

Sintesis silika tersulfonasi dari *waterglass* dengan templat PEG sebagai katalis asam padat dalam pembuatan pelumas dari minyak nabati

Synthesis of sulfonated silica from waterglass with PEG template as solid acid catalyst in the production of lubricant from vegetable oil

Sri WAHYUNI^{1*)} & Heru SETYAWAN²⁾

¹⁾ Balai Penelitian Bioteknologi Perkebunan Indonesia, Jl. Taman Kencana No.1, Bogor 16128, Indonesia

²⁾ Jurusan Teknik Kimia, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Kampus ITS, Sukolilo, Surabaya 60111, Indonesia

Diterima tgl 27 Agustus 2013/disetujui tgl 19 November 2013

Abstract

The use of a catalyst in the manufacture of lubricants come through many developments, from a homogeneous base catalysts, homogeneous acid catalyst to heterogeneous solid catalyst system (heterogenous catalyst). One example of heterogeneous catalyst base material is silica. The purpose of this research was to study the grafting method of sulfonic group on silica from waterglass with PEG (polyethylene glycol) template as solid acid catalyst and to analyze the effect of PEG concentration on ionic capacity. Silica sol was produced by addition of PEG and HCl into waterglass. The PEG template was separated by two different methods; solvothermal extraction and calcinations process. The following step was grafting process of the sulfonate into the silica powder, and drying the silica sulfonate in certain temperature. The dried sulfonated silica particles were characterized for their pore size by BET method, the functional group by FTIR (Fourier Transform Infra Red) test, and the ionic capacity by titrimetry analysis. The result showed that the separated PEG template process with calcinations method gave a better result than the solvothermal extraction method based on the amount of PEG that disappear. While from BET result showed that the calcinations process produced smaller surface area pore than the extraction solvothermal process. The effect of the concentration of PEG template, showed that the surface area mostly decreased with the addition of the PEG template concentration and increased again at 0.0178 g/mL. The biggest ionic capacity at 12,603 mmol eq/g silica was obtained from solvothermal method.

[Keywords: Food-grade lubricant, heterogenous catalyst, palm oil, solvothermal extraction, calcination]

Abstrak

Penggunaan katalis dalam pembuatan pelumas mengalami banyak perkembangan, dari katalis homogen basa, katalis homogen asam hingga dikembangkan penggunaan katalis padat sistem heterogen (*heterogenous catalyst*). Salah satu contoh bahan dasar dari katalis heterogen ini adalah silika. Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari teknik pencangkakan gugus sulfonat pada silika dari *waterglass* dengan templat PEG (*polyethylene glycol*) sebagai katalis asam padat dan menganalisa pengaruh konsentrasi templat terhadap kapasitas ion. Sol silika dibuat dengan menambahkan PEG dan HCl ke dalam *waterglass*. Templat PEG dihilangkan dengan dua cara

*) Penulis korespondensi: sri09wahyuni@gmail.com

yang berbeda yaitu ekstraksi solvothermal dan kalsinasi. Proses selanjutnya adalah pencangkakan sulfonat pada serbuk silika dan silika tersulfonasi pada suhu tertentu. Partikel silika tersulfonasi yang telah kering dikarakterisasi ukuran porinya dengan metode BET, gugus fungsi dengan uji FTIR (*Fourier Transform Infra Red*), dan kapasitas ionik dengan analisis titrimetri. Hasil penelitian menunjukkan bahwa metode kalsinasi ternyata dapat menghilangkan senyawa PEG lebih baik dibandingkan dengan metode ekstraksi solvothermal, tetapi berdasarkan hasil BET, penghilangan templat melalui proses kalsinasi menghasilkan luas permukaan yang lebih kecil jika dibandingkan dengan kondisi sebelum templat dihilangkan, sedangkan ekstraksi solvothermal menghasilkan luas permukaan silika yang lebih besar. Untuk pengaruh konsentrasi templat PEG, didapatkan hasil bahwa luas permukaan partikel silika cenderung turun dengan penambahan templat dan naik kembali pada konsentrasi 0,0178 g/mL. Kapasitas ionik terbesar di-dapat pada silika dengan metode solvothermal yaitu sebesar 12,603 mmol/g silika.

