

Pembuatan dan Karakterisasi Katalis CaO/Zeolit Alam

*I Made Wisnu Adhi Putra

Fakultas Ilmu Kesehatan, Sains dan Teknologi, Universitas Dhyana Pura, Badung,
Bali, Indonesia.

*Email: wisnuadhiputra@undhirabali.ac.id

ABSTRAK

CaO telah banyak digunakan sebagai katalis heterogen dalam reaksi transesterifikasi. Dalam penelitian ini, katalis CaO/zeolit alam telah berhasil disintesis menggunakan metode impregnasi basah. Campuran zeolit alam dan CaO diaduk di dalam refluks selama 90 °C selama 3 jam. Variasi rasio massa CaO/zeolit alam yaitu 5%, 10%, dan 15% yang selanjutnya diberi label CaO/NZ5%, CaO/NZ10%, and CaO/NZ15%, secara berturut-turut. Analisis menggunakan FTIR menunjukkan bahwa gugus-gugus fungsi zeolit alam tidak mengalami perubahan ketika pengembanan CaO dilakukan. Hasil ini didukung oleh hasil pengukuran menggunakan XRD yang menunjukkan kemunculan puncak-puncak difraksi dari mineral-mineral zeolit alam. Luas permukaan katalis yang diukur menggunakan N_2 sorption analyzer menunjukkan bahwa semakin banyak jumlah CaO yang diembankan pada zeolit alam, semakin kecil luas permukaan katalis dari 15,201 m^2/g sampai 12,928 m^2/g . Hasil tersebut mengindikasikan bahwa CaO menyusutkan ukuran pori zeolit, sehingga luas permukaan zeolit menurun. Analisis menggunakan metode titrasi asam basa menunjukkan bahwa kebasahan katalis meningkat seiring dengan meningkatnya jumlah CaO yang diembankan pada zeolit alam.

Kata kunci : Katalis, CaO, zeolit alam, impregnasi basah.

ABSTRACT

CaO has been well known as a great heterogenous catalyst in the transesterification reaction to produce biodiesel. In the present study, synthesis of CaO/natural zeolite catalyst has been succesfully conducted using wet impregnation method. Impregnation was done by stirring the mixture of natural zeolite and CaO in reflux apparatus at 90 °C for 3 hours. The amount of CaO impregnated into natural zeolite were 5%wt, 10%wt, and 15%wt. These catalysts were then labeled as CaO/NZ5%, CaO/NZ10%, and CaO/NZ15%, respectively. Analysis using FTIR showed no change in functional groups when CaO was impregnated into the pores of the zeolite. This result was supported by the result of the XRD pattern which shows the appearance of natural zeolite diffraction peaks. Surface area measurement using N_2 sorption analyzer showed the greater the amount of CaO impregnated into zeolite, the smaller the surface area of the catalyst from 15.201 m^2/g to 12.928 m^2/g . This result indicates that the CaO shrinked the pore size of zeolite, thus, the surface area of natural zeolite decreased. Acid-base titration result showed that the basicity of catalyst increased as the amount of CaO impregnated into natural zeolite increased.

Keywords: Catalyst, CaO, natural zeolite, wet impregnation.

PENDAHULUAN

Dalam beberapa tahun terakhir, CaO telah banyak mencuri perhatian para peneliti karena memiliki potensi yang sangat baik sebagai katalis dari beberapa reaksi kimia terutama reaksi transesterifikasi dalam rangka produksi biodiesel. Katalis CaO yang digunakan biasanya dalam bentuk katalis basa heterogen. Adapun keunggulan CaO sebagai katalis heterogen dibandingkan dengan katalis basa homogen antara lain: CaO yang memiliki sifat kebasahan tinggi, biaya murah, tidak menyebabkan karat, solubilitas rendah dan lebih mudah menangani. Selain itu katalis CaO juga mudah dipisahkan dari produk dan tidak bersifat racun (Wan Isahak *et al.*, 2010 dalam Ibrahim *et al.*, 2013).

