

Konversi Gliserol Menjadi Etanol dengan Mengintegrasikan Ultrasonik dan Katalis Ni/ZSM-5

Conversion of Glycerol to Ethanol by Integrating Ultrasonic and Ni/ZSM-5 Catalyst

Devi Indrasari Mustopa Putri^{a,b*}, Sumari^b, Handoko Darmokoesoemo^a, Ganden Supriyanto^a, Nur Arief Nugroho^c

^aDepartemen Kimia, Fakultas Sains dan Teknologi, Universitas Airlangga, Mulyorejo, Surabaya, 60115, Indonesia

^bDepartemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Malang, Jl. Semarang 5, Malang, 65145, Indonesia

^cJurusan Teknik Geologi, Fakultas Teknologi Mineral, Universitas Pembangunan Nasional "Veteran", Yogyakarta, 55283, Indonesia

Artikel histori :

Diterima 31 Oktober 2022
Diterima dalam revisi 23 Januari 2023
Diterima 26 Januari 2023
Online 1 Maret 2023

ABSTRAK: Meningkatnya produksi biodiesel yang digunakan sebagai bahan bakar alternatif menyebabkan meningkatnya produk samping yang berupa gliserol. Hasil samping gliserol ini dapat dimanfaatkan dengan cara mengkonversi menjadi senyawa lain seperti etanol. Produksi etanol dari gliserol memerlukan suatu katalis yang dapat memecah ukuran molekul gliserol, salah satunya adalah zeolit. Salah satu jenis zeolit yang baik digunakan adalah ZSM-5, karena zeolit jenis ini memiliki derajat termal, stabilitas asam, dan selektivitas yang tinggi. Sifat katalitik dari ZSM-5 dapat ditingkatkan dengan cara impregnasi logam dari golongan transisi, pada penelitian ini menggunakan logam Ni (nikel). Hasil yang diperoleh katalis Ni/ZSM-5 memiliki nilai keasaman total sebesar 0,920 mmol/g dan memiliki luas permukaan spesifik sebesar 138,754 m²/g. Produk etanol tertinggi dihasilkan pada waktu sonikasi 4 jam yaitu sebesar 20,362%.

Kata Kunci: Ni/ZSM-5; etanol; katalis; gliserol; ultrasonik

ABSTRACT: The increased production of biodiesel which is used as an alternative fuel has led to an increase in the by-product in the form of glycerol. This glycerol byproduct can be utilized by converting it into other compounds such as ethanol. The production of ethanol from glycerol requires a catalyst that can break down the molecular size of glycerol, one of which is zeolite. One type of zeolite that is good to use is ZSM-5, because this type of zeolite has a high degree of thermal stability, acid stability and selectivity. The catalytic properties of ZSM-5 can be improved by impregnating metals from the transition group, in this study using Ni (nickel). The results obtained that the catalyst Ni/ZSM-5 has a total acidity value of 0.920 mmol/g and has a specific surface area of 138.754 m²/g. The highest ethanol product was produced at 4 hours of sonication, which was 20.362%.

Keywords: Ni/ZSM-5; ethanol; catalyst; glycerol; ultrasonic

1. Pendahuluan

Salah suatu sumber daya alam yang ketersediannya di alam semakin menipis adalah bahan bakar fosil, dimana material ini memiliki sifat *non-renewable*. Ketersediaan bahan bakar fosil di alam semakin menipis, sehingga diperlukan suatu energi alternatif untuk menggantikan bahan bakar fosil seperti biodiesel. Biodiesel adalah suatu energi alternatif yang bersifat tidak beracun, *biodegradable*, ramah lingkungan, dan bebas belerang (Adipah, 2018). Pertumbuhan industri biodiesel yang semakin pesat akan meningkatkan jumlah gliserol sebagai produk samping. Gliserol dihasilkan dari hasil transesterifikasi minyak nabati dalam biodiesel (Monteiro *et al.*, 2018). Gliserol dapat

dikonversi menjadi berbagai macam produk material baru yang mempunyai nilai tambah maupun berupa bahan bakar alternatif (Qadaryah *et al.*, 2009).

Produk material baru dari konversi gliserol dapat berupa metanol, alil alkohol, etanol, asetaldehid, karbon monoksida, propionaldehid, acrolein, formaldehid, hidrogen, dan karbon dioksida (Bühler *et al.*, 2002). Beberapa penelitian telah dilakukan dalam mengkonversi gliserol menjadi senyawa lain. Qadaryah *et al* (2009) melakukan degradasi gliserol dengan gelombang mikro secara batch. Produk yang dihasilkan adalah etanol dengan persen *yield* tertinggi sebesar 6,764% yang diperoleh pada waktu 15 menit dan power 600 Watt. Ulfah. M. dan Sofianti.

* Corresponding Author:

Email: mustopaputri.d@gmail.com

R., (2010) menghasilkan produk berupa akrolein dari hasil konversi gliserol dengan metode pirolisis variasi laju alir gas nitrogen pada suhu 350-500 °C dalam reaktor alir bentuk pipa. Yuniati *et al* (2010) menggunakan media air subkritis dan superkritis untuk mendegradasi gliserol, menghasilkan % *yield* etanol tertinggi 2,74% pada suhu 400 °C dengan waktu reaksi 40 menit. Baril *et al* (2014) melakukan konversi gliserol dengan teknologi sonokimia dan katalis γ -alumina. Produk yang dihasilkan adalah akrolein, metanol, dan alil alkohol dengan persen *yield* tertinggi berturut-turut sebesar 18,878%, 6,297%, dan 5,503%. Sholikhah (2018) melakukan konversi gliserol dengan bantuan gelombang ultrasonik selama 2 jam. Produk yang dihasilkan adalah etanol dengan persen *yield* tertinggi sebesar 13,5758% menggunakan katalis Ag/ZAA. Lantara *et al* (2019) melakukan degradasi gliserol menggunakan gelombang ultrasonik. Produk yang diperoleh yaitu akrolein dengan kondisi optimum suhu 60 °C dengan waktu sonikasi 40 menit sebesar 11,45% menggunakan katalis H₂SO₄.

