan yang didapat dicuci dengan aquabides lalu dikeringkan pada temperatur 110°C selama 12 jam. Selanjutnya dilakukan proses refluks dari powder yang dihasilkan dengan *acidified methanol* (45 mL metanol : 5 mL HCl) untuk menghilangkan CTAB sebagai *template* dalam material silika mesopori. Lalu disaring dan endapan dicuci dengan metanol/aquabides dan

dilakukan pengeringan pada suhu 110 °C selama 24 jam. Powder yang terbentuk merupakan silika mesopori dan dikarakterisasi dengan FTIR, XRD, SEM-EDX, TEM, dan adsorpsi-desorpsi N₂.

3.3.2 Sintesis Silika Mesopori Modifikasi

Silika mesopori diaktivasi pada suhu 200 °C selama 1 jam. Silika mesopori yang sudah diaktivasi ditambah 2,2 mL anilin (50 mL toluen) lalu distirer selama 24 jam. Suspensi yang dihasilkan ditambah dengan 10 g AlCl₃ dan dilanjutkan pengadukan selama 24 jam. Padatan yang dihasilkan dicuci dengan toluen dan dikeringkan sehingga didapatkan silika mesopori modifikasi dan dikarakterisasi dengan FTIR, XRD, dan SEM-EDX.

3.3.3 Sintesis Katalis Teramobilisasi

MCl₂ (M = Mn, Fe, Co, Ni, dan Cu), asetonitril dan silika mesopori modifikasi sebagai fasa pendukung langsung dicampur dan distirer selama 24 jam. Campuran yang terbentuk lalu disaring dan dicuci dengan asetonitril. Padatan yang terbentuk merupakan hasil katalis teramobilisasi dan dikarakterisasi dengan FTIR, XRD, dan SEM-EDX. Filtrat yang dihasilkan dianalisis dengan AAS untuk menentukan kandungan logam yang terdapat pada katalis teramobilisasi (*metal loading*).

3.3.4 Uji Katalitik Katalis Teramobilisasi

Sebanyak 1% dari katalis ditambahkan 19 mL metanol lalu distirer pada temperatur 60 C selama 15 menit. Lalu ditambahkan 5 g minyak dan dilanjutkan pengadukan selama 3 jam. Larutan yang dihasilkan didiamkan semalaman. Lalu

dipisahkan sehingga terbentuk lapisan atas, lapisan bawah dan katalis. Lapisan tersebut dianalisis dengan GC-MS. Katalis yang dihasilkan setelah produk terbentuk ditambah dengan asetonitril. Lalu katalis tersebut dikeringkan dan digunakan untuk run II.

BAB IV. HASIL DAN PEMBAHASAN

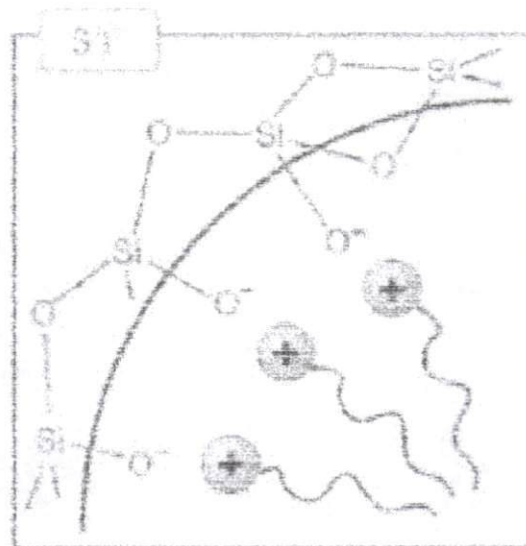
4.1 Pengamatan Visual

4.1.1 Sintesis Silika Mesopori

Sintesis silika mesopori pada penelitian ini menggunakan prekursor anorganik yaitu natrium silikat (Na_2SiO_3) sebagai sumber silika dan cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) sebagai *molecular templating agent*. Pembentukan silika mesopori sangat bergantung pada interaksi kedua material tersebut antara senyawa organik (surfaktan) dengan spesies anorganik (oligomer silika). Tahapan awal pembentukannya adalah dengan melarutkan 49,22 g CTAB dalam 270 mL H_2O sehingga menghasilkan konsentrasi CTAB sebesar 0,5 M. Konsentrasi surfaktan yang tinggi dibutuhkan untuk membentuk fasa *liquid crystalline* dimana konsentrasi kritis misel CTAB adalah 9×10^{-4} M (Feng *et al.* 2000).

Proses hidrolisis natrium silikat dilakukan dengan penambahan aquadest dan dilanjutkan dengan proses kondensasi membentuk sol oligomer silika. Selanjutnya dengan penambahan ke larutan CTAB, maka silika oligomer sebagai spesies anorganik akan melapisi dan menata diri mengisi domain hidrofilik dari surfaktan (*self-assembly*) sehingga membentuk kompleks CTA-silika (*hexagonal co-arrangement*) (Feng, 2000). pH optimum pembentukan interaksi antara kationik surfaktan CTAB dengan sumber silika berada pada pH 11 (Syukri, 2007; 2008). Untuk itu diperlukan penambahan CH_3COOH yang akan menurunkan pH dari 12,5 menjadi 11. Pada kondisi basa (di atas titik isoelektrik pada $\text{pH} > 1,2$), spesies silika bermuatan negatif sesuai pada gambar 4. Muatan negatif pada silika

akan berinteraksi dengan surfaktan yang bermuatan positif sehingga silika akan mengelilingi kepala dari surfaktan.



Gambar 4. Interaksi antara CTAB dengan spesies anorganik oligomer silika (Hoffmann, 2006)

Selanjutnya dilakukan proses *aging* selama 12 jam agar reaksi polimerisasi dan kondensasi lebih sempurna membentuk endapan putih. Pada proses *aging* selama 12 jam terjadi solidifikasi kerangka silika sesuai dengan geometri dari fasa surfaktan. Untuk menghilangkan surfaktan dari kerangka silika maka dilakukan proses refluks dari powder yang terbentuk dengan *acidified methanol* (HCl : metanol). Pola/ *hole* yang ditinggalkan surfaktan inilah yang membentuk pori yang seragam.

Silika mesopori modifikasi permukaan didapatkan dengan mereaksikan silika mesopori dan anilin (toluen). Anilin merupakan basa Bronsted yang akan menarik ion H^+ pada silika sehingga membentuk $=SiO^-$ pada permukaan silika. Selanjutnya dilakukan penambahan $AlCl_3$ sebagai asam Lewiss yang mampu

menerima pasangan elektron dari $\equiv\text{SiO}^-$ karena adanya satu orbital kosong yang tidak terpakai sehingga membentuk $\equiv\text{SiO}-\text{AlCl}_3$.

4.1.2 Amobilisasi Kompleks Logam pada Silika Mesopori Modifikasi

Kompleks logam asetonitril ($\text{M} = \text{Mn(II)}, \text{Fe(II)}, \text{Co(II)}, \text{Ni(II)}, \text{dan Cu(II)}$) disintesis dengan mereaksikan logam klorida dengan asetonitril berlebih dan dilakukan pengadukan. Asetonitril berperan sebagai ligan lemah yang akan berkoordinasi dengan atom pusat dan juga sebagai pelarut (*solvent ligated*).

Selanjutnya dilakukan penambahan silika mesopori yang telah dimodifikasi pada kompleks asetonitril dan dilakukan pengadukan. Suspensi yang terbentuk lalu disaring, dilakukan pencucian, dan dikeringkan sehingga membentuk powder dengan warna putih-kehijauan, hijau, abu-abu, coklat, dan dongker untuk amobilat $\text{Mn(II)}, \text{Fe(II)}, \text{Co(II)}, \text{Ni(II)}, \text{dan Cu(II)}$.

4.1.3 Aplikasi Katalitik dalam Reaksi Transesterifikasi

Amobilat yang dihasilkan diuji aktivitas katalitiknya dalam reaksi transesterifikasi. Reaksi transesterifikasi merupakan reaksi pembentukan mono metil ester dari senyawaan trigliserida dengan metanol (reaktan). Minyak goreng sebagai reaktan yang mengandung senyawa trigliserida dalam reaksi ini. Metanol berperan sebagai reaktan dan pelarut. Pada umumnya digunakan metanol karena metanol lebih reaktif dibandingkan alkohol lain sehingga akan menghasilkan mono- dan diasilgliserol yang lebih rendah (Rashid, 2008 dan metanol merupakan alkohol dengan rantai paling pendek dan bersifat polar sehingga dapat melarutkan reaktan dan bereaksi lebih cepat. Metanol akan menyediakan spesies aktif ion

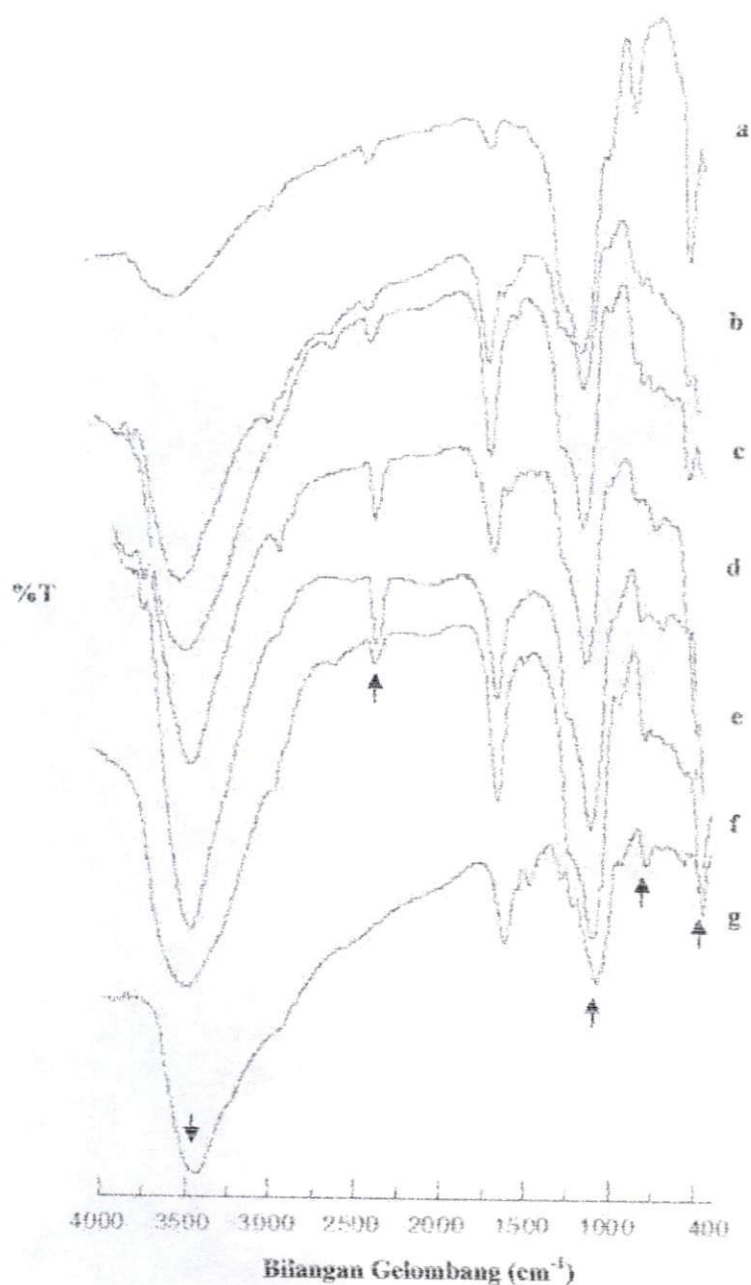
metoksida yang terbentuk ketika ditambahkan katalis hasil amobilat. Spesies aktif ion metoksida ini yang akan menyerang molekul trigliserida sehingga membentuk monoester.