Penelitian tentang penggunaan katalis CaO dalam reaksi transesterifikasi telah banyak dilakukan. Salah satunya adalah penelitian yang dilakukan oleh Reddy *et al.* (2006) yang melakukan reaksi transesterifikasi minyak kacang kedelai dan lemak unggas menjadi biodiesel menggunakan katalis CaO. Hasil yang diperoleh adalah hanya 2% minyak kacang kedelai yang bisa diubah menjadi biodiesel, sedangkan untuk lemak unggas, tidak terjadi konversi lemak unggas menjadi biodiesel. Penelitian lain yang terkait dengan reaksi transesterifikasi dilakukan oleh Putri *et al.* (2012). Biodiesel dihasilkan dari minyak biji Kapok Randu melalui reaksi transesterifikasi menggunakan katalis CaO. Presentase hasil biodiesel tertinggi yang didapatkan adalah sebesar 88,57%.

Meskipun CaO memiliki potensi yang sangat baik sebagai katalis transesterifikasi, akan tetapi persentase biodiesel hasil yang didapatkan masih belum terlalu tinggi. Hal ini disebabkan karena padatan CaO yang digunakan masih berukuran besar (mikron), sehingga luas permukaan katalis sebagai media atau tempat terjadinya reaksi transesterifikasi relatif kecil. Beberapa peneliti telah melakukan penelitian dalam rangka memperbesar luas permukaan katalis CaO. Adapun teknik yang digunakan adalah teknologi nano, yaitu merubah CaO berukuran mikron menjadi CaO berukuran nanometer. Teknologi nano telah terbukti dapat meningkatkan luas permukaan katalis CaO sehingga presentase biodiesel hasil meningkat dengan drastis. Ini telah dibuktikan oleh

Reddy *et al.* (2006) yang mendapatkan kenaikan persentase biodiesel hasil sebanyak 92% (dari 2% menjadi 99%) ketika katalis CaO dirubah menjadi nano-CaO.

Nano-CaO dapat dibuat dengan menggunakan beberapa metode sintesis diantaranya adalah kopresipitasi (Sadeghi and Hussein, 2013), sol-gel (Patel *et al.*, 2009 dan Safei-Ghomei *et al.*, 2013), hidrotermal (Imtiaz *et al.*, 2013), dan sintesis *sonication-assisted* (Tang *et al.*, 2013). Meskipun metode-metode sintesis tersebut dapat menghasilkan nano-CaO, tapi masih terdapat beberapa kelemahan yaitu biaya yang cukup mahal, reagen awal (prekursor) yang digunakan cukup banyak, proses relatif sulit, dan sulit untuk menumbuhkan kristal tunggal. Metode lain yang bisa digunakan untuk membuat nano-CaO adalah dengan cara pengembanan CaO ke dalam material berpori.

Beberapa peneliti telah melaporkan sintesis katalis CaO yang diembankan pada material berpori seperti silika berpori, lempung (*clay*), dan zeolit. Albuquerque *et al.* (2008) sukses mengembankan CaO pada padatan silika berpori (SBA-15, MCM-41 dan *fumed silica*) dengan jumlah CaO yang diembankan bervariasi dari 4% sampai 20% berat. Metode yang digunakan adalah impregnasi basah. Selanjutnya katalis digunakan untuk reaksi transesterifikasi etil butirir dengan metanol. Presentase hasil biodiesel tertinggi yaitu 95% dihasilkan oleh katalis dengan jumlah 14% berat teremban pada SBA-15. Sintesis katalis CaO pada material berpori juga telah dilakukan oleh Martínez *et al.* (2011) dengan cara impregnasi campuran nanopartikel CaO/etanol pada zeolit NaX dalam *ultrasonic bath*. Jumlah CaO yang digunakan bervariasi dari 5 – 25% berat per berat zeolit. Katalis tersebut digunakan untuk reaksi transesterifikasi minyak bunga matahari dan etanol. Hasil penelitian menunjukkan persentase hasil biodiesel tertinggi yaitu 93,5% dihasilkan pada reaksi transesterifikasi terkatalis 16% berat CaO/zeolit NaX.