Penggunaan metode sonokimia sebagai metode alternatif telah dilakukan oleh beberapa peneliti sebelumnya. Metode ini mudah dilakukan pada suhu ruang dan tekanan atmosfer sehingga aman, praktis, dan ekonomis (Fuadi, 2012). Sonokimia merupakan istilah yang digunakan untuk menggambarkan efek gelombang ultrasonik pada suatu reaksi kimia. Gelombang ultrasonik sering digunakan untuk pemecahan molekul yang berukuran besar menjadi molekul yang memiliki ukuran lebih kecil. Gelombang ultrasonik dari proses sonokimia dapat mempercepat laju reaksi dan meningkatkan produk konversi (Putri *et al.*, 2012). Metode sonokimia juga dipengaruhi suhu dan waktu, dimana apabila suhu dan waktu yang digunakan tidak efisien maka hasil dari proses pemecahan molekul yang dilakukan akan menjadi tidak optimum. Konversi gliserol menjadi etanol dapat dilakukan dengan menggunakan suatu katalis yang dapat memecah ukuran molekul gliserol, katalis yang dapat digunakan salah satunya adalah zeolit.

Zeolit merupakan kristal aluminosilikat terhidrasi dari kation alkali dan alkali tanah. Zeolit memiliki bentuk kerangka tiga dimensi, memiliki pori berukuran molekul, dan bersifat asam (Atikah, 2017). Zeolit digunakan sebagai katalis yang sangat efektif dalam beberapa reaksi karena memiliki struktur berpori. Pada umumnya Zeolit digunakan sebagai katalis untuk proses pemecahan suatu molekul. Reaksi katalis yang dilakukan oleh material padatan banyak melibatkan pori-pori katalis sebagai tempat berlangsungnya reaksi (Purnamasari & Prasetyoko, 2011). Salah satu jenis zeolit yang baik digunakan sebagai katalis adalah ZSM-5.

Zeolit ZSM-5 (*Zeolite Socony Mobile-5*) baik digunakan sebagai katalis, karena zeolit jenis ini memiliki stabilitas asam, selektivitas, dan derajat termal yang tinggi (Narayanan *et al.*, 2014). Kation Na⁺ digunakan dalam sintesis ZSM-5 sebagai ion penyeimbang kerangka yang bermuatan negatif, kation Na⁺ dapat ditukar dengan kation lain yang dapat memasuki pori-pori zeolit dalam modifikasinya (Petushkov *et al.*, 2011). ZSM-5 dapat digunakan sebagai katalis untuk mengkonversi gliserol menjadi material baru yang mempunyai nilai tambah misalnya etanol. Kemampuan ZSM-5 sebagai katalis dapat

ditingkatkan dengan penambahan logam yang berasal dari golongan transisi (Ding *et al.*, 2020).

Logam-logam yang digunakan dalam metode impregnasi adalah logam-logam yang berasal dari golongan transisi (Thue *et al.*, 2017). Kemampuan logam transisi dalam mengkatalisis reaksi berhubungan dengan terdapatnya orbital d yang belum sepenuhnya terisi oleh elektron, sehingga dapat menyediakan situs asam Lewis yang mampu mengadsorpsi reaktan pada permukaan katalis (Handoko *et al.*, 2009). Pada penelitian ini digunakan logam Ni (nikel) untuk diimpregnasi ke dalam zeolit ZSM-5. Logam nikel yang diimpregnasikan ke dalam pori-pori zeolit akan meningkatkan jumlah situs asam dari zeolit (Rahayu *et al.*, 2013). Logam nikel dan molibdenum biasa digunakan sebagai logam yang diimbangkan karena memiliki sifat katalitik sebagai inti aktif katalis (Kordouli *et al.*, 2018). Oleh karena itu, penelitian ini bertujuan untuk mengimpregnasikan logam Ni (nikel) dan Mo (molibdenum) ke dalam zeolit ZSM-5 sebagai katalis untuk konversi gliserol menjadi etanol.

2. Metode Penelitian

2.1 Bahan

Bahan yang digunakan pada penelitian ini di antaranya adalah: ZSM-5 Sintetik, amonium klorida (NH₄Cl), metilen biru, amoniak (NH₃), garam Ni(NO₃)₂.6H₂O, gliserol, dan akuades. Semua bahan kimia yang digunakan dalam kategori p.a dan diproduksi oleh Merck, kecuali gliserol (teknis) dan ZSM-5 Sintetik (*Sigma-Aldrich*).

2.2 Aktivasi Zeolit ZSM-5 Sintetik dengan Larutan NH₄Cl 1M

ZSM-5 sintetik ditambahkan dengan larutan NH₄Cl 1M. Campuran selanjutnya diaduk menggunakan *shaker* dengan kecepatan 150 rpm selama 1 jam. Campuran lalu didiamkan selama 12 jam. Endapan yang terbentuk disaring dan dinetralkan menggunakan akuades. Selanjutnya dikeringkan dalam oven pada suhu 120 °C selama 6 jam. Hasil yang diperoleh berupa HZSM-5.

2.3 Impregnasi HZSM-5 dengan Logam Ni

HZSM-5 sebanyak 20 gram ditambahkan dengan 100 mL larutan Ni(NO₃)₂ dari padatan Ni(NO₃)₂.6H₂O. Campuran selanjutnya diaduk dan dipanaskan menggunakan *water bath shaker* selama 24 jam pada suhu 65 °C. Endapan yang terbentuk disaring dan dinetralkan menggunakan akuades. Kemudian dikeringkan di dalam oven pada suhu 120 °C selama 6 jam. Hasil yang diperoleh berupa katalis Ni/ZSM-5. Katalis Ni/ZSM-5 selanjutnya dilakukan karakterisasi menggunakan XRD, XRF, analisis luas permukaan, dan analisis tingkat keasaman.