Kecepatan reaksi transesterifikasi sangat dipengaruhi oleh konsentrasi, suhu, kecepatan pengadukan, dan lama reaksi. Sesuai pengerjaan sebelumnya dilaporkan bahwa kondisi optimum dari reaksi transesterifikasi ini adalah konsentrasi katalis 1%, temperatur 60 °C, dan kecepatan pengadukan 300 rpm (Pratikha, 2013).

Penggunaan amobilat selain berfungsi untuk membantu mempercepat reaksi dengan cara menurunkan energi aktivasi, amobilat ini juga berperan dalam memudahkan proses pemisahan antara produk dengan katalis. Pembentukan metil ester diawali dengan pengadukan metanol dengan amobilat selama 15 menit dan suhu 60 °C. Hal ini bertujuan agar terbentuk spesies aktif ion metoksida yang akan menyerang molekul trigliserida. Semakin banyak spesies aktif ion metoksida yang dihasilkan maka akan semakin banyak produk yang terbentuk.

4.2 Hasil Analisis *Fourier Transform-Infra Red* (FTIR)

Analisis menggunakan FT-IR bertujuan untuk mengetahui pita serapan dari silika mesopori dan amobilat yang dihasilkan. Spektrum FT-IR dari silika mesopori, silika mesopori modifikasi dan amobilat ditunjukkan pada Gambar 5.



Gambar 5. Spektra FT-IR dari a. Silika mesopori, b. Silika mesopori modifikasi, c. amobilat Mn, d. amobilat Fe, e. amobilat Co, f. amobilat Ni, dan g. amobilat Cu

Berdasarkan spektrum FTIR dari Gambar 5a menunjukkan pita serapan dari silika mesopori. Pita serapan utama yang menunjukkan adanya silika ditandai dengan munculnya serapan pada 1101 cm^{-1} . Pita ini mengindikasikan vibrasi *stretching* asimetrik dari gugus siloksan Si-O-Si. Pita silika ini juga diperkuat

dengan munculnya pita pada 469 cm^{-1} dan 797 cm^{-1} yang menunjukkan vibrasi bending Si-O-Si dan adanya silika bebas. Dengan tidak munculnya pita serapan pada daerah sekitar 1070 mengindikasikan tidak adanya fasa silika amorphous pada silika mesopori modifikasi (Topuz *et al*, 2011). Pita lebar pada 3466 cm^{-1} menandakan terjadinya vibrasi O-H *stretching* dari gugus silanol, Si-OH. Pita pada 1636 cm^{-1} mengindikasikan vibrasi H-O-H *bending* yang berasal dari molekul air yang terserap. Pita pada daerah 2927 cm^{-1} mengindikasikan vibrasi C-CH₃ *stretching* dari surfaktan yang masih ada pada silika mesopori.

Keberhasilan proses modifikasi silika mesopori dengan AlCl₃ ditunjukkan pada Gambar 5b. Keberhasilannya ditandai dengan bergesernya pita serapan ke 1079 cm^{-1} , 741 cm^{-1} , dan 459 cm^{-1} yang mengindikasikan telah terjadinya interaksi antara silika mesopori dengan AlCl₃ yang menyebabkan vibrasi pada kerangka silika lebih mudah terjadi. Terjadinya pergeseran ke angka gelombang yang lebih kecil pada 1079 cm^{-1} mengindikasikan terganggunya kerangka silika mesopori membentuk fasa amorphous dengan penambahan AlCl₃. Selain itu, berkurangnya intensitas pada pita tersebut mengindikasikan berkurangnya serapan vibrasi juga mendukung keberhasilan modifikasi silika mesopori.

Spektrum dari amobilat kompleks logam Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), dan Cu(II) asetonitril ditunjukkan pada Gambar 5c-5g. Keberhasilan proses amobilisasi ditandai dengan bergesernya pita serapan ke angka gelombang yang lebih besar 741 cm^{-1} , 790 cm^{-1} , 792 cm^{-1} , 793 cm^{-1} , dan 799 cm^{-1} . Pergeseran ke angka gelombang yang lebih besar mengindikasikan telah terjadi interaksi antara silika mesopori modifikasi dengan kompleks logam dimana dengan semakin meningkatnya keelektronegatifan dari atom pusat akan menyebabkan sulit

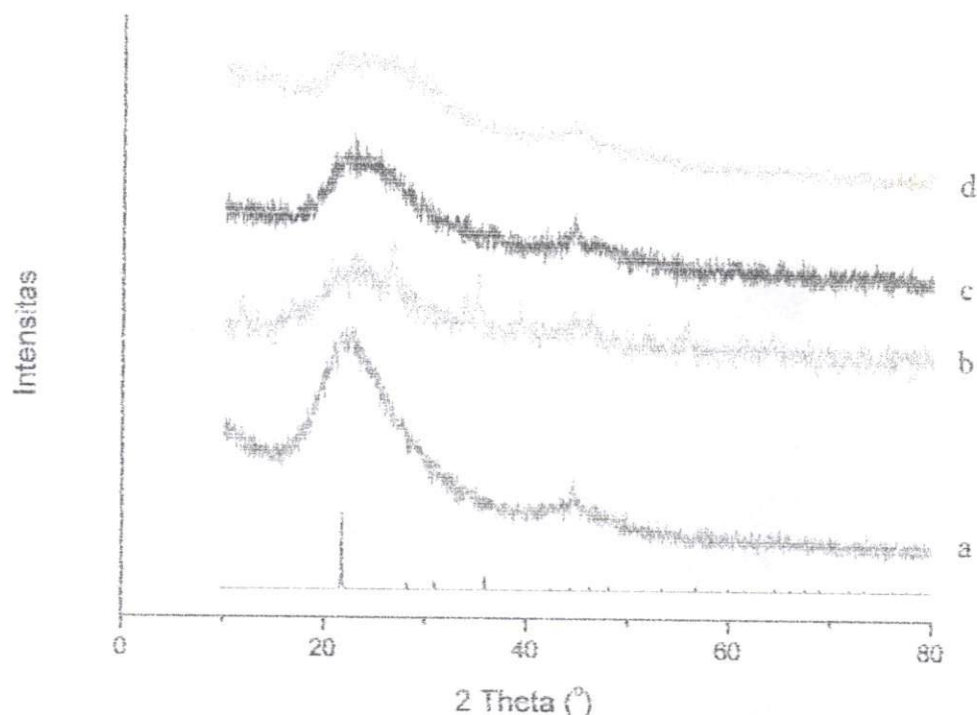
terjadinya vibrasi pada kerangka silika permukaan. Pergeseran ke angka gelombang yang lebih kecil pada 465 cm^{-1} , 463 cm^{-1} , 462 cm^{-1} , 462 cm^{-1} , dan 461 cm^{-1} yang mengindikasikan vibrasi kerangka dalam pada silika makin mudah terjadi. Selain itu, juga ditunjang dengan munculnya pita serapan pada daerah 2357 cm^{-1} yang mengindikasikan vibrasi $\text{C}\equiv\text{N stretching}$ dari ligand asetonitril. Terjadinya pergeseran dari vibrasi $\text{C}\equiv\text{N}$ bebas pada daerah 2253 dan 2293 cm^{-1} ke panjang gelombang yang lebih besar karena adanya koordinasi dari asetonitril dengan ion logam pusat.

4.3 Hasil Analisis X-Ray Diffraction (XRD)

Analisis XRD digunakan untuk mengetahui fasa yang terbentuk dari hasil sintesis. Gambar 6 menunjukkan pola difraksi dari silika mesopori, silika mesopori modifikasi, dan amobilat Fe(II) , Co(II) , dan Cu(II) .

Pola difraksi sinar X yang ditunjukkan pada Gambar 6a merupakan pola XRD silika mesopori. Munculnya puncak lebar pada $2\theta\ 22,35^\circ$ mengindikasikan terbentuknya silika. Puncak lebar ini mengindikasikan terbentuknya silika amorphous pada silika mesopori. Pola XRD dari silika mesopori ini sesuai dengan standar ICDS #75303.

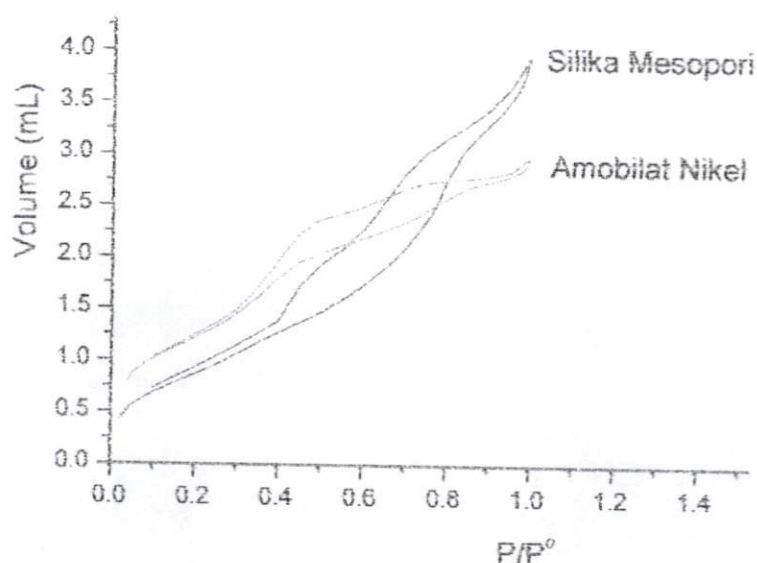
Penambahan kompleks logam asetonitril ($\text{M} = \text{Fe}$, Co , dan Cu) pada silika mesopori akan menurunkan intensitas puncak pada $2\theta\ 22,35^\circ$ yang ditunjukkan pada gambar 6b-6d. Dengan semakin menurunnya intensitas dan puncak yang lebar mengindikasikan telah terjadinya interaksi antara kompleks logam dengan fasa pendukung silika mesopori modifikasi yang menyebabkan ketidakteraturan dari silika.



Gambar 6. Pola XRD dari a. silika mesopori, b. amobilat Fe, c. amobilat Co, d. amobilat Cu

4.4 Hasil Analisis Adsorpsi-Desorpsi N_2

Pori material mesopori dapat dikarakterisasi dengan adsorpsi-desorpsi permukaan material padatan dengan menggunakan gas inert N_2 sebagai adsorbat. Kurva adsorpsi-desorpsi dari silika mesopori dan amobilat nikel ditunjukkan pada Gambar 7.



Gambar 7. Kurva adsorpsi-desorpsi N_2 pada silika mesopori dan amobilat nikel

Silika mesopori dan amobilat nikel menunjukkan kurva isotherm tipe IV (IUPAC) yang merupakan karakteristik dari material mesopori. Kurva isotherm linear pada P/P^0 rendah disebabkan karena adsorpsi monolayer pada dinding pori silika mesopori yang diikuti dengan terjadinya peningkatan pada P/P^0 0,7-0,85 mengindikasikan kondensasi kapiler pada pori silika mesopori yang merupakan karakteristik utama dari silika mesopori.