Sintesis katalis CaO yang diembankan pada bahan berpori sangat menguntungkan dari segi biaya dan proses yang relatif mudah sehingga sangat perlu untuk dikembangkan lebih lanjut. Pada penelitian ini akan dilakukan sintesis katalis

CaO teremban pada zeolit alam menggunakan metode impregnasi. Pemilihan zeolit alam didasarkan pada kelimpahannya yang sangat besar di alam sehingga bahan ini sangat murah dan mudah mendapatkannya. Zeolit alam merupakan kelompok mineral aluminosilikat yang terjadi secara alami selama ribuan tahun pada daerah-daerah yang dilalui gunung api. Bahan ini memiliki sifat-sifat kapasitas pertukaran kation dan luas permukaan yang tinggi sehingga sangat cocok digunakan sebagai bahan pengemban (*host material*) katalis CaO. Sementara itu, CaO yang digunakan sebagai katalis basa heterogen berasal dari cangkang telur ayam yang selama ini menjadi limbah rumah tangga, restoran, ataupun industri di bidang kuliner. Katalis nano-CaO/zeolit alam hasil sintesis selanjutnya dikarakterisasi menggunakan FTIR, XRD, dan N_2 Sorption Analyzer. Sifat kebasaaan katalis diuji menggunakan metode titrasi asam-basa.

METODE

Aktivasi zeolit alam dengan NH_4Cl

Prosedur aktivasi zeolit alam mengikuti prosedur yang diungkapkan oleh Wiratini (2012). Zeolit alam dicuci dengan aquades sambil diaduk kemudian dikeringkan dalam oven pada temperatur 120 °C selama 2 jam. Zeolit hasil pencucian direfluks dengan NH_4Cl 1M pada suhu 90 °C selama 8 jam. Setelah selesai, zeolit disaring dan dicuci dengan aquades hingga pH = 6, dikeringkan dalam oven pada suhu 130 °C. Setelah dingin, padatan tersebut dihaluskan dan diletakkan dalam cawan porselin dan dikalsinasi selama 3 jam, pada suhu 500 °C dalam *Muffle Furnace*. Zeolit alam teraktivasi kemudian dianalisa menggunakan FTIR, XRD, dan N_2 Sorption Analyzer.

Sintesis katalis CaO/zeolit alam

Sebanyak 50 g zeolit alam teraktivasi dan 100 mL larutan CaO 5% wt direfluks pada suhu 90 °C selama 3 jam. Kemudian campuran diuapkan sambil diaduk sehingga diperoleh bentuk padatannya. Selanjutnya campuran dikeringkan pada suhu 130 °C selama 1-3 jam dan dihaluskan. Proses kalsinasi dilakukan dengan gas nitrogen, pada suhu 500 °C, selama 3 jam. Katalis hasil sintesis kemudian diberi nama katalis

CaO/NZ5%. Prosedur yang sama juga dilakukan untuk jenis katalis yang lain yaitu: CaO/NZ10% dan CaO/NZ15%. Katalis selanjutnya dikarakterisasi dengan FTIR, XRD dan BET.

Karakterisasi katalis CaO/zeolit alam

Penentuan gugus fungsional sampel katalis dilakukan dengan menggunakan spektrofotometer inframerah Shimadzu FTIR 8201 dengan cara mencampurkan 2 mg sampel dengan 200 mg KBr yang selanjutnya dibuat menjadi pellet. Pengukuran dilakukan pada rentang bilangan gelombang 4000 cm^{-1} sampai 400 cm^{-1} . Analisa jenis mineral menggunakan difraksi sinar-X dilakukan pada sudut $2\theta = 3-70^\circ$ menggunakan difraktometer sinar-X Shimadzu XRD 6000 yang memiliki lampu Cu $K\alpha = 1,54 \text{ \AA}$, dioperasikan pada 40 kV dengan arus 30 mA. Penentuan luas permukaan, porositas, dan distribusi ukuran pori katalis dilakukan dengan menggunakan N_2 Sorption analyzer.

Penentuan kebasaaan katalis CaO/zeolit alam

Kebasaan katalis diukur menggunakan metode titrasi asam-basa. Sebanyak 1 gram katalis CaO/NZ5% ditempatkan dalam labu leher tiga dan ditambahkan dengan 100 ml larutan HCl 0,1 M. Campuran diaduk selama 24 jam pada suhu kamar. Selanjutnya, campuran disaring dan filtrat dititrasi menggunakan larutan NaOH 0,05 M.