2.4 Konversi Gliserol dengan Bantuan Gelombang Ultrasonik

Gliserol dan air dengan perbandingan 1:4 dimasukkan ke dalam Erlenmeyer bertutup 100 mL. Lalu ditambahkan dengan katalis Ni/ZSM-5 sebanyak 1,575 gram dalam

Erlenmeyer yang berisi 5 mL gliserol dan 20 mL air. Campuran kemudian digetarkan dengan bak alat ultrasonik dengan variasi waktu sonikasi 2, 4, dan 6 jam pada suhu 60 °C dan frekuensi 42 kHz. Kemudian disaring menggunakan kertas saring *Whatman* 40. Filtrat yang diperoleh diuji menggunakan GC.

2.5 Karakterisasi Katalis

2.4.1 XRF

XRF (*X-Ray Fluorescence*) merupakan suatu uji untuk menganalisis unsur yang terkandung dalam sampel baik secara kualitatif maupun kuantitatif. Analisis secara kuantitatif akan memberikan informasi dari jumlah unsur yang terkandung dalam sampel, hal ini dapat ditunjukkan oleh ketinggian pada puncak spektrum. Sedangkan analisis secara kualitatif akan memberikan informasi jenis unsur-unsur yang terkandung dalam sampel, hal ini ditunjukkan oleh terdapatnya spektrum unsur pada energi sinar-X karakteristiknya. Karakterisasi sampel menggunakan alat XRF (PANanalytical, Minipal 4).

2.4.2 XRD

Difraksi sinar-X (XRD) merupakan suatu metode yang bertujuan untuk mengetahui struktur kristal, derajat kristalin, dan perubahan fase. Sinar yang digunakan untuk analisis adalah Cu K α ($\lambda = 1,54060$) dengan rentang 2θ 10-90°. Sampel yang dianalisis adalah katalis Ni/ZSM-5. Analisis XRD dilakukan dengan cara sampel kering sebanyak 1 gram dicetak pada plat aluminium dengan bantuan perekat pada difraktometer lalu diradiasi menggunakan sinar-X. Hasil radiasi kemudian dideteksi oleh detektor berupa spektrum difraksi sinar-X yang selanjutnya direpresentasikan menjadi grafik difraktogram. Karakterisasi sampel menggunakan alat XRD (PANanalytical, X'Pert PRO).

2.4.3 Metode Analisis Tingkat Keasaman

Katalis sebanyak 0,3 gram dimasukkan ke dalam desikator yang telah dijenuhkan dengan uap amoniak. Selanjutnya ditutup desikator dan dibiarkan sampel katalis kontak selama 24 jam dengan uap amoniak. Setelah itu desikator dibuka. Sampel katalis ditimbang hingga berat konstan.

2.4.4 Analisa Luas Permukaan dengan Metode Isoterm Langmuir

Dilakukan penentuan panjang gelombang maksimum (λ_{max}) dengan mengukur larutan standar metilen biru 10 ppm pada panjang gelombang 500-700 nm. Selanjutnya dilakukan pembuatankurva kalibrasi larutan standar menggunakan larutan metilen biru 1, 2, 3, dan 4 ppm. Langkah terakhir dilakukan penentuan luas permukaan katalis dengan cara menimbang katalis sebanyak 0,01 gram dimasukkan ke dalam larutan metilen biru 20 ppm. Lalu diaduk menggunakan *shaker* pada kecepatan 150 rpm selama 30 menit. Selanjutnya disaring dan filtratnya diuji menggunakan Spectronic-20 Genesys Spectrophotometer pada panjang gelombang maksimum larutan metilen biru.

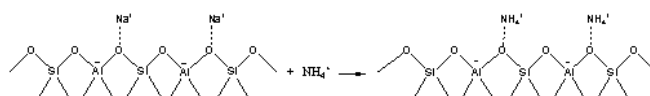
3. Hasil dan Pembahasan

ZSM-5 memiliki stabilitas asam, selektivitas yang tinggi, dan derajat termal. (Narayanan *et al.*, 2014). Sifat-sifat ini membuat zeolit ZSM-5 banyak digunakan sebagai katalis (Cejka *et al.*, 2007). Sifat fisik zeolit ZSM-5 sintetik berwarna putih, berbentuk serbuk dan tidak berbau.

Puncak ZSM-5 dapat diamati pada nilai 2θ antara 22-25° yang merupakan puncak spesifik dari ZSM-5 *standart* (Nurjannah *et al.*, 2010). Analisis menggunakan XRD bertujuan untuk mengetahui nilai data 2-theta dan *d-spacing* pada sampel, sehingga dapat dibandingkan kemiripan kristalnya dengan data standar yang didapatkan dari *Joint Commite for Power Diffraction Standart* (JCPDS) No. 43-0321.

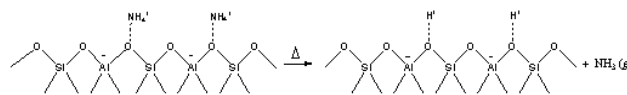
3.1 Aktivasi Zeolit ZSM-5 Sintetik

ZSM-5 sintetik diaktivasi dengan cara perendaman menggunakan larutan NH₄Cl 1M. Aktivasi menggunakan larutan NH₄Cl 1M ini bertujuan untuk menghilangkan kation logam pengotor dengan cara pertukaran kation. Pertukaran kation terjadi antara kation logam pengotor yang terdapat dalam zeolit ZSM-5 sintetik dengan kation NH₄⁺ (Sholikah, 2018). Konsentrasi larutan NH₄Cl berbanding lurus dengan jumlah kation Na⁺ yang tergantikan selama aktivasi dalam proses pertukaran ion (Banon & Suharto, 2008). Berikut ini mekanisme terjadinya pertukaran kation pada proses aktivasi zeolit (Banon & Suharto, 2008).