Modifikasi dengan kompleks Ni-asetonitril akan menyebabkan terjadinya peningkatan kurva pada P/P^0 0,3 -0,4. Pergeseran posisi adsorpsi dan desorpsi pada amobilat nikel ke tekanan yang lebih rendah mengindikasikan menurunnya ukuran pori. Hal ini diperkuat oleh data yang dihasilkan dari metoda BJH yang menunjukkan ukuran pori rata-rata dari amobilat nikel lebih kecil dibandingkan silika mesopori. Dimana rata-rata ukuran pori silika mesopori adalah 7,05 nm sedangkan untuk amobilat nikel adalah 4,01 nm. Dengan semakin kecilnya ukuran pori dari amobilat nikel maka luas permukaan dan volume pori akan semakin

meningkat. Dimana volume pori dari amobilat nikel (0,13 mL/g) lebih besar dibandingkan silika mesopori (0,12 mg/ L). Hal ini mengindikasikan bahwa semakin banyak pori yang terbentuk dengan dilakukan amobilisasi.

Tabel 1 menunjukkan karakter dari silika mesopori dan amobilat nikel. Silika mesopori mempunyai luas permukaan sebesar 68,48 m²/g. Sedangkan luas permukaan amobilat nikel jauh lebih besar dibandingkan silika mesopori yaitu sebesar 133,12 m²/g.

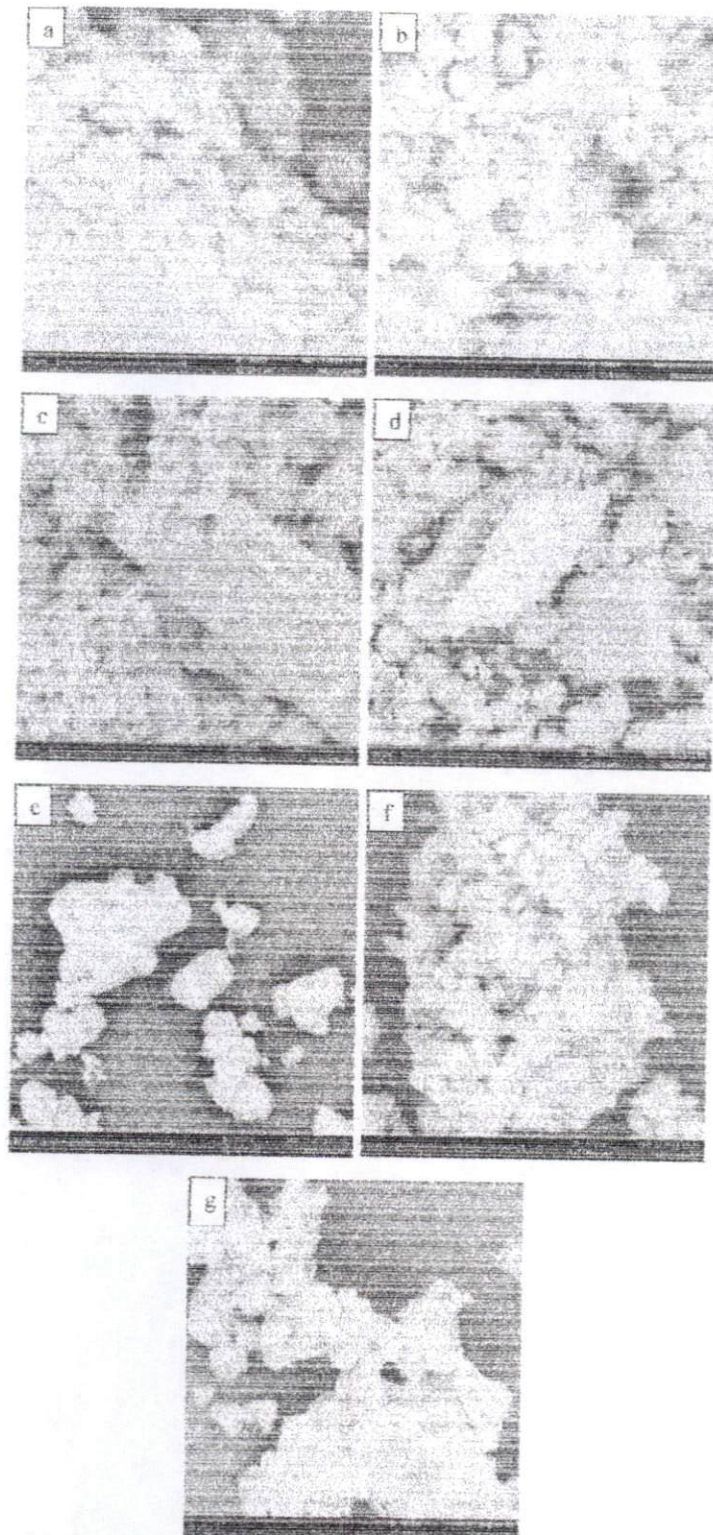
Tabel 1. Karakter silika mesopori dan amobilat nikel

Sampel	Luas Permukaan (m ² /g)	Rata-Rata Ukuran Pori (nm)	Total Volume Pori (mL/g)
Silika Mesopori	68,46	7,05	0,12
Amobilat Nikel	133,12	4,01	0,13

Semakin luasnya permukaan amobilat nikel juga diperkuat oleh penelitian yang sebelumnya dimana dengan dilakukannya modifikasi permukaan pada permukaan silika dan proses grafting kompleks logam akan memperkecil ukuran partikel (Pratikha, 2013). Dengan semakin kecilnya ukuran partikel maka luas permukaan akan semakin besar. Hal ini disebabkan oleh adanya tolakan antar partikel yang menyebabkan pemecahan ukuran partikel.

4.5 Hasil Analisis *Scanning Electron Microscopy* (SEM)

Analisis menggunakan SEM bertujuan untuk mengetahui morfologi permukaan dan distribusi ukuran partikel. Gambar SEM dari silika mesopori, silika mesopori modifikasi, dan amobilat ditunjukkan pada Gambar 8.



Gambar 8. SEM dari a. silika mesopori, b. silika mesopori modifikasi, c. amobilat Mn, d. amobilat Fe, e. amobilat Co, f. amobilat Ni, g. amobilat Cu

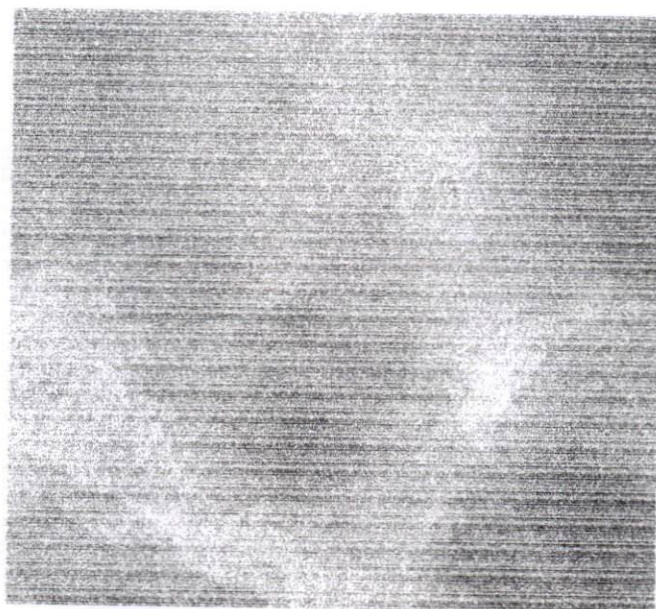
Pada Gambar 8 terlihat bahwa partikel silika berbentuk bulat dan beraglomerasi. Ukuran partikel silika berada pada range 1,29 – 5,47 μm . Dengan dilakukan modifikasi permukaan menggunakan AlCl_3 jelas memberikan morfologi yang berbeda dimana terbentuk partikel lebih halus dan ukuran partikel lebih kecil dibandingkan dengan silika mesopori dimana ukuran partikelnya 1,35 – 5,44 μm .

Penambahan kompleks logam Mn(II) , Fe(II) , Co(II) , Ni(II) , dan Cu(II) -asetonitril ke permukaan silika mesopori modifikasi jelas memberikan morfologi yang berbeda dan terbentuk partikel-partikel halus di permukaan. Pada penambahan kompleks Mn(II) terbentuk partikel dengan ukuran 1,53 – 4,30 μm . Untuk amobilat dengan penambahan kompleks Fe(II) terbentuk partikel dengan ukuran 1,48 – 3,59 μm . Ukuran partikel pada amobilat Co(II) mempunyai distribusi ukuran partikel yang sempit dengan ukuran partikel yang lebih besar pada range 2,36-3,97 μm . Untuk penambahan kompleks Ni(II) memberikan distribusi ukuran partikel yang sempit dengan ukuran yang lebih kecil dengan range ukuran partikel 1,67 – 2,98 μm , dan untuk penambahan kompleks Cu(II) memberikan ukuran partikel berada pada range 1,91 – 2,63 μm .

4.6 Hasil Analisis *Transmission Electron Microscopy* (TEM)

Hasil analisis silika mesopori dengan TEM ditunjukkan pada Gambar 9. Berdasarkan Gambar 9 terdapat channel pori yang seragam, teratur dengan *regular array mesopores*, dan mempunyai struktur pori yang seragam. Ukuran channel dari silika mesopori jelas membuktikan terbuktinya pori dalam skala nanometer. Ini mengindikasikan keberhasilan terbentuknya silika mesopori.

Keseragaman dari channel pori akan menghasilkan sifat selektif dalam aplikasi reaksi katalitik sehingga didapatkan produk yang homogen.



Gambar 9. Foto TEM dari silika mesopori

4.7 Hasil Analisis *Atomic Absorption Spectroscopy* (AAS)

Analisis menggunakan AAS pada amobilat bertujuan untuk menentukan kandungan logam (*metal loading*) yang terdapat pada amobilat. Nilai metal loading untuk masing-masing logamnya ditunjukkan pada Tabel 1. Berdasarkan Tabel 1 kandungan logam Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), dan Cu(II) sebesar 20,0%; 19,9%; 20,1%; 20,3%; dan 21,3% yang terdapat dalam amobilat. Dari hasil ini dapat dilihat bahwa kompleks Cu(II)-asetonitril lebih banyak terdapat pada permukaan silika mesopori modifikasi.

Tabel 2. Nilai metal loading untuk masing-masing amobilat

Logam	Metal Loading (%)
Mn	20,0
Fe	19,9
Co	20,1
Ni	20,3
Cu	21,3

Kandungan nilai metal loading yang besar ini dipengaruhi oleh jenis fasa pendukung. Penggunaan silika mesopori sebagai fasa pendukung akan menghasilkan nilai *metal loading* yang lebih besar dibandingkan dengan silika amorphous. Hal ini disebabkan oleh ukuran partikel yang semakin kecil maka luas permukaan spesifiknya semakin besar dan makin banyak gugus silanol di permukaannya. Dengan makin banyaknya gugus silanol maka akan memudahkan untuk memodifikasi permukaan, dan makin banyak kompleks yang bisa digrafting pada permukaannya.

4.8 Hasil Analisis *Gas Chromatography Mass Spectrometer* (GCMS)

Analisis dengan GC-MS bertujuan untuk mengetahui secara kualitatif dan kuantitatif senyawa yang dihasilkan sebagai produk dari reaksi transesterifikasi. Produk yang dihasilkan berupa senyawa metil ester dari asam lemak yang terkandung dalam minyak goreng. Produk dari hasil katalitik ini ditunjukkan pada Tabel 3.