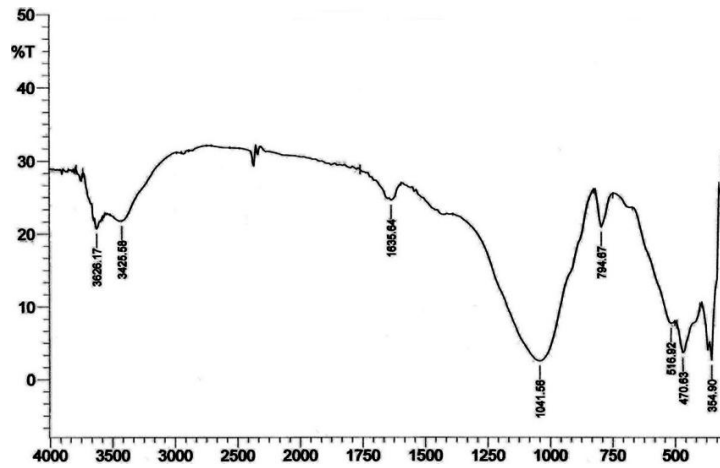
HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakterisasi zeolit alam

Gambar 1 menunjukkan karakteristik puncak-puncak absorpsi dari zeolit alam. Puncak tertinggi pada bilangan gelombang 1041,56 cm^{-1} menunjukkan vibrasi regangan asimetris TO_4 (T = Si atau Al) yang merupakan vibrasi internal tetrahedral TO_4 . Kemunculan puncak pada 794,67 cm^{-1} terkait dengan vibrasi regangan simetris TO_4 , yang merupakan vibrasi eksternal. Hasil-hasil tersebut didukung oleh Khatamian and Irani (2009). Vibrasi tekuk Si-O atau Al-O dari Tetrahedral TO_4 muncul pada bilangan gelombang 470,63 cm^{-1} . Puncak absorpsi pada 354,90 cm^{-1} menunjukkan kehadiran vibrasi pori terbuka pada kerangka eksternal zeolit

alam seperti yang dilaporkan oleh Korkuna *et al.* (2006). Puncak absorpsi pada 3626,17 cm^{-1} mengindikasikan kehadiran vibrasi regangan -OH dari gugus silanol atau aluminol. Sementara puncak absorpsi yang muncul pada

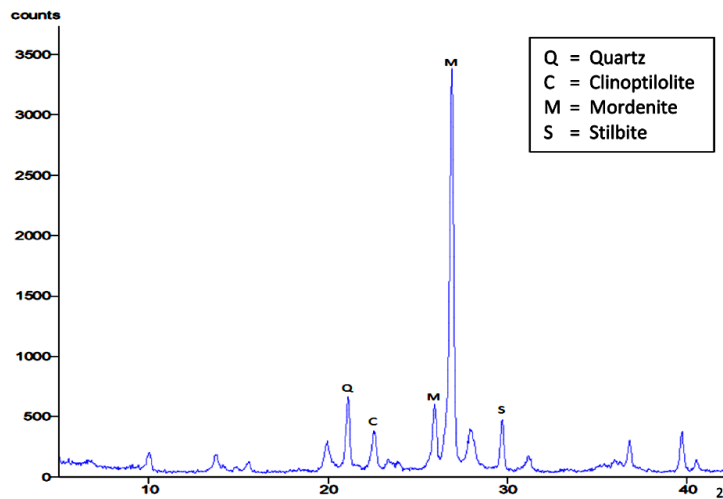
bilangan gelombang 3425,58 cm^{-1} and 1635,64 cm^{-1} secara berturut-turut mengindikasikan vibrasi regangan dan vibrasi tekuk gugus -OH molekul air yang teradsorpsi oleh zeolit alam.



Gambar 1. Spektra FTIR zeolit alam

Berdasarkan pola difraksi zeolit alam yang ditunjukkan pada Gambar 2 di atas, terlihat ada lima puncak utama dengan puncak tertinggi peak ($2\theta = 27,72^\circ$; $d = 3,21\text{\AA}$) mengindikasikan adanya mineral mordenit (JCPDS 6-239). Puncak-puncak lainnya pada

$21,09^\circ$ ($d = 4,21\text{\AA}$); $22,54^\circ$ ($d = 3,94\text{\AA}$); $25,91^\circ$ ($d = 3,44\text{\AA}$); dan $29,69^\circ$ ($d = 3,00\text{\AA}$) merupakan karakteristik dari kuarsa (JCPDS 5-0490), clinoptilolite (JCPDS 25-1349), mordenit (JCPDS 6-239), and stilbit (JCPDS 18-1203) secara berturut-turut.