Gambar 1. Mekanisme Proses Aktivasi Zeolit ZSM-5

Setelah terjadi pertukaran dengan ion NH₄⁺, maka akan terbentuk H/Zeolit. Kation NH₄⁺ akan mengalami penguraian menjadi gas NH₃ pada saat proses pemanasan di oven dengan suhu tinggi. Pertukaran kation juga terjadi berdasarkan ukuran jari-jari ion, di mana jari-jari ion NH₄⁺ (136 pm) lebih besar daripada jari-jari ion Na⁺ (116 pm), sehingga ion NH₄⁺ lebih mudah menggantikan ion Na⁺ pada zeolit. Zeolit ZSM-5 sintetik yang telah diaktivasi ini disebut HZSM-5 Berikut ini mekanisme yang terjadi:

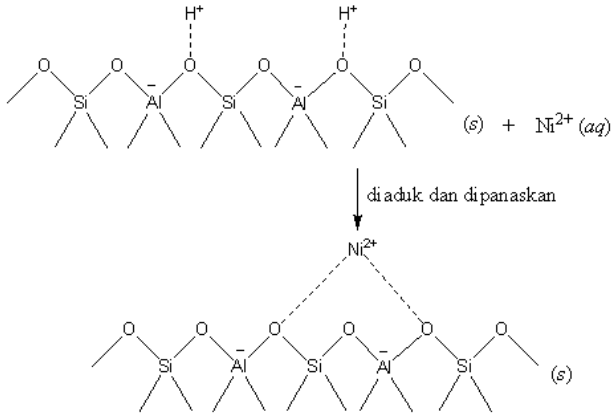


Gambar 2. Mekanisme Pembentukan H/ZSM-5

3.2 Impregnasi HZSM-5 dengan Logam Ni

Impregnasi dilakukan dengan cara memasukkan logam dari golongan transisi sebagai logam yang diimbangkan ke dalam zeolit melalui perendaman, metode ini dilakukan dengan tujuan agar H-zeolit dapat ditingkatkan kinerjanya sebagai katalis. Pada penelitian ini digunakan logam Ni (nikel). Adanya logam pada zeolit dapat menjadikan katalis tersebut bersifat bifungsional, sehingga akan meningkatkan selektivitasnya sebagai katalis (Sriatun, 2005). Pertukaran kation pada proses impregnasi dapat

terjadi berdasarkan ukuran jari-jari ion, di mana jari-jari ion Ni^{2+} (83 pm) lebih besar daripada jari-jari ion H^+ (-24 pm), sehingga ion Ni^{2+} lebih mudah menggantikan ion H^+ pada zeolit melalui proses impregnasi. Berikut merupakan mekanisme impregnasi yang terjadi.



Gambar 3. Mekanisme Pembentukan Katalis Ni/ZSM-5

3.3 Karakterisasi Katalis

3.3.1 Analisis XRF

Analisis XRF dilakukan untuk mengetahui jenis unsur atau senyawa penyusun pada suatu sampel beserta dengan persentase komposisinya. XRF dapat menganalisis suatu sampel baik secara kualitatif maupun kuantitatif. Namun pada penelitian ini analisis XRF hanya digunakan untuk mendeteksi adanya logam yang diimpregnasikan, karena XRF hanya dapat mendeteksi unsur-unsur pada periode 3 ke atas. Hasil analisis XRF menunjukkan bahwa logam Ni yang diimpregnasikan ke dalam ZSM-5 telah berhasil dilakukan. Hal ini dapat dilihat melalui terdeteksinya logam Ni pada hasil analisis XRF katalis Ni/ZSM-5 yang ditampilkan pada Tabel 1. Suhu optimal yang digunakan untuk kalsinasi adalah suhu 500 °C (Xu *et al.*, 1995).

Tabel 1. Hasil Analisis XRF-oksida pada Katalis

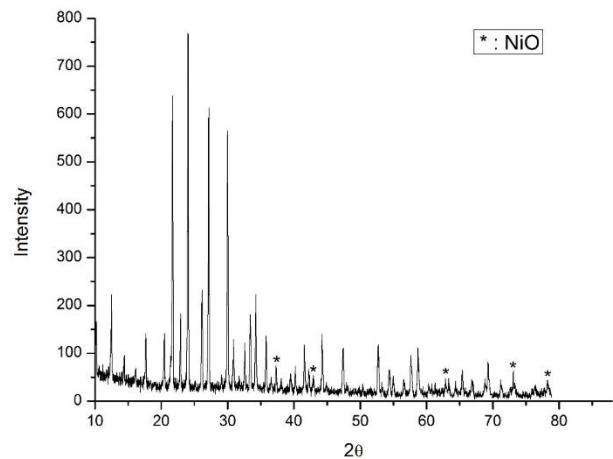
Komponen	Kadar (%) Ni/ZSM-5
Al_2O_3	29
SiO_2	41,1
P_2O_5	0,61
CaO	0,29
Cr_2O_3	0,046
Fe_2O_3	0,14
NiO	27,76
Y_2O_3	1,2

3.3.2 Analisis XRD

Analisis menggunakan XRD dilakukan untuk mengetahui fase kristalin dari katalis Ni/ZSM-5 hasil impregnasi. Analisis menggunakan XRD bertujuan untuk mengetahui nilai 2θ pada katalis sampel, sehingga dapat dibandingkan kemiripan kristalnya dengan data standar yang didapatkan dari *Joint Commite for Power Diffraction Standart* (JCPDS). Hasil analisis menggunakan XRD yaitu berupa difraktogram

yang terdiri dari beberapa puncak yang menunjukkan bidang kristal.