Tabel 3. % hasil metil ester yang didapatkan

Metil Ester	Min (%)	Fe		Co (%)	Ni		Cu (%)
		Run I (%)	Run II (%)		Run I (%)	Run II (%)	
Metil tetradekanat (C15H30O2)	0,97				0,92		
Metil palmitat (C17H34O2)	38,56	27,79	40,15	11,00	29,35	34,83	31,16
Metil stearat (C19H38O2)	3,74	2,52	3,2	1,72	3,81	3,53	3,18
Metil elaidat (C19H36O2)	41,64	28,78	42,27	10,53	42,57	35,83	32,4
Metil linolat (C19H34O2)	10,58	4,74	10,91	1,39	11,23	8,81	3,62
Luas Puncak	93,48	63,88	96,53	24,64	93,87	83,00	70,36
% hasil metil ester	80	61	50	14	68	45	65
		17			35		

Berdasarkan Tabel 3 diketahui bahwa senyawa metil elaidat dihasilkan dalam jumlah besar untuk semua jenis katalis (amobilat) yang digunakan. Penggunaan katalis yang *recyclable* ditandai dengan penggunaan katalis sebagai run II dalam reaksi. Hal ini ditunjukkan dari % hasil metil ester yang dihasilkan. % hasil metil ester untuk semua amobilat didapat melalui rumus dengan formula sebagai berikut :

$$\% \text{ hasil metil ester} = \frac{A \times B}{V} \times 100\%$$

A adalah total luas puncak

B adalah volume metil ester yang dihasilkan

V adalah volume minyak goreng

Dari tabel 3 diketahui bahwa semua amobilat dapat digunakan lagi sebagai katalis setelah pencucian. Faktor lain yang menentukan dari katalis adalah selektifannya. Amobilat yang dihasilkan bersifat selektif dalam mengkonversi reaktan, untuk amobilat Fe dan Cu selektif untuk C_{17} dan C_{19} .

Penggunaan amobilat Mn sebagai katalis dalam reaksi transesterifikasi menghasilkan luas puncak 93,48% dengan rendemen sebesar 79,88% dan dihasilkan 5 jenis senyawa metil ester yang dihasilkan dengan persentase terbesar metil elaidat.

Pada katalis dengan amobilat Fe pada Run I selektif untuk C_{17} dan C_{19} dengan 4 jenis senyawa metil ester dengan rendemen 60,40%, sedangkan pada Run II menghasilkan rendemen 50,05%. Penurunan rendemen yang didapatkan dengan persentase *leaching* sebesar 17,13% mengindikasikan kestabilan dari katalis yang dihasilkan jika digunakan berulang kali.

Penggunaan katalis dengan amobilat Co menghasilkan aktivitas katalitik yang paling rendah dengan total 13,89% dan selektif untuk C_{17} dan C_{19} . Dengan menggunakan amobilat Ni menghasilkan rendemen pada run I sebesar 68,27% dan pada run II sebesar 44,69%. % *leaching* dari rendemen produk yang didapatkan sebesar 35%. Penggunaan katalis dengan amobilat Cu menghasilkan rendemen sebesar 65,24% yang selektif terhadap C_{17} dan C_{19} .

V. KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 KESIMPULAN

Dari uraian di atas, maka dapat ditarik beberapa kesimpulan, antara lain:

1. Katalis yang dihasilkan mempunyai nilai metal loading yang lebih tinggi dimana untuk Mn, Fe, Co, Ni, dan Cu adalah 20,0; 19,9; 20,1; 20,3; 21,3%.
2. Amobilat yang dihasilkan mampu mengkatalisa reaksi transesterifikasi dengan rendemen sampai 79,88% (untuk amobilat Mn) yang selektif terhadap C₁₅, C₁₇, dan C₁₉.

5.2 SARAN

Untuk penelitian selanjutnya disarankan untuk menggunakan sumber silika dari alam untuk sintesis silika mesopori dan dilakukan modifikasi dengan *modifier* yang lebih kaya dengan elektron serta dilakukan uji katalitiknya dalam beberapa sistem reaksi.

DAFTAR PUSTAKA

- Ahmad, A., H. M. Rasid., A. H. Fadzil., S. H. Rashid., and K. Kassim. 2011. Synthesis and characterization of $\text{CuO}_2(\text{acac})_2$ supported on functionalized MCM41 containing thiourea ligand. 2011 2nd International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, Singapore. 14.
- Alias, N. H., K. S. N. Kamaruddin., and I. Bhatti. 2010. CO_2 separation using modified MCM-41 in PSA system. International journal of chemical and environment engineering. 1(2).
- Back, G., J. S. Yu., H. Lee., and Y. I. Lee. 2006. Synthesis and spectroscopic characterization of vanadium incorporated V-AlMCM-41 molecular sieves. Journal of the Korean Magnetic Resonance Society. 10: 141-154.
- Bakavoli, M., V. R. Hedayati., M. M. Heravi., A. Davoodnia., and H. Eshghi. 2012. $\text{Fe}(\text{HSO}_4)_3$ supported on nano- TiO_2 : an efficient heterogeneous catalyst for intramolecular cyclization of 3-propargylmercapto triazoles to 6-methyl-thiazolo[3,2-*B*][1,2,4]triazoles. Chemical Science Transactions. 1(2): 341-346.
- Blaser, H., A. Indolese., and A. Schnyder. 2000. Applied homogeneous catalysis by organometallic complexes. Current Science. 78(11): 1336-1337.
- Boonpoke. A., S. Chiarakorn., N. Laosiripojana., S. Towprayoon., and A. Chidthisong. 2011. Synthesis of activated carbon and MCM-41 from bagasse and rice husk and their carbon dioxide adsorption capacity. Journal of Sustainable & Environment. 2: 77-81.
- Borodko, Y., J. W. A. III., G. E. Marti., H. Song., K. Niesz., and G. A. Somorjai. 2005. Structure sensitivity of vibrational spectra of mesoporous silica SBA-15 and Pt/SBA-15. J. Phys. Chem. B. 109: 17386-17390.
- Busio, M., J. Jänchen., and J. H. C. van Hoof. 1995. Aluminium incorporation in MCM-41 mesoporous molecular sieves. Microporous Materials. 5: 211-218.

- Carrillo, A. I., E. Serrano., J. C. Serrano-Ruiz., R. Luque., and J. Garcia-Martinez. 2012. Helical Al- and Ce-MCM-41 materials as novel catalyst for acid and redox process. *Applied Catalysis A: General*. 435-436: 1-9.
- Chantara-arponchai, S., A. Luengnaruemitchai., and S. Jai-In. 2012. Biodiesel production from palm oil using heterogeneous base catalyst. *International Journal of Chemical and Biological Engineering*. 6: 230-231.
- Chen, Y., X. Shi., B. Han., H. Qin., Z. Li., Y. Lu., J. Wang., and Y. Kong. 2012. The complete control for the nanosize of spherical MCM-41. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 12: 1-11.
- Choi, D. G., and S. M. Yang. 2003. Effect of two step sol-gel reaction on the mesoporous silica structure. *Journal of Colloidal and Interface Science*. 261: 127-132.
- Dimos, K., P. Stathi., M. A. Karakassides., and Y. Deligiannakis. 2009. Synthesis and characterization of hybrid MCM-41 materials for heavy metal adsorption. *Microporous and Mesoporous Materials*. 126: 65.
- Du, F., J. Liu., and S. Yu. 2007. Preparation and characterization of Pd/Si-MCM-
- Feng, P., X. Bu., and D. J. Pine. 2000. Control of pore sizes in mesoporous silica templated by liquid crystals in block copolymer-cosurfactant-water systems. *Langmuir*. 16: 5304-5310.
- Fujiwara, S. T., and Y. Gushikem. 1999. Cobalt(II) phthalocyanine bonded to 3-n-propylimidazole immobilized on silica gel surface: preparation and electrochemical properties. *J. Braz. Chem. Soc.* 10(5): 389-393.
- Hasibuan, S., A. Ma'aruf., and Sahirman. 2009. Biodiesel from low grade used frying oil using esterification transesterification process. *Makara, Sains*. 13(2): 105-110.
- Heravi, M. M., B. Baghernejad., H. A. Oskooie., and R. Malakooti. 2008. Mesoporous molecular sieves MCM-41 as a novel and efficient catalysts to synthesis of 2-substituted benzimidazoles. *Journal of the Chinese Chemical Society*. 55: 1129-1132.

- Hoffmann, F., M. Cornelius., J. Morell., and M. Fröba. 2006. Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials. *Angew. Chem. Int. Ed.* 45: 3216-3251.
- Housecroft, C. E., and A. G. Sharpe. 2005. *Inorganic Chemistry*, 2nd edition. Pearson Prentice Hall.
- Jr, A. C. C., L. K. C. de Souza., C. E. F. da Costa., E. Longo., J. R. Zamian., and G. N. R. Filho. 2009. Production of biodiesel by esterification of palmitic acid mesoporous aluminosilicate Al-MCM-41. *Fuel* 88: 461-468.
- Jones, D. J., J. Jiménez., A. J. López., P. M. Torres., P. O. Pastor., E. R. Castellón., and J. Rozière. 1997. Surface characterization of zirconium-doped mesoporous silica. *Chem. Commun.* 431-432.
- Komatsu, T. 2010. Catalytic cracking of paraffins on zeolite catalysts for the production of light olefins. *Catalysts in Petroleum Refining & Petrochemicals*. Dhahran, Saudi Arabia.
- Kramareva, N. V., A. Y. Siakheev., O. P. Tkachenko., K. V. Klementiev., W. Grunert., E. D. Finashina., and L. M. Kustov. 2004. Heterogenized palladium chitosan complexes as potential catalysts in oxidation reaction: study of the structure. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 209: 97-98.
- Kywe, T. T., and M. M. Oo. 2009. Production of biodiesel from jatropha oil (*Jatropha curcas*) in pilot plant. *Proceedings of World Academy of Science, Engineering and Technology*. 38: 481-486.
- Lezanska, M., G. S. Szymanski., P. Pietrzyk., Z. Sojka., and J. A. Lercher. 2007. Characterization of Cr-MCM-41 and Al₂O₃-Cr-MCM-41 mesoporous catalysts for gas-phase oxidative dehydrogenation of cyclohexane. *J. Phys. Chem.* 111: 1830-1839.
- Li, Y., B. Diebl., A. Raith., and F. E. Kühn. 2008. Syntheses of acetonitrile ligated copper complexes with perfluoroalkoxy aluminate as counter anion and their catalytic application for olefin aziridination. *Tetrahedron Letters*. 49: 5954-5955.