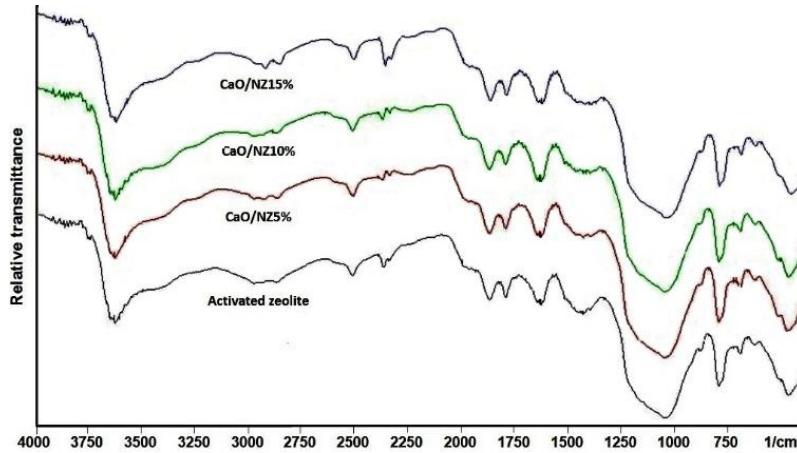
Gambar 2. Pola difraksi sinar-X zeolit alam

Karakterisasi Katalis CaO/Zeolit Alam

Spektra FTIR katalis CaO/zeolit alam ditunjukkan pada Gambar 3. Puncak-puncak adsorpsi dari gugus-gugus fungsi katalis tidak mengalami perubahan yang signifikan. Semua

katalis CaO/zeolit alam menunjukkan karakteristik yang sama dengan zeolit teraktivasi. Hasil ini menunjukkan bahwa struktur zeolit tidak berubah ketika CaO diimpregnasi ke dalam struktur zeolit alam.

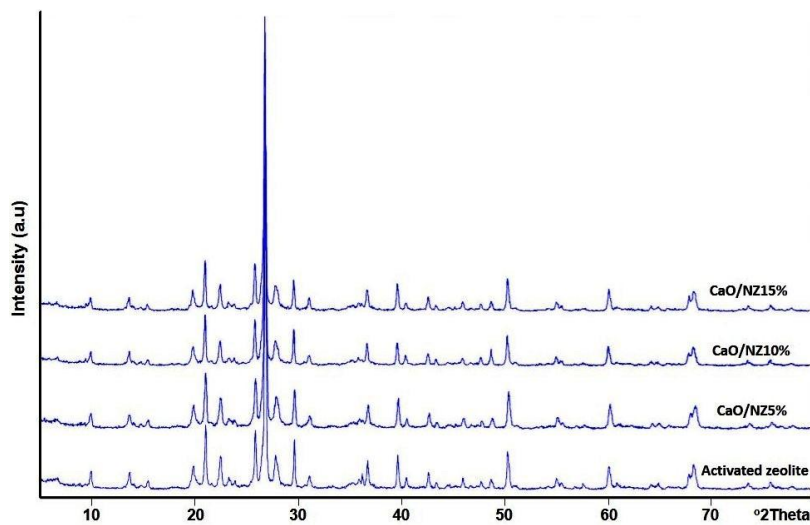
Jika dibandingkan dengan zeolit alam, hasil ini mengindikasikan bahwa ada ketidakhadiran puncak pada $3425,58\text{ cm}^{-1}$ yang ditujukan pada hilangnya molekul air selama kalsinasi.



Gambar 3. Spektra FTIR katalis CaO/zeolit alam

Gambar 4 menunjukkan pola XRD dari katalis CaO/zeolit alam. Berdasarkan gambar tersebut, semua katalis memiliki pola difraksi yang sama dengan zeolit alam,

meskipun setelah kalsinasi. Hal ini mengindikasikan bahwa CaO tidak merubah struktur mineral zeolit alam.



Gambar 4. Pola difraksi sinar-X katalis CaO/zeolit alam

Hasil yang serupa disampaikan oleh Martinez *et al.* (2011), yang menunjukkan bahwa pemasukan CaO tidak merubah struktur zeolit NaX. Wu *et al.* (2013) menjelaskan bahwa fenomena ini disebabkan oleh CaO terdistribusi secara merata pada permukaan zeolit membentuk interaksi lapis tunggal. Akibatnya fase CaO tidak terlihat pada pola difraksi.