Berdasarkan hasil analisis XRD katalis HZSM-5 memiliki bentuk kristalin yang ditunjukkan dengan terdapatnya puncak-puncak tajam dan intensitas yang tinggi. Berdasarkan hasil analisis XRD katalis Ni/ZSM-5 memiliki bentuk kristalin yang ditunjukkan dengan terdapatnya puncak-puncak tajam dan intensitas yang tinggi. Keberhasilan impregnasi logam Ni ke dalam ZSM-5 dapat dilihat melalui kemiripan nilai 2θ antara NiO standar pada JCPDS No. 73-1519 dengan katalis Ni/ZSM-5 yang ditampilkan pada Gambar 2.



Gambar 4. Pola Difraktogram Katalis Ni/ZSM-5

3.3.3 Analisis Tingkat Keasaman

Tingkat keasaman pada katalis dapat dianalisis dari kemampuannya dalam mengadsorpsi basa amoniak. Adsorpsi ini dapat terjadi karena terdapatnya orbital kosong pada subkulit d yang dimiliki oleh logam Ni, sehingga dapat mengadsorpsi basa amoniak dengan menerima pasangan elektron bebas dari basa amoniak. Banyaknya gas amoniak yang teradsorb dihitung menggunakan selisih berat katalis sebelum dan sesudah menyerap gas amoniak (Ratno *et al.*, 2018). Analisis tingkat keasaman dilakukan untuk mengetahui pengaruh logam Ni yang diimpregnasikan ke dalam ZSM-5 terhadap situs asam Bronsted dan Lewis. Tingkat keasaman yang dianalisis merupakan keasaman total dari jumlah asam Bronsted dan Lewis.

Tabel 2. Data Analisis Tingkat Keasaman Katalis

Katalis	a (g)	b (g)	(b-a) (g)	Keasaman Total (mmol/g)
Ni/ZSM-5	0,3022	0,3070	0,0048	0,920

Keterangan: a adalah massa sampel katalis sebelum menyerap gas amoniak, dan b adalah massa sampel setelah menyerap gas amoniak

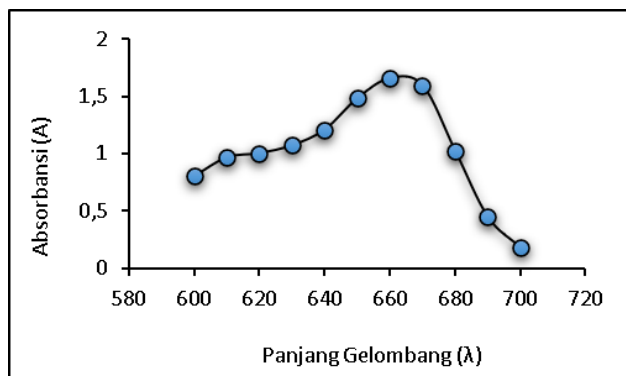
Pada pengujian tingkat keasaman umumnya menggunakan basa amoniak dan piridin, namun pada penelitian ini digunakan basa amoniak karena pada amoniak memiliki ukuran molekul yang lebih kecil sehingga lebih

mudah masuk ke dalam pori-pori katalis. Data analisis tingkat keasaman pada katalis dapat dilihat pada Tabel 2.

Pada hasil analisis tingkat keasaman dapat diketahui bahwa impregnasi pada HZSM-5 dapat meningkatkan nilai keasaman total katalis tersebut. Hal ini terjadi karena adanya situs asam lewis yang terbentuk akibat proses impregnasi logam Ni. Dari konfigurasi elektron logam Ni memiliki 2 elektron tidak berpasangan pada orbital d, sehingga logam Ni lebih reaktif atau lebih mampu menerima pasangan elektron bebas dari amoniak (Trisunaryanti *et al.*, 2010). Semakin besar nilai tingkat keasaman total pada katalis maka akan meningkatkan jumlah situs aktif katalis, sehingga pada permukaan katalis lebih efektif dalam mendegradasi suatu molekul (Kasim *et al.*, 2011).

3.3.4 Analisis Luas Permukaan Katalis

Luas permukaan katalis dapat dianalisis melalui kemampuannya untuk mengadsorpsi larutan metilen biru. Adsorpsi ini merupakan adsorpsi isoterm Langmuir, adsorpsi jenis ini hanya terbentuk lapisan *monolayer* pada saat adsorpsi maksimum adsorbat pada permukaan adsorben (Hanum *et al.*, 2017). Pada analisis luas permukaan katalis terlebih dahulu dilakukan penentuan panjang gelombang maksimum. Hal ini dilakukan dengan cara membuat kurva hubungan antara panjang gelombang (nm) VS nilai absorbansi larutan. Pada penelitian menggunakan larutan metilen biru 10 ppm pada panjang gelombang 600-700 nm untuk pengukuran panjang gelombang maksimum. Kurva hubungan antara panjang gelombang larutan metilen biru (nm) VS nilai absorbansi ditunjukkan pada Gambar 3.

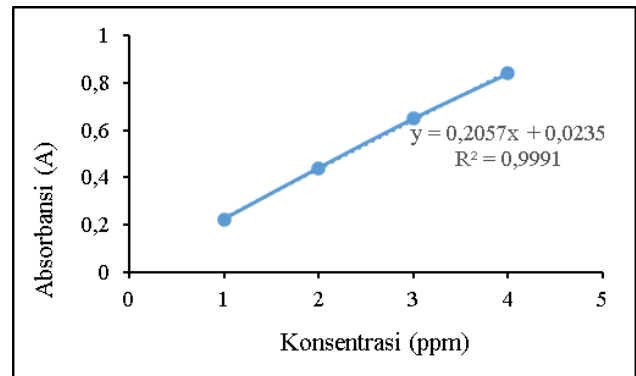


Gambar 5. Kurva Hubungan Antara Absorbansi dengan Panjang Gelombang Metilen Biru

Dari hasil pengukuran diketahui bahwa panjang gelombang maksimum untuk larutan metilen biru adalah 660 nm. Dimana panjang gelombang tersebut merupakan daerah sinar tampak (visible) dengan warna komplementer larutan metilen biru adalah warna biru.