- Liu, S. -H., and H. P. Wang. 2002. Photocatalytic of hydrogen on Zr-MCM-41. *International Journal of Hydrogen Energy*. 27: 859-862.
- López, C. M., L. Ramírez., V. Sazo., and V. Escobar. 2008. 1-pentene isomerization over SAPO-11, BEA and AlMCM-41 molecular sieves. *Applied Catalysis A: General*. 340: 1-6.
- Louloudi, M., K. Mitopoulou., E. Evaggelou., Y. Deligiannakis., and N. Hadjiliadis. 2003. Homogeneous and heterogenized copper (II) complexes as catechol oxidation catalysts. *Journal of Molecular Catalysis: A Chemical*. 198: 231-240.
- Manoocheheri, M. 2012. Synthesis and application of iron-nanosilicate (mesopore) for removal of Pb(II) from aqueous solution. *World Applied Sciences Journal*. 18(6): 831-835.
- Mayen, V., T. Wutikhun., O. Ketchart., and P. Kopermsub. 2012. Mesoporous silica nanoparticles and their properties. *Proceeding of Nano Thailand*. 32-35.
- Mele, R. A. A., M. V. Giotto., J. Rocha., and E. A. U. Gouzález. 1999. MCM-41 ordered mesoporous molecular sieves synthesis and characterization. *Material Research*. 2(3): 173-179.
- Mendonza, A. M., J. Warzywoda., and A. S. Jr. 2006. Investigation of structural order and morphology of MCM-41 mesoporous silica using an experimental design methodology. *J. Porous Mater*. 13: 37-47.
- Ng, E. P., J. Y. Goh., T. C. Ling., and R. R. Mukti. 2013. Eco-friendly synthesis for MCM-41 nanoporous materials using the non-reacted reagents in mother liquor. *Nanoscale Research Letters*. 8: 120.
- Nookaraju, M., A. Rajini., I. A. K. Reddy., and V. Narayanan. 2013. Synthesis, characterization and catalytic application of acid functionalized mesoporous silica. *Journal of Applicable Chemistry*. 2(2): 122-128.
- Ogura, M., H. Miyoshi., S. P. Naik., and T. Okubo. 2004. Investigation on the drying induced phase transformation of mesoporous silica; a

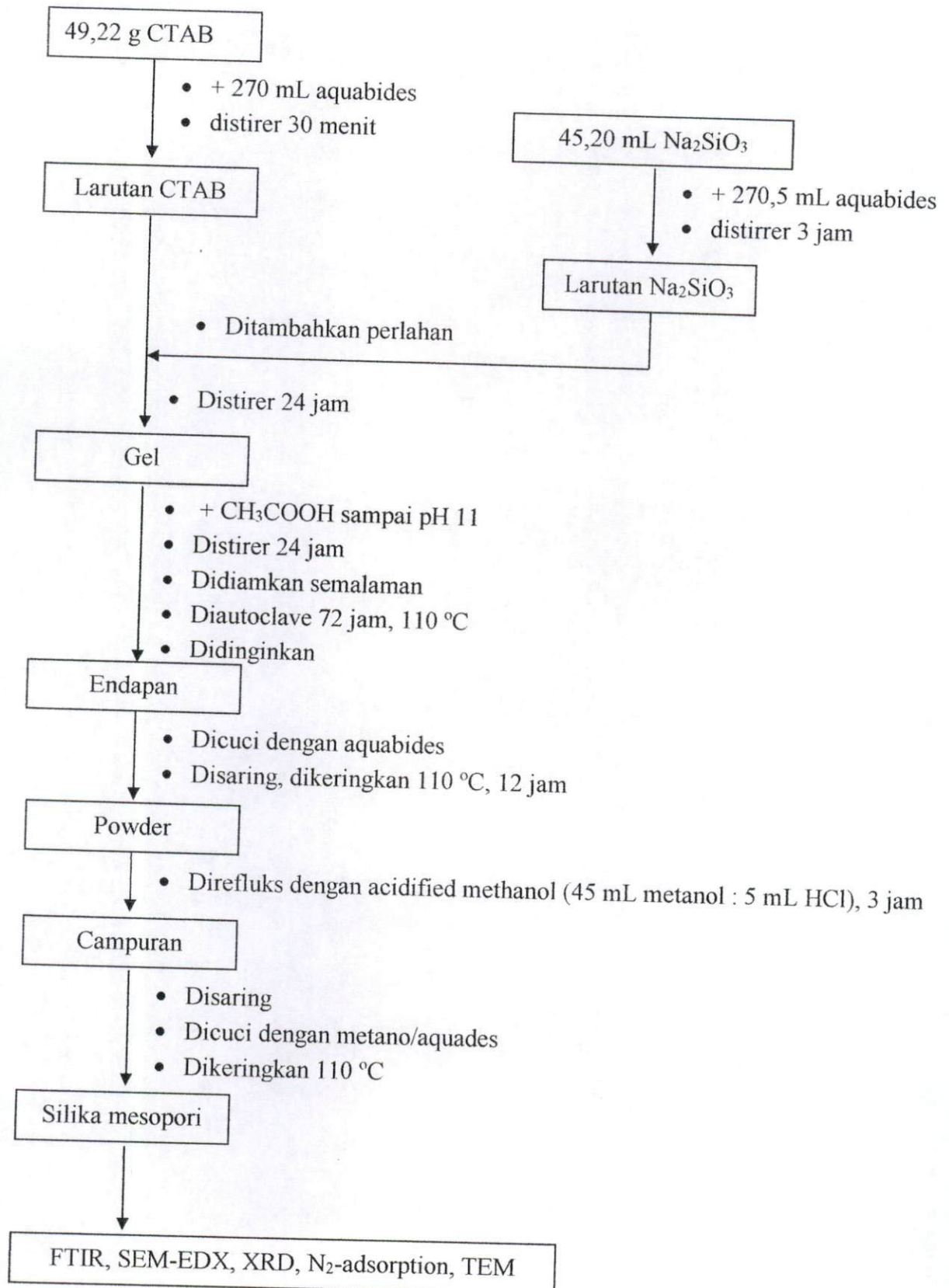
comprehensive understanding toward mesophase determination. JACS Articles.

- Oshima, S., J. M. Perera., K. A. Northcott., H. Kokusen., G. W. Stevens., and Y. Komatsu. 2006. Adsorption behavior of cadmium(II) and lead(II) on mesoporous silicate MCM-41. *Separation science and technology*. 41 : 1635-1643.
- Pliego, J. A., P. Bosch., C. Z. Wilson., G. H. Pérez., and V. H. Lara. 2012. On three-fold coordinated Si sites in mesoporous MCM-41 catalysts. *The open catalysis journal*. 5: 66-71.
- Pratikha, R. S., Syukri., Admi. 2013. Synthesis and characterization of acetonitrile ligated Cu(II) complex and its catalytic application for transesterification of frying oil in heterogeneous phase. *Indonesian Journal Chemistry*. 13(1): 72-76.
- Price, P. M., J. H. Clark., and D. J. Macquarrie. 2000. Modified silicas for clean technology. *J. Chem. Soc.* 101-110.
- Rashid, U., and F. Anwar. 2008a. Production of biodiesel through base-catalyzed transesterification of safflower oil using an optimized protocol. *Energy & Fuels*. 22: 1306-1312.
- Rashid, U., F. Anwar., B. R. Moer., and S. Ashraf. 2008b. Production of sunflower oil methyl ester by optimized alkali-catalyzed methanolysis. *Biomass and Bioenergy*. 32: 1202-1204.
- Reddy, B. M., G. K. Reddy., K. N. Rao., A. Khan., and I. Ganesh. 2007. Silica supported transition metal-based bimetallic catalysts for vapour phase selective hydrogenation of furfuraldehyde. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 265: 276-278.
- Sakthivel, A., A. K. Hijazi., M. Hanzlik., A. S. T. Chiang., and F. E. Kühn. 2005. Heterogenization of $[\text{Cu}(\text{NCCH}_3)_6][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]_2$ and its application in catalytic olefin aziridination. *Applied Catalysis: A general*. 294: 161-166.
- Sakthivel, A., J. Zhao., M. Hanzlik., A. S. T. Chiang., W. A. Herrmann., and F. E. Kühn. 2005. Heterogenization of organometallic molybdenum

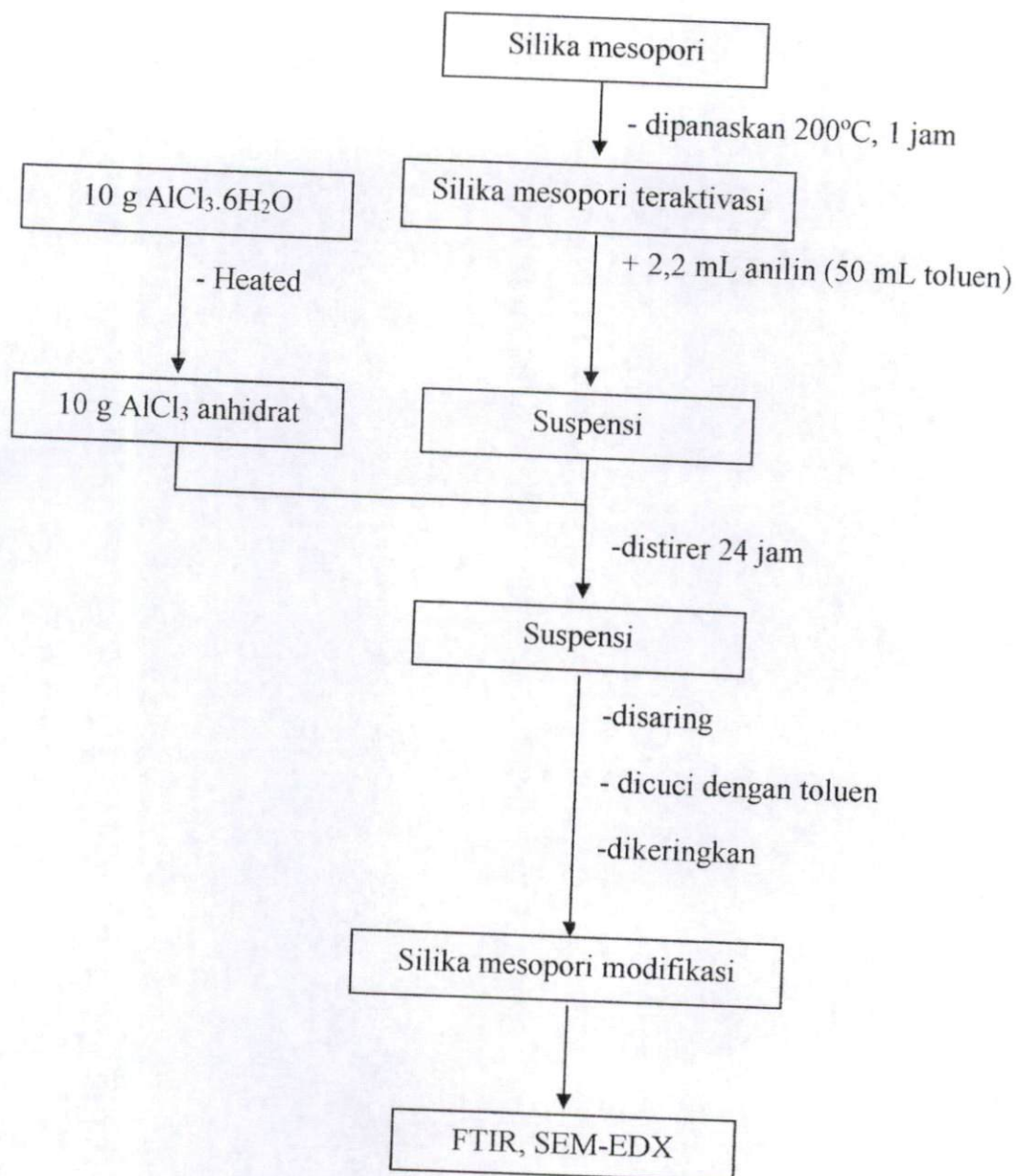
- complexes with siloxane functional groups and their catalytic application. *Adv. Synth. Catal.* 347: 473-476.
- Santen, R. A., J. A. Moulijn., and P. W. N. M. van Leeuwen (eds. B. A. Averill). 1999. *Catalysis: an integrated approach*, 2nd edition. Elsevier Science & Technology Books.
- Selvaraj, M., P. K. Sinha., K. Lee., I. Ahn., A. Pandurangan., and T. G. Lee. 2005. Synthesis and characterization of Mn-MCM-41 and Zr-Mn-MCM-41. *Microporous and Mesoporous Materials*. 78: 139-149.
- Shivankar, V. S., and N. V. Thakkar. 2005. Decomposition of hydrogen peroxide in presence of mixed ligand cobalt(II) and nickel(II) complexes as catalysts. 64: 496-497.
- Suteewong, T., H. Sai., J. Lee., M. Bradbury., T. Hyeon., S. M. Gruner., and U. Wiesner. 2010. Ordered mesoporous silica nanoparticles with and without embedded iron oxide nanoparticles: structure evolution during synthesis. *J. Mater. Chem.* 20: 7807-7814.
- Syukri, S., A. K. Hijazi., A. Sakthivel., A. I. Al-Hmaideen., and F. E. Kuhn. 2007. Heterogenization of solvent ligated copper(II) complexes on poly(4-vinylpyridine) for the catalytic cyclopropanation of olefins. *Inorganica Chimica Acta*. 360: 197-202.
- Syukri, S., C. E. Fischer., A. A. Hmaideen., Y. Li., Y. Zheng., and F. E. Kuhn. 2008. Modified MCM-41 supported acetonitrile ligated copper(II) and its catalytic activity in cyclopropanation of olefins. *Microporous and Mesoporous Materials*. 113: 171-176.
- Tamami, B., and K. P. Borujeni. 2009. Poly(vinylpyridine) supported reagents: A Review. *Iranian Polymer Journal*. 18(3): 191-192.
- Thitsartarn, W., E. Gulari., and S. Wongkasemjit. 2007. Synthesis of Fe-MCM-41 from silatrane and FeCl₃ via sol-gel process and its epoxidation activity. *Applied Organometallic Chemistry*. 22: 97-103.