Penentuan luas permukaan dan kebasaaan katalis

Luas permukaan katalis diukur menggunakan N_2 sorption analyzer (Quantachrome Instruments version 2.0) dan kebasaaan katalis dihitung menggunakan metode titrasi asam-basa. Tabel 1 menunjukkan hasil pengukuran luas permukaan dan kebasaaan katalis. Berdasarkan pengukuran

luas permukaan, dapat dilihat bahwa luas permukaan katalis menurun seiring dengan meningkatnya jumlah CaO yang diimpregnasi pada zeolit alam. Terdapat dua alasan yang dapat menjelaskan fenomena tersebut. Pertama, hal tersebut disebabkan karena penutupan sebagian jaringan zeolit oleh

partikel-partikel CaO. Kedua, hal tersebut disebabkan oleh pengisian pori-pori zeolit oleh partikel-partikel CaO. Jadi, semakin banyak jumlah CaO terimpregnasi pada zeolit alam, semakin rendah luas permukaan zeolit alam.

Tabel 1. Luas permukaan dan kebasaan katalis

No	Variabel (unit)	Luas Permukaan (m ² /g)	Kebasaan (mmol/g)
1	Zeolit alam	35,076	0,122
2	Zeolit aktivasi	51,445	0,115
3	CaO/NZ5%	15,201	4,175
4	CaO/NZ10%	15,326	4,525
5	CaO/NZ15%	12,928	4,738

Hasil yang serupa juga diamati oleh Albuquerque *et al.* (2008) yang melakukan pengembunan CaO pada SBA-15. Penelitian lain yang dilakukan oleh Wu *et al.* (2013) mengungkapkan bahwa luas permukaan zeolit menurun setelah CaO diembankan pada zeolit menggunakan iridiasi gelombang mikro. Hal ini disebabkan oleh luas permukaan CaO jauh lebih rendah dari zeolit. Akibatnya, luas permukaan zeolit menurun seiring peningkatan jumlah CaO. Selain itu, pori-pori zeolit yang terisi oleh CaO dan tersebar dalam porsi tertentu. Hal ini mengakibatkan luas permukaan zeolit menurun.

Kebasaan katalis diukur menggunakan metode titrasi asam-basa. Metode ini berdasarkan reaksi asam-basa berikut ini:



Katalis yang mengandung CaO direaksikan dengan larutan HCl untuk menghasilkan CaCl₂ dan air. Sisa HCl yang tidak bereaksi kemudian dititrasi menggunakan larutan NaOH. Volume NaOH yang digunakan untuk mentitrasi dimasukkan ke dalam rumus pengenceran dan menghasilkan konsentrasi HCl yang selanjutnya bisa dirubah menjadi mmol HCl. Selanjutnya, mmol CaO per gram katalis bisa dihitung berdasarkan persamaan reaksi yang disetarakan di atas.

Tabel 1 menunjukkan hasil yang signifikan dalam hal kebasaan katalis. Zeolit alam memiliki kebasaan 0,122 mmol/g dan

meningkat secara drastis menjadi 4,175 mmol/g setelah 5 % wt CaO diembankan pada zeolit alam. Selanjutnya kebasaan katalis meningkat seiring peningkatan jumlah CaO. Hal ini terlihat sangat jelas bahwa CaO merupakan basa kuat dan pemasukan CaO pada zeolit alam dapat meningkatkan kebasaan. Martinez *et al.* (2011) menunjukkan bahwa pemasukan CaO pada zeolit NaX dapat meningkatkan kebasaan katalis. Kebasaan tertinggi yaitu 0,8186 mmol/g ditunjukkan oleh katalis dengan jumlah CaO yang dimasukkan ke dalam zeolit NaX sebesar 25 % wt.