Selanjutnya, dilakukan pengukuran absorbansi larutan standar metilen biru dengan variasi konsentrasi larutan yaitu 1, 2, 3, dan 4 ppm pada panjang gelombang 660 nm untuk mendapatkan kurva larutan standar metilen biru. Hasil kurva larutan standar metilen biru yang ditunjukkan pada Gambar 4. Hubungan antara konsentrasi larutan metilen biru dengan nilai absorbansinya digambarkan dalam

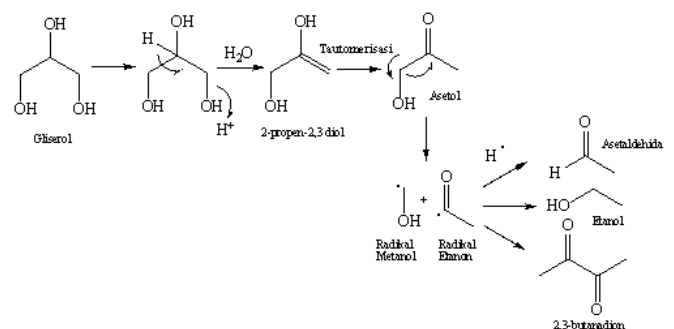
persamaan regresi linier $y = 0,2057x + 0,0235$, dimana x merupakan nilai absorbansi dan y menyatakan konsentrasi dari larutan metilen biru. Kurva larutan standar yang diperoleh menghasilkan nilai regresi mendekati 1 yaitu 0,9991, sehingga hasil yang diperoleh pada penelitian ini bagus. Setelah penentuan kurva larutan standar, dilakukan penentuan luas permukaan pada katalis Ni/ZSM-5. Hasil yang diperoleh yaitu katalis Ni/ZSM-5 memiliki luas permukaan spesifik sebesar 138,754 m²/g.



Gambar 6. Kurva Larutan Standar Metilen Biru

3.4 Konversi Gliserol Menjadi Etanol

Konversi gliserol terjadi karena pemutusan ikatan molekul gliserol dan dekomposisi pelarut. Dekomposisi pelarut akan membentuk suatu radikal (Xia & Wang, 2002). Pemutusan ikatan molekul gliserol tersebut terjadi akibat adanya suatu katalis dan dibantu dengan gelombang ultrasonik. Katalis yang digunakan untuk konversi gliserol ini sebanyak 5% dari massa total reaktan. Proses konversi gliserol akan menghasilkan senyawa lain, salah satunya adalah etanol. Pembentukan etanol terjadi melalui mekanisme radikal bebas pada suhu tinggi. Radikal ini terbentuk langsung atau tidak langsung saat isomerisasi dari radikal primer oleh dekomposisi radikal (Bühler *et al.*, 2002).



Gambar 7. Mekanisme Reaksi Konversi Gliserol Menjadi Etanol (Haider *et al.*, 2015)

Salah satu metode yang dapat digunakan untuk proses konversi gliserol adalah metode teknologi sonokimia (Baril, dkk., 2014). Metode ini dipilih karena aman, praktis, ekonomis, serta dapat dilakukan pada suhu ruang dan

tekanan atmosfer (Fuadi, 2012). Oleh karena itu, pada penelitian ini penggunaan katalis dengan bantuan gelombang ultrasonik berpotensi dalam pemecahan molekul gliserol. Mekanisme reaksi konversi gliserol menjadi etanol menurut Haider *et al.*, (2015) dapat dilihat pada Gambar 5.

ZSM-5 yang telah diimpregnasi dengan logam Ni memiliki sifat asam Brønsted dan lewis yang berperan dalam proses degradasi gliserol membentuk senyawa lain. Reaksi awal dari proses konversi gliserol adalah adsorpsi molekul gliserol oleh asam lewis yang dimiliki pada katalis. Hal ini dapat terjadi karena logam Ni yang diimpregnasikan ke dalam ZSM-5 memiliki elektron yang tidak berpasangan pada orbital subkulit d, sehingga terjadi proses transfer elektron tidak berpasangan. Sifat asam Brønsted dari katalis akan memutuskan salah satu ikatan OH pada gliserol sehingga melepaskan H₂O dan membentuk senyawa 2-propen-2,3 diol. Senyawa 2-propen-2,3 diol kemudian mengalami tautomerisasi membentuk senyawa aseton. Setelah mengalami tautomerisasi akibat pengaruh gelombang ultrasonik maka membentuk radikal metanol dan radikal etanon. Radikal metanon kemudian dapat bereaksi kembali dengan radikal H yang diperoleh dari pemecahan molekul air akibat gelombang ultrasonik. Senyawa yang dihasilkan dari reaksi radikal tersebut yaitu asetaldehida, etanol, dan 2,3-butanadion.

Proses konversi gliserol ini dilakukan dengan variasi waktu sonikasi 2, 4, dan 6 jam pada frekuensi 42 kHz dan suhu 60 °C. Katalis yang digunakan pada proses konversi ini adalah katalis Ni/ZSM-5. Filtrat yang diperoleh dari proses konversi gliserol kemudian dianalisis menggunakan instrumen GC. Hasil dari analisis GC ditunjukkan pada dan Tabel 3.