- Topuz, B., and M. Çiftçioglu. 2011. Preparation and characterization of diphasic sol-gel derived unsupported mullite membranes. *Journal Sol-Gel Science Technology*. 58: 6-11.
- Vadia, N., and S. Rajput. 2011. Mesoporous material, MCM-41: a new drug carrier. *Asian Journal of Pharmaceutical and clinical research*. 4(2).
- Vadivel, P., and A. Lalitha. 2013. Modified MCM-41 materials as efficient and reusable catalysts for the synthesis of quinoxaline derivatives. *Elixir Organic Chemistry*. 55: 13013-13016.
- Wang, S., Y. Shi., and X. Ma. 2012. Microwave synthesis, characterization and transesterification activities of Ti-MCM-41. *Microporous and Mesoporous Materials*. 156: 22-28.
- Wang, W., M. Song., Z. Y. Zhang., and M Richardson. 2006. Synthesis and characterization of high nickel-containing mesoporous silica via a modified direct synthesis method. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 352: 2180-2186.
- Yang, X., D. Chen., S. Liao., H. Song., Y. Li., Z. Fu., and Y. Su. 2012. High performance Pd-Au bimetallic catalyst with mesoporous silica nanoparticles as support and its catalysis of cinnamaldehyde hydrogenation. *Journal of Catalysis*. 291: 36-43.
- Yano, K. Synthesis of mono-dispersed spherical mesoporous silica. *R&D review of Toyota CRDL*. 40(1).
- Zhang, Y., D. Wu., Y. Sun., and S. Peng. 2002. Synthesis of more stable MCM-41 under high-pressurized conditions. *Materials Letters*. 55: 17-19.
- Zhao, X. S., X. Y. Bao., W. Guo., and F. Y. Lee. 2006. Immobilizing catalysts on porous materials. *Materials Today*. 9(3): 32-37.

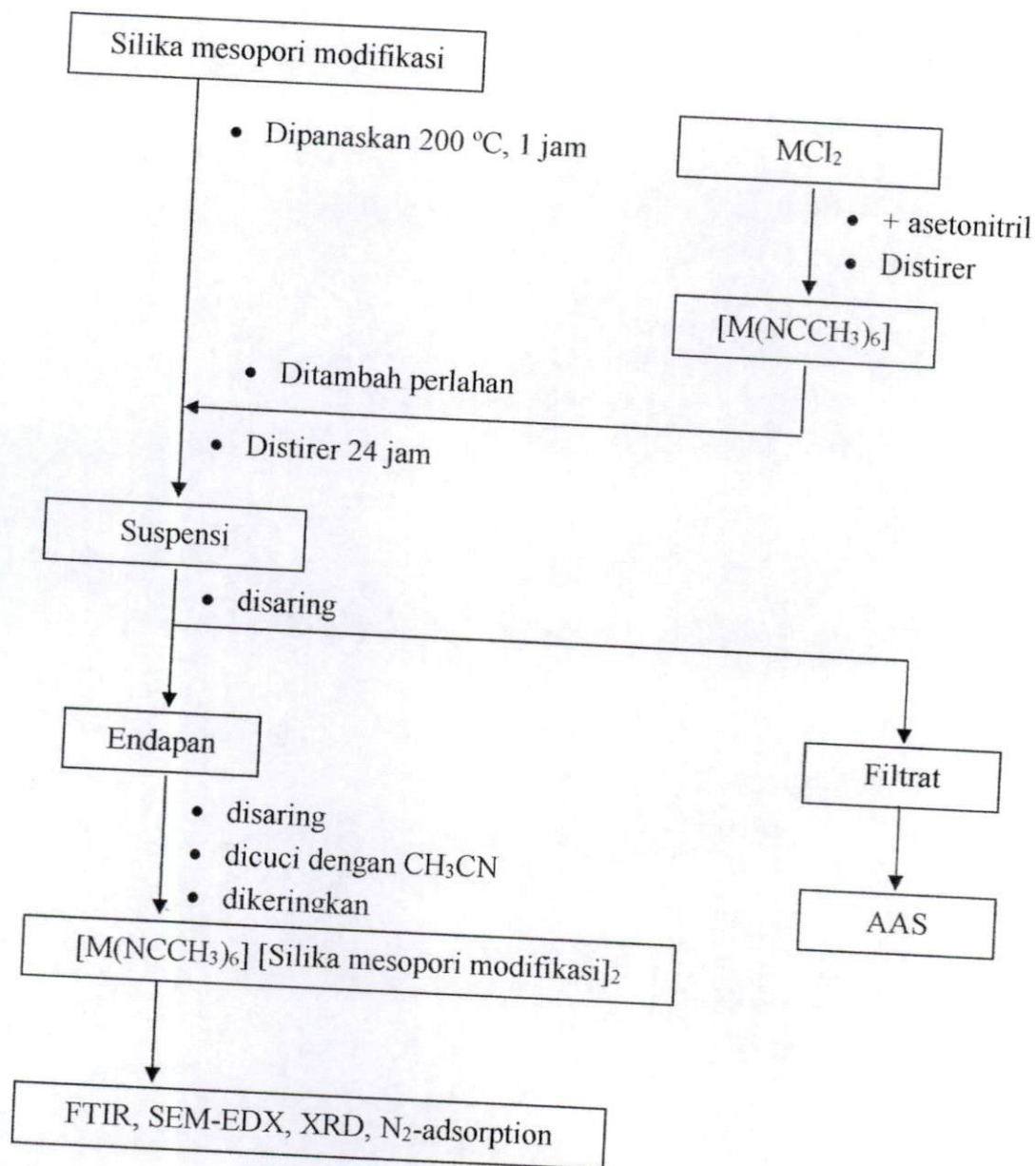
Lampiran I. Skema kerja sintesis silika mesopori



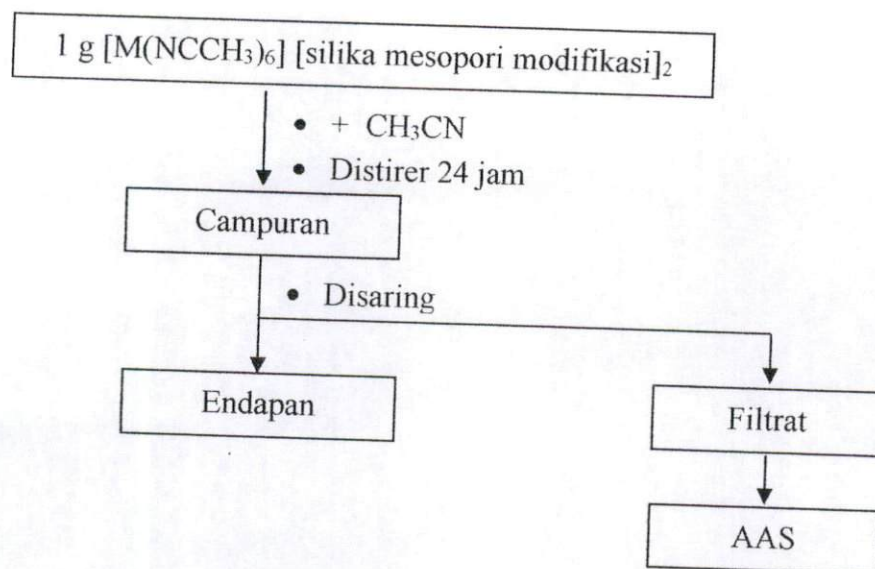
Lampiran II. Skema kerja sintesis silika mesopori modifikasi