SIMPULAN

Impregnasi CaO pada zeolit alam tidak mempengaruhi karakteristik katalis nano-CaO/zeolit alam yang diukur menggunakan FTIR dan XRD. Luas permukaan katalis nano-CaO/zeolit alam yang diukur menggunakan N₂ sorption analyzer menurun seiring dengan bertambahnya jumlah CaO yang diimpregnasi pada zeolit alam dari 15,201 m²/g sampai 12,928 m²/g. Kebasaan katalis nano-CaO/zeolit alam meningkat seiring dengan bertambahnya jumlah CaO yang diimpregnasi pada zeolit alam dari 4,175 mmol/g sampai 4,738 mmol/g.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Lembaga Penelitian dan Pengabdian Masyarakat (LP2M), Universitas Dhyana pura

atas bantuan dana Hibah Penelitian Perguruan Tinggi tahun anggaran 2014.

REFERENSI

- Albuquerque, M.C.G., Jiménez-Urbistondo, I., Santamaría-González, J. et al. (2008). CaO supported on mesoporous silicas as basic catalysts for transesterification reactions. *Applied Catalysis A: General*. 334:35–43
- Ibrahim, H., Ahmed, A.S., Bugaje, I.M. Mohammed-Dabo, and Ugwumma, C.D. (2013). Synthesis of Bulk Calcium Oxide (CaO) Catalyst and its Efficacy for Biodiesel Production. *Journal of Energy Technologies and Policy*. 3(12):14-16
- Imtiaz, A., Farrukh, M.A., Khaleeq-ur-rahman, M. and Adnan, R. (2013). Micelle-Assisted Synthesis of Al₂O₃-CaO Nanocatalyst: Optical Properties and Their Applications in Photodegradation of 2,4,6-Trinitrophenol. *The Scientific World Journal*. Available at: <http://dx.doi.org/10.1155/2013/641420>
- Khatamian, M. dan Irani, M. (2009). Preparation and Characterization of Nanosized ZSM-5 Zeolite Using Kaolin and Investigation of Kaolin Content, Crystallization Time and Temperature Changes on the Size and Crystallinity of Products. *J. Iran. Chem. Soc.* 6 (1):187-194.
- Korkuna, O., Leboda, R., Zięba, J.S., Vrublevs'ka, T., Gun'ko, V.M., and Ryczkowski, J. (2006). Structural and Physicochemical Properties of Natural Zeolites: Clinoptilolite and Mordenite. *Micropor. Mesopor. Mater.* 87:243-254.
- Martínez, S.L., Romero, R., Lopez, J.C., Romero, A., Mendieta, V.S. and Natividad, R. (2011). Preparation and Characterization of CaO Nanoparticles/NaX Zeolite Catalysts for the Transesterification of Sunflower Oil. *Ind. Eng. Chem. Res.* 50:2665–2670
- Patel, G., Pal, U., and Meno, S. (2009). Removal of Fluoride from Aqueous Solution by CaO Nanoparticles. *Separation Science and Technology*. 44(12): 2806-2826
- Putri, E.M.M., Rachimoellah, M., Santoso, N. and Pradana, F. (2012). Biodiesel Production from Kapok Seed Oil (Ceiba Pentandra) Through the Transesterification Process by Using Cao as Catalyst. *Global Journal of Researches in Engineering Chemical Engineering*. 12(2)
- Reddy, C., Reddy, V., Oshel, R. and Verkade, J.G. (2006). Room-Temperature Conversion of Soybean Oil and Poultry Fat to Biodiesel Catalyzed by Nanocrystalline Calcium Oxides. *Energy & Fuels*. 20:1310-1314
- Sadeghi, M. and Husseini, H. (2013). A Novel Method for the Synthesis of CaO Nanoparticle for the Decomposition of Sulfurous Pollutant. *Journal of Applied Chemical Research*, 7(4):39-49
- Safei-Ghomi, J., Ghasemzadeh, M.A., and Mehrabi, M. (2013). Calcium oxide nanoparticles catalyzed one-step multicomponent synthesis of highly substituted pyridines in aqueous ethanol media. *Scientia Iranica C*. 20(3):549-554
- Tang, Z., Yu, Z., Zhang, Z., Zhang, X., Pan, Q. and Shi, L. (2013). Sonication-Assisted Preparation of CaO Nanoparticles For Antibacterial Agents. *Quim. Nova*. 36(7):933-936.
- Wu, H., Zhang, J., Wei, Q., Zheng, J., Zhang, J. (2013). Transesterification of soybean oil to biodiesel using zeolite supported CaO as strong base catalysts. *Fuel Processing Technology*. 109:13–18