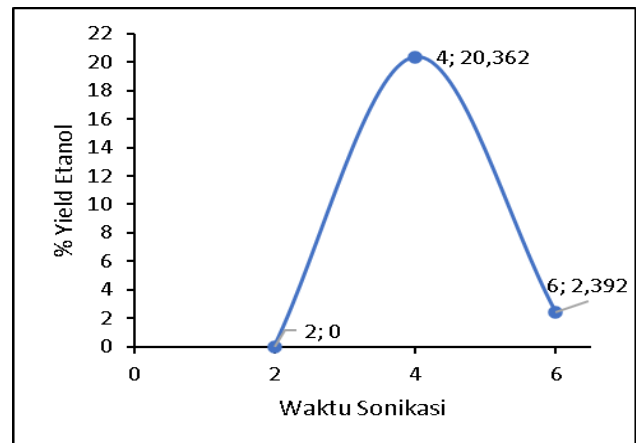
Tabel 3. Hasil Analisis GC pada Konversi Gliserol

Katalis	Waktu (Jam)	Yield Etanol (%)
Ni/ZSM-5	2	0,00
	4	20,36
	6	2,39

Dari hasil yang diperoleh dapat diketahui bahwa proses konversi gliserol menghasilkan produk etanol paling tinggi terjadi pada variasi waktu sonikasi 4 jam. Keadaan tersebut merupakan keadaan optimal dihasilkannya produk etanol. Berdasarkan Tabel 3 dan Gambar 6 terjadi penurunan % yield etanol yang dihasilkan pada variasi waktu sonikasi 6 jam. Penurunan produk etanol yang dihasilkan diduga terjadi karena senyawa mengalami pemutusan ikatan sehingga terkonversi lebih lanjut menjadi produk lain yang lebih kecil akibat pengaruh penggunaan suhu tinggi serta waktu sonikasi yang lebih lama (Yuniati *et al.*, 2010).

Beberapa penelitian tentang konversi gliserol telah dilakukan. Salah satunya yaitu Qadaryah *et al* (2009) melakukan konversi gliserol dengan gelombang mikro secara batch pada variasi waktu dan power microwave oven. Produk yang dihasilkan adalah etanol dengan persen yield tertinggi sebesar 6,764% yang diperoleh pada daya 600 Watt selama 15 menit.

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan Qadaryah *et al* (2009) dapat diketahui bahwa proses konversi gliserol dilakukan dengan metode yang kurang ekonomis karena menggunakan energi dan suhu yang tinggi, tetapi masih menghasilkan % yield etanol yang rendah. Sedangkan pada penelitian ini, proses konversi gliserol menjadi etanol menggunakan metode sonokimia menghasilkan produk dengan % yield yang lebih tinggi. Metode sonokimia merupakan teknologi alternatif yang mudah dilakukan pada suhu ruang dan tekanan atmosfer sehingga aman, praktis, dan ekonomis (Fuadi, 2012).



Gambar 8. Grafik Hubungan % Yield Etanol vs Variasi Waktu Sonikasi

4. Kesimpulan

Katalis Ni/ZSM-5 memiliki fase kristalin; katalis Ni/ZSM-5 memiliki nilai keasaman total sebesar 0,920 mmol/g dan memiliki luas permukaan spesifik sebesar 138,754 m²/g. Katalis Ni/ZSM-5 menghasilkan persentase produk etanol sebesar 20,362%. Penggunaan katalis Ni/ZSM-5 pada proses konversi gliserol dengan bantuan gelombang ultrasonik dapat menghasilkan etanol. Waktu sonikasi berpengaruh terhadap persentase produk etanol yang dihasilkan dari proses konversi gliserol dengan bantuan gelombang ultrasonik. Waktu sonikasi optimum pada proses konversi gliserol menjadi etanol dengan bantuan gelombang ultrasonik adalah 4 jam pada suhu 60 °C. Perlu dilakukan penelitian dan kajian lebih lanjut terkait konversi gliserol menghasilkan produk material baru yang mempunyai nilai tambah dengan bantuan ultrasonik, seperti penggunaan katalis lainnya, ataupun variasi kondisi optimum dari penggunaan ultrasonik.

Daftar Pustaka

- Adipah, S. (2018). Introduction of Biodiesel as a Sustainable Resource. *Journal of Environmental Science and Public Health*, 3(01), 99-103.
- Atikah, W. S. (2017). Karakterisasi Zeolit Alam Gunung Kidul Teraktivasi Sebagai Media Adsorben Pewarna Tekstil. *Arena Tekstil*, 32(1), 17-24.
- Banon, C., & Suharto, T. E. (2008). Adsorpsi Amoniak Oleh Adsorben Zeolit Alam Yang Diaktivasi Dengan Larutan Amonium Nitrat. *Universitas Stuttgart*, 4(2), 354-360.