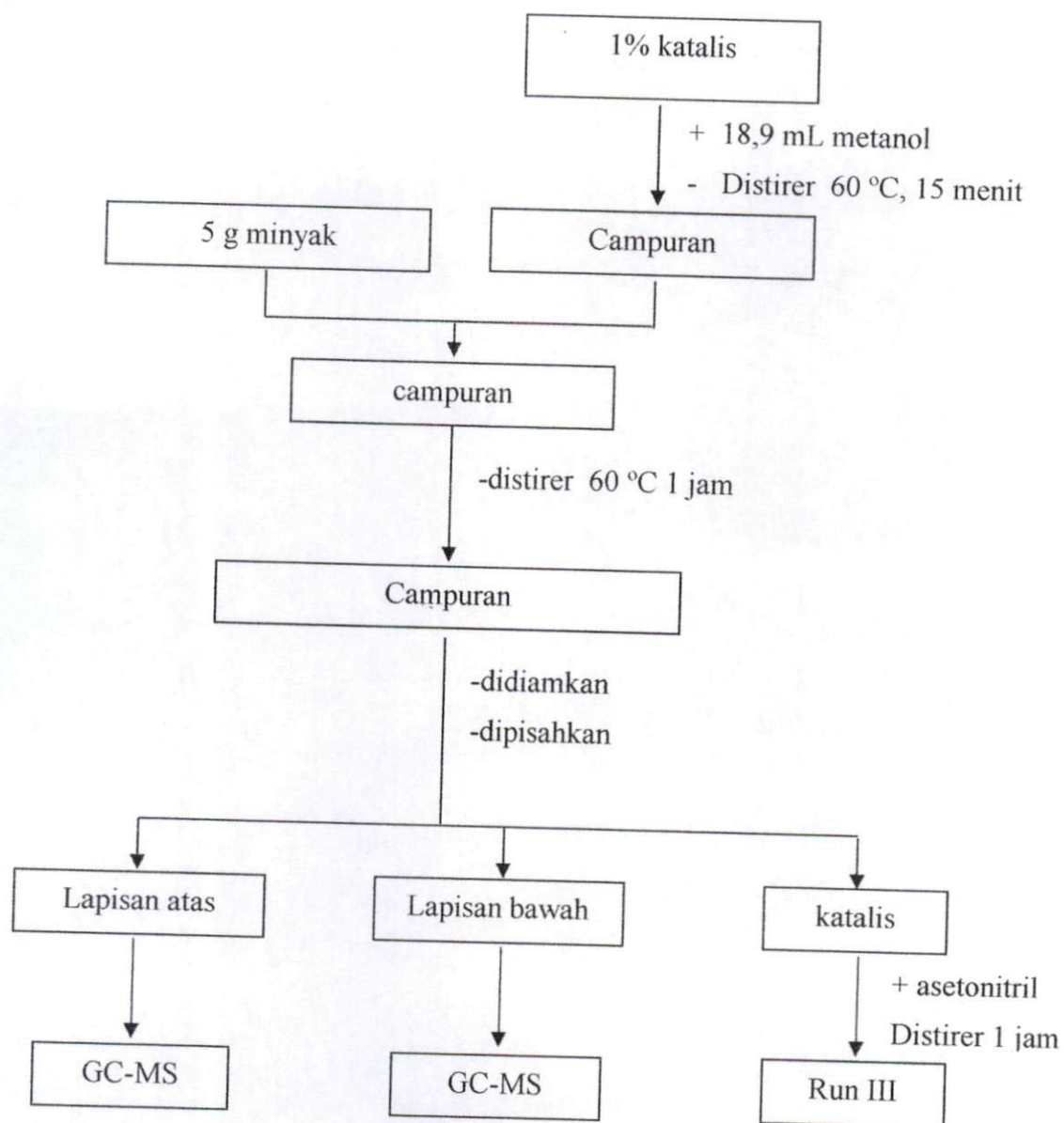
Lampiran III. Skema kerja sintesis katalis teramobilisasi
 $[M(NCCH_3)_6]$ [silika mesopori] $_2$, M = Mn, Fe, Co, Ni, dan Cu



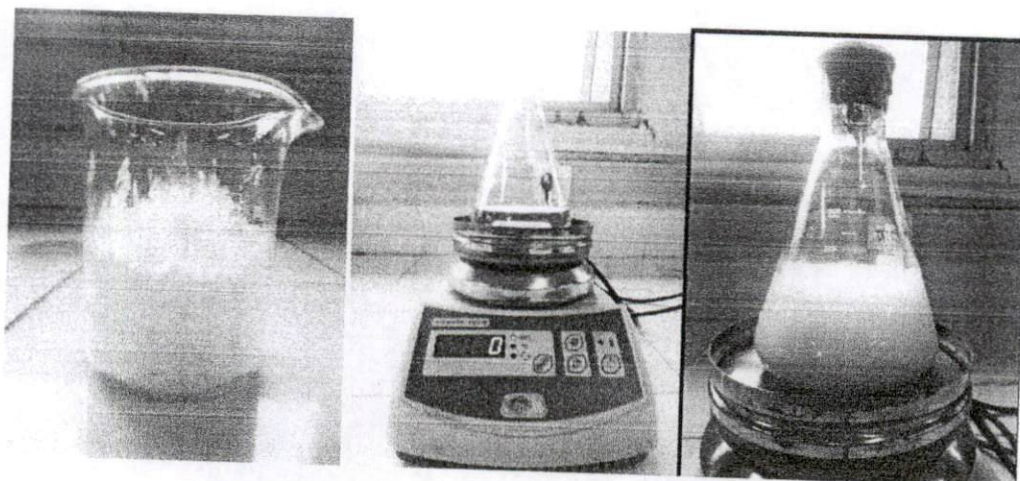
Lampiran IV. Skema kerja uji kestabilan katalis teramobilisasi



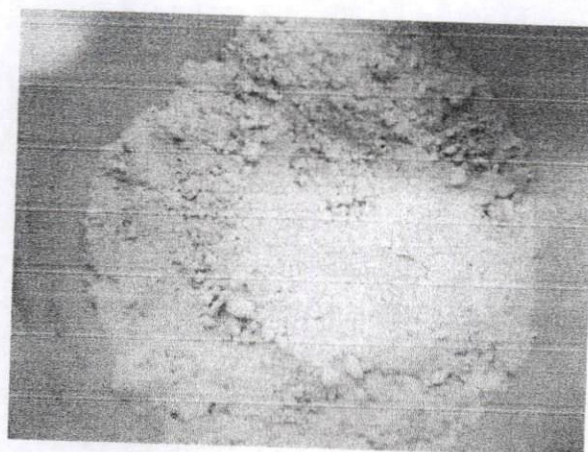
Lampiran V. Skema Kerja Uji Katalitik Katalis Teramobilisasi



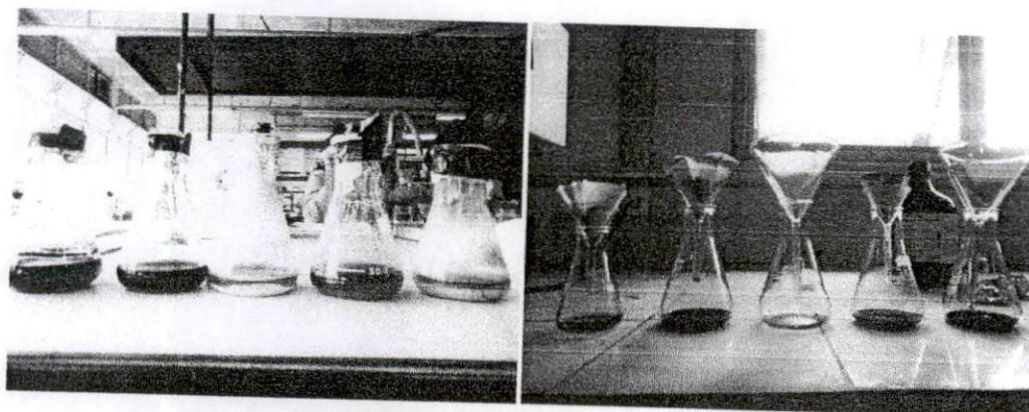
Lampiran VI. Pengamatan visual sintesis amobilat



Penambahan CTAB dan sodium silikat



Silika mesopori

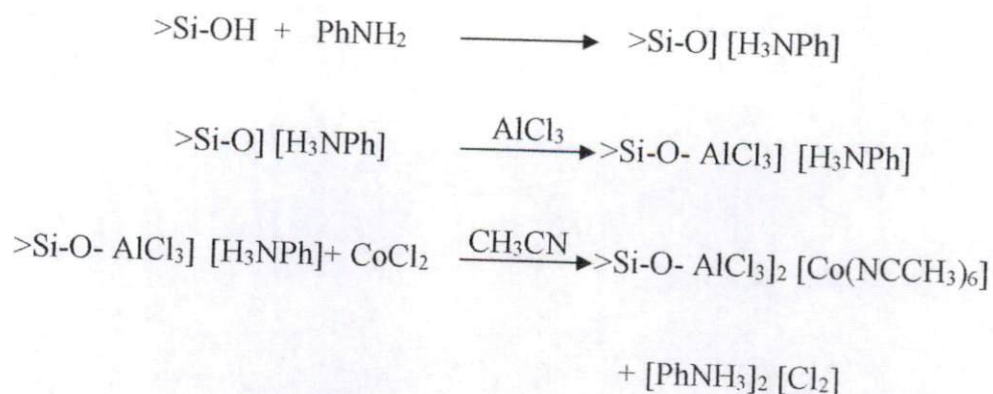


Amobilat dari kompleks Mn, Fe, Co, Ni, dan Cu

Lampiran VII. Pengaruh temperatur pemanasan terhadap nilai α_{OH} silika

Temperatur Pemanasan (°C)	Jumlah α_{OH} (nm²)
180 – 200	4,60
300	3,55
400	2,35
500	1,80
600	1,50
700	1,15
800	0,70
900	0,40
1000	0,25
1100	< 0,15

Lampiran VIII. Tahapan Reaksi Pada Proses Silika Modifikasi dan Amobilisasi



Skema di atas menjelaskan proses amobilisasi katalis homogen secara umum. Perlakuan pertama yang dilakukan adalah memfungsionalisasi silika dengan menambahkan basa Brønsted dan asam Lewis, sehingga interaksi antara silika dengan atom pusat hanya sebatas kationik-anionik saja, mengakibatkan substrat lebih mudah menyerang pusat aktif katalis.

Lampiran IX. Perhitungan Sintesis Material Silika Mesopori



CTAB

$$\text{Mol} = \frac{\text{massa}}{\text{Mr}}$$

$$\begin{aligned}\text{Massa} &= 0,27 \text{ mol} \times 364,45 \text{ g/mol} \\ &= 98,40 \text{ g}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}[\text{CTAB}] &= \frac{\text{mol}}{\text{Volume}} \\ &= \frac{49,20 \text{ g} / 364,45 \text{ g/mol}}{0,27 \text{ L}} \\ &= 0,5 \text{ M}\end{aligned}$$

SiO₂

$$1 \text{ mol SiO}_2 = 122,06 \text{ g}$$

H₂O

$$60 \text{ mol H}_2\text{O} = 1,08 \text{ L}$$

Lampiran X. Perhitungan Jumlah Silika, Anilin, Aluminium triklorida dan Logam Yang Digunakan

Jumlah silika, anilin, Aluminium triklorida dan Logam klorida yang digunakan berdasarkan perbandingan stokiometrinya adalah 1 : 1,2. Artinya, satu mol untuk silika dan 1,2 mol untuk anilin, Aluminium triklorida(AlCl_3) dan MCl_2 .

- Menentukan mol Silika

$$\text{Luas permukaan silika} = 68,46 \text{ m}^2/\text{g}$$

$$\text{Massa Silika} = 30 \text{ gram}$$

$$\alpha_{\text{OH}} = 4,60 \text{ nm}^{-2}$$

$$\begin{aligned} \text{Jadi jumlah partikel} &= \frac{4,6}{\text{nm}^2} \times \frac{68,46 \text{ m}^2}{\text{g}} \times \frac{10^{18} \text{ nm}^2}{\text{m}^2} \times 30 \text{ g} \\ &= 9,44748 \cdot 10^{21} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Mol gugus silanol} &= 9,44748 \cdot 10^{21} \text{ -OH} \times \frac{1 \text{ mol}}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ -OH}} \\ &= 0,02 \text{ mol -OH} \end{aligned}$$

- Menentukan Volume Anilin

$$\begin{aligned} \text{Mol anilin} &= 1,2 \times \text{mol -OH} \\ &= 1,2 \times 0,02 \text{ mol} \\ &= 0,024 \text{ mol anilin} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Volume Anilin} &= 0,024 \text{ mol} \times \frac{93 \text{ g}}{\text{mol}} \times \frac{1 \text{ ml}}{1,0217 \text{ g}} \\ &= 2,2 \text{ ml} \end{aligned}$$

- Menentukan Massa Aluminium triklorida(AlCl_3)

$$\begin{aligned} \text{Mol Aluminium triklorida}(\text{AlCl}_3) &= 1,2 \times \text{mol -OH} \\ &= 1,2 \times 0,02 \text{ mol} \\ &= 0,024 \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Massa Aluminium triklorida(AlCl}_3\text{)} &= 0,024 \text{ mol} \times \frac{133,34 \text{ g}}{\text{mol}} \\ &= 3,2 \text{ g}\end{aligned}$$

- Massa MnCl₂

$$\begin{aligned}\text{Mol MnCl}_2 &= 1,2 \times \text{mol -OH} \\ &= 1,2 \times 0,02 \text{ mol} \\ &= 0,024 \text{ mol}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Massa MnCl}_2 &= 0,024 \text{ mol} \times \frac{125,844 \text{ g}}{\text{mol}} \\ &= 3,02 \text{ g}\end{aligned}$$

- Massa FeCl₂

$$\begin{aligned}\text{Mol FeCl}_2 &= 1,2 \times \text{mol -OH} \\ &= 1,2 \times 0,02 \text{ mol} \\ &= 0,024 \text{ mol}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Massa FeCl}_2 &= 0,024 \text{ mol} \times \frac{126,751 \text{ g}}{\text{mol}} \\ &= 3,04 \text{ g}\end{aligned}$$

- Massa CoCl₂

$$\begin{aligned}\text{Mol CoCl}_2 &= 1,2 \times \text{mol -OH} \\ &= 1,2 \times 0,02 \text{ mol} \\ &= 0,024 \text{ mol}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Massa CoCl}_2 &= 0,024 \text{ mol} \times \frac{129,8392 \text{ g}}{\text{mol}} \\ &= 3,12 \text{ g}\end{aligned}$$

- Massa NiCl₂

$$\begin{aligned}\text{Mol NiCl}_2 &= 1,2 \times \text{mol -OH} \\ &= 1,2 \times 0,02 \text{ mol}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= 0,024 \text{ mol} \\
 \text{Massa NiCl}_2 &= 0,024 \text{ mol} \times \frac{129,5994 \text{ g}}{\text{mol}} \\
 &= 3,11 \text{ g}
 \end{aligned}$$

- Massa CuCl₂

$$\begin{aligned}
 \text{Mol CuCl}_2 &= 1,2 \times \text{mol -OH} \\
 &= 1,2 \times 0,02 \text{ mol} \\
 &= 0,024 \text{ mol}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Massa CuCl}_2 &= 0,024 \text{ mol} \times \frac{134,452 \text{ g}}{\text{mol}} \\
 &= 3,22 \text{ g}
 \end{aligned}$$

Lampiran XI. Perhitungan *Metal Loading*

1. Menentukan nilai % *metal loading* dari amobilat Mn

$$\begin{aligned} m \text{ Mn mula-mula} &= \frac{\text{Ar Mn}}{\text{Mr MnCl}_2} \times m \text{ MnCl}_2 \\ &= \frac{54,938 \text{ g/mol}}{125,844 \text{ g/mol}} \times 0,50 \text{ g} \\ &= 0,218 \text{ g} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} m \text{ Mn dalam larutan} &= [\text{}]_{\text{AAS}} \times \text{Volume larutan} \\ &= \frac{6,593 \text{ mg}}{1 \text{ L}} \times 100 \times \frac{1 \text{ g}}{10^3 \text{ mg}} \times 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ L} \\ &= 7,9116 \cdot 10^{-4} \text{ g} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} m \text{ Mn dalam amobilat} &= (m \text{ Mn mula-mula}) - (m \text{ Mn dalam larutan}) \\ &= 0,218 \text{ g} - 7,9116 \cdot 10^{-4} \text{ g} \\ &= 0,2172 \text{ g} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Maka, \% Metal loading} &= \frac{m \text{ Mn dalam amobilat}}{m \text{ amobilat}} \times 100\% \\ &= \frac{0,2172 \text{ g} \times 100\%}{1,086 \text{ g}} \\ &= 20\% \end{aligned}$$

2. Menentukan nilai % *metal loading* dari amobilat Fe

$$\begin{aligned} m \text{ Fe mula-mula} &= \frac{\text{Ar Fe}}{\text{Mr FeCl}_2} \times m \text{ FeCl}_2 \\ &= \frac{55,845 \text{ g/mol}}{126,751 \text{ g/mol}} \times 0,5067 \text{ g} \\ &= 0,2232 \text{ g} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 m \text{ Fe dalam larutan} &= []_{\text{AAS}} \times \text{Volume larutan} \\
 &= \frac{9,815 \text{ mg}}{1 \text{ L}} \times 100 \times \frac{1 \text{ g}}{10^3 \text{ mg}} \times 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ L} \\
 &= 1,2759 \times 10^{-3} \text{ g}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 m \text{ Fe dalam amobilat} &= (m \text{ Fe mula-mula}) - (m \text{ Fe dalam larutan}) \\
 &= 0,2232 \text{ g} - 1,2759 \times 10^{-3} \text{ g} \\
 &= 0,2219 \text{ g}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Maka, \% Metal loading} &= \frac{m \text{ Fe dalam amobilat}}{m \text{ amobilat}} \times 100\% \\
 &= \frac{0,2219 \text{ g} \times 100\%}{1,12 \text{ g}} \\
 &= 19,85\%
 \end{aligned}$$

3. Menentukan nilai % *metal loading* dari amobilat Co

$$\begin{aligned}
 m \text{ Co mula-mula} &= \frac{\text{Ar Co}}{\text{Mr CoCl}_2} \times m \text{ CoCl}_2 \\
 &= \frac{58,9332 \text{ g/mol}}{129,8392 \text{ g/mol}} \times 0,52 \text{ g} \\
 &= 0,2360 \text{ g}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 m \text{ Co dalam larutan} &= []_{\text{AAS}} \times \text{Volume larutan} \\
 &= \frac{7,818 \text{ mg}}{1 \text{ L}} \times 100 \times \frac{1 \text{ g}}{10^3 \text{ mg}} \times 2,6 \cdot 10^{-3} \text{ L} \\
 &= 2,0327 \times 10^{-3} \text{ g}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 m \text{ Co dalam amobilat} &= (m \text{ Co mula-mula}) - (m \text{ Co dalam larutan}) \\
 &= 0,2360 \text{ g} - 2,0327 \times 10^{-3} \text{ g} \\
 &= 0,2339 \text{ g}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Maka, \% Metal loading} &= \frac{m \text{ Co dalam amobilat}}{m \text{ amobilat}} \times 100\% \\
 &= \frac{0,2339 \text{ g}}{1,17 \text{ g}} \times 100\% \\
 &= \mathbf{20,10\%}
 \end{aligned}$$

4. Menentukan nilai % *metal loading* dari amobilat Ni

$$\begin{aligned}
 m \text{ Ni mula-mula} &= \frac{Ar \text{ Ni}}{Mr \text{ NiCl}_2} \times m \text{ NiCl}_2 \\
 &= \frac{58,6934 \text{ g/mol}}{129,5994 \text{ g/mol}} \times 0,51 \text{ g} \\
 &= 0,2309 \text{ g}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 m \text{ Ni dalam larutan} &= [J]_{\text{AAS}} \times \text{Volume larutan} \\
 &= \frac{3,947 \text{ mg}}{1 \text{ L}} \times 100 \times \frac{1 \text{ g}}{10^3 \text{ mg}} \times 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ L} \\
 &= 1,1052 \times 10^{-3} \text{ g}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 m \text{ Ni dalam amobilat} &= (m \text{ Ni mula-mula}) - (m \text{ Ni dalam larutan}) \\
 &= 0,2309 \text{ g} - 1,1052 \times 10^{-3} \text{ g} \\
 &= 0,2298 \text{ g}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Maka, \% Metal loading} &= \frac{m \text{ Ni dalam amobilat}}{m \text{ amobilat}} \times 100\% \\
 &= \frac{0,2298 \text{ g}}{1,13 \text{ g}} \times 100\% \\
 &= \mathbf{20,33\%}
 \end{aligned}$$

5. Menentukan nilai % *metal loading* dari amobilat Cu

$$\begin{aligned}
 m \text{ Cu mula-mula} &= \frac{Ar \text{ Cu}}{Mr \text{ CuCl}_2} \times m \text{ CuCl}_2 \\
 &= \frac{63,546 \text{ g/mol}}{134,452 \text{ g/mol}} \times 0,54 \text{ g} \\
 &= 0,2552 \text{ g}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 m \text{ Cu dalam larutan} &= []_{\text{AAS}} \times \text{Volume larutan} \\
 &= \frac{5,395 \text{ mg}}{1 \text{ L}} \times 100 \times \frac{1 \text{ g}}{10^3 \text{ mg}} \times 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ L} \\
 &= 7,5530 \times 10^{-4} \text{ g}
 \end{aligned}$$

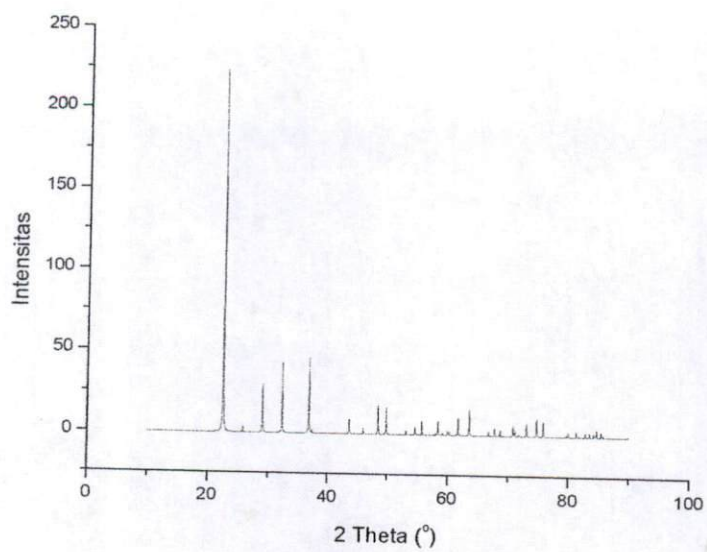
$$\begin{aligned}
 m \text{ Cu dalam amobilat} &= (m \text{ Cu mula-mula}) - (m \text{ Cu dalam larutan}) \\
 &= 0,2552 \text{ g} - 7,5530 \times 10^{-4} \text{ g} \\
 &= 0,2544 \text{ g}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Maka, \% Metal loading} &= \frac{m \text{ Cu dalam amobilat}}{m \text{ amobilat}} \times 100\% \\
 &= \frac{0,2544 \text{ g}}{1,19 \text{ g}} \times 100\% \\
 &= 21,32\%
 \end{aligned}$$

Lampiran XII. Perhitungan Jumlah Katalis, Metanol, Minyak Untuk Reaksi Transesterifikasi

Senyawa	Massa Katalis (g)		Massa Minyak (g)		Volume Metanol (mL)		Kondisi Percobaan
	Run I	Run II	Run I	Run II	Run I	Run II	
Amobilat Mn	0,25	0,138	5	2,77	19	9	Konsentrasi katalis 1%
Amobilat Fe	0,25	0,179	5	3,56	19	12	Suhu 60 °C
Amobilat Co	0,25	0,170	5	3,42	19	12	Kecepatan pengadukan 300 rpm
Amobilat Ni	0,24	0,105	5	2,35	19	7	Lama Pengadukan 3 jam
Amobilat Cu	0,23	0,115	5	2,45	19	8	

Lampiran XIII. Pola XRD Standar Silika Mesopori ICDS #75303



Lampiran XIV. Kromatogram dari Produk Katalitik untuk Semua Amobilat