- Baril, R.R., Khosiin, K., & Sumarno. (2014). Degradasi Gliserol dengan Teknologi Sonokimia. *Jurnal Teknik Pomits*, 2(1), 2337-3539.
- Bühler, W., Dinjus, E., Ederer, H. J., Kruse, A., & Mas, C. (2002). Ionic reactions and pyrolysis of glycerol as competing reaction pathways in near- and supercritical water. *Journal of Supercritical Fluids*, 22(1), 37–53.
- Cejka, J., Bekkum, H. V., Corma, A., & Schuth, F. 2007. *Introduction of Science and Practice- 3rd Revised Edition*, 168, 39-103.
- Ding, Y.-L., Wang, H.-Q., Xiang, M., Yu, P., Li, R., & Ke, Q.-P. (2020). The Effect of Ni-ZSM-5 Catalysts on Catalytic Pyrolysis and Hydro-Pyrolysis of Biomass. *Frontiers in Chemistry*, 8, 790.
- Fuadi, A. (2012). Ultrasonik Sebagai Alat Bantu Ekstraksi Oleoresin Jahe. *Jurnal Teknologi*, 12(1), 14–21.
- Haider, M. H., Dummer, N. F., Knight, D. W., Jenkins, R. L., Howard, M., Mouljijn, J., Taylor, S. H., & Hutchings, G. J. (2015). Efficient green methanol synthesis from glycerol. *Nature Chemistry*, 7(12), 1028–1032.
- Handoko, D. S. P., Triyono, Narsito, & Wahyuingsih, T. D. (2009). Pengaruh temperatur terhadap kinerja katalis ni/zeolit pada reaksi hidrogenasi katalitik 1-OKTADEKENA. *Reaktor*, 12(4), 218–225.
- Hanum, F., Gulton, R. J., & Simanjuntak, M. (2017). Adsorpsi zat warna metilen biru dengan karbon aktif dari kulit durian menggunakan koh dan naoh sebagai aktivator. *Jurnal Teknik Kimia USU*, 6(1), 49–55.
- Kasim, R., Setyaningsih, D., & Haerudin, D. H. (2011). Esterifikasi Crude Palm Oil (Cpo) Menggunakan Katalis Zeolit Alam Teraktifasi Asam Pada Proses Pembuatan Biodiesel Melalui Metode Dua Tahap (Esterifikasi-Transesterifikasi). *Agrointek: Jurnal Teknologi Industri Pertanian*, 5(1), 59–66.
- Kordouli, E., Pawelec, B., Kordulis, C., Lycourghiotis, A., & Fierro, J. L. G. (2018). Hydrodeoxygenation of phenol on bifunctional Ni-based catalysts: Effects of Mo promotion and support. *Applied Catalysis B: Environmental*, 238, 147–160.
- Lantara, D., Kalla, R., & Asnawi, I. (2019). Produksi Akrolein Dengan Proses Degradasi Menggunakan Gelombang Suara. *Journal of Chemical Process Engineering*, 4, 97–102.
- Monteiro, M. R., Kugelmeier, C. L., Pinheiro, R. S., Batalha, M. O., & da Silva César, A. (2018). Glycerol from biodiesel production: Technological paths for sustainability. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 88, 109–122.
- Narayanan, S., Judith Vijaya, J., Sivasanker, S., Yang, S., & John Kennedy, L. (2014). Hierarchical ZSM-5 catalyst synthesized by a Triton X-100 assisted hydrothermal method. *Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis*, 35(11), 1892–1899.
- Nurjannah, Roesyadi, A., & Prajitno, D. H. (2010). Konversi Katalitik Minyak Sawit Untuk Menghasilkan Biofuel Menggunakan Silika Alumina Dan H₂sm-5 Sintesis. 13(1), 37–43.
- Petushkov, A., Yoon, S., & Larsen, S. C. (2011). Synthesis of hierarchical nanocrystalline ZSM-5 with controlled particle size and mesoporosity. *Microporous and Mesoporous Materials*, 137(1–3), 92–100.
- Purnamasari, I., & Prasetyoko, D. (2011). Sintesis & Karakterisasi ZSM-5 Mesopori serta Uji Aktivitas Katalitik pada Reaksi Esterifikasi Asam Lemak Stearin Kelapa Sawit. July, 37.
- Putri, S. K., Supranto, & Sudiyo, R. (2012). Studi Proses Pembuatan Biodiesel dari Minyak Kelapa (Coconut Oil) dengan Bantuan Gelombang Ultrasonik. *Jurnal Rekayasa Proses*, 6(1), 20–25.
- Qadariyah, L., Novita, D., & Cempaka, D. S. (2009). Konversi gliserol dengan gelombang mikro secara batch. *Jurnal Teknik Kimia* 4(1), 281–286.
- Rahayu, F. L., Nuryanto, R., & Suyati, L. (2013). Pengaruh Diameter Kanal Pelet Katalis Zeolit Aktif dan Ni-Zeolit terhadap Pirolisis Limbah Batang Pohon Sagu (*Metroxylon* sp.). *Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi*. 16(1), 33–37.
- Ratno, B., Donatus, S., & Novita, A. (2018). Aktivitas dan selektivitas katalis ni/h₅nza terhadaphidrorengkah metil oleat menjadi senyawa hidrokarbon fraksi pendek. *Jurnal Kimia Riset*, 3(1), 58–70.
- Sholikah, L.P. 2018. *Modifikasi dan Karakterisasi Ag/Zeolit Alam Aktif sebagai Katalis dalam Konversi Gliserol Menjadi Etanol Berbantuan Ultrasonik*. Skripsi tidak diterbitkan. Malang: Universitas Negeri Malang.
- Sriatun, S. (2005). Impregnasi Nikel Klorida pada Zeolit-Y untuk Katalis Hidrorengkah Minyak Bumi. *Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi*, 8(3), 81–88.
- Thue, P. S., Lima, E. C., Sieliechi, J. M., Saucier, C., Dias, S. L. P., Vagheti, J. C. P., Rodembusch, F. S., & Pavan, F. A. (2017). Effects of first-row transition metals and impregnation ratios on the physicochemical properties of microwave-assisted activated carbons from wood biomass. *Journal of Colloid and Interface Science*, 486, 163–175.
- Trisunaryanti, W., Triyono, T., & A, D. F. (2010). Preparation of ni-mo/mordenite catalysts under the variation of mo/ni ratio and their characterizations for stearic acid conversion. *Indonesian Journal of Chemistry*, 3(2), 80–90.
- Ulfah. M. dan Sofianti. R. (2010). Proses Konversi Gliserol menjadi Acrolein dengan Katalis H-Zeolit. *Jurnal Teknik Kimia*, 2(4), 1.
- Xia, H., & Wang, Q. (2002). Ultrasonic Irradiation: A Novel Approach To Prepare Conductive Polyaniline/Nanocrystalline Titanium Oxide Composites. *Chemistry of Materials - CHEM MATER*, 14.
- Xu, Y., Shu, Y., Liu, S., Huang, J., & Guo, X., *Catal. Lett.* 1995, 25, 233-243.
- Yuniati, Y., Sumarno, & Mahfud. (2010). Pemanfaatan gliserol sebagai hasil samping biodiesel menjadi produk kimia lain dalam media air subkritis hingga superkritis. *Seminar Rekayasa Kimia Dan Proses 2010 Issn : 1411-4216*, 1–6.