[Kata kunci: Pelumas *food-grade*, katalis heterogen, minyak sawit, ekstraksi solvothermal, kalsinasi].

Pendahuluan

Indonesia merupakan negara produsen CPO (*crude palm oil*) terbesar di dunia dengan total produksi sekitar 25 juta ton/tahun (Badan Pusat Statistik, 2013). Produksi minyak sawit yang terus meningkat dari tahun ke tahun perlu diimbangi dengan diversifikasi produk hilirnya, sehingga dapat memberikan nilai tambah bagi industri kelapa sawit. Salah satu produk alternatif yang sangat potensial adalah pelumas. Saat ini pelumas yang beredar di pasar umumnya disintesis menggunakan bahan baku berasal dari turunan minyak bumi. Di samping ketersediaannya yang terbatas dan tidak dapat diperbaharui, penggunaan minyak bumi sebagai bahan baku pelumas dinilai tidak ramah lingkungan. Sejalan dengan semakin meningkatnya kesadaran dan keprihatinan masyarakat internasional terhadap polusi lingkungan yang disebabkan oleh pemakaian pelumas dari minyak bumi, permintaan dunia terhadap pelumas yang ramah lingkungan juga cenderung semakin meningkat. Pelumas dari minyak bumi menggunakan

1,1% dari total produksi minyak bumi dunia yang setara dengan 40 juta ton/tahun. Penggunaan pelumas tersebut meliputi kebutuhan untuk pelumas mesin 48%, *process oil* 15,3%, *hydraulic oil* 10,2%, dan penggunaan lainnya 26,5% (Wahyu, 2012). Kebutuhan akan pelumas yang besar ini memberikan peluang bagi biolubricant seperti minyak kelapa sawit sebagai alternatif substitusinya. Selain *renewable* dan *biodegradable*, minyak kelapa sawit juga bersifat *non-toxic*, sehingga dapat digunakan sebagai pelumas *food-grade* dalam industri pangan, termasuk industri pakan ternak dan farmasi.

Proses pembuatan pelumas berbasis minyak nabati (minyak sawit) membutuhkan katalis di dalam reaksinya. Secara umum sistem katalitik terbagi atas dua: pertama, sistem katalitik homogen, dimana katalisis berada dalam satu fase fluida (zat cair), dan biasanya katalis larut dalam pelarut (media reaksi). Sedangkan yang kedua adalah sistem katalitik heterogen, dimana katalisis terjadi dalam fase yang lebih dari satu, dan katalis dapat berupa padatan dalam cairan atau padatan dalam gas (Andriyani, 2005). Katalis homogen, contohnya NaOH atau KOH (katalis alkali basa), digunakan pada reaksi dalam fasa cair. Persoalan yang terpantau pada penggunaan katalis alkali (basa) baik NaOH maupun KOH adalah sangat sensitif terhadap air dan asam lemak bebas.

Penggunaan katalis basa yang masih mengandung air dapat menyebabkan saponifikasi ester. Sedangkan asam lemak bebas dapat bereaksi dengan katalis alkali yang akan menghasilkan air dan sabun. Sabun dapat menyebabkan pembentukan emulsi. Keadaan ini menyebabkan meningkatnya konsumsi katalis dan timbulnya berbagai kesulitan dalam proses pemurnian (Felizardo *et al.*, 2007). Hal ini akan berakibat pada peningkatan biaya produksi. Selain penggunaan katalis basa cair, dapat digunakan pula katalis asam cair. Penggunaan katalis asam cair seperti asam sulfat, memerlukan proses dengan suhu tinggi dan waktu yang lama. Akan tetapi, penggunaan katalis asam memiliki keunggulan dibandingkan penggunaan katalis basa. Katalis asam akan tetap efektif pada minyak nabati yang mengandung asam lemak bebas >1%, sedangkan katalis basa akan rusak (tidak stabil) dalam kondisi tersebut. Penggunaan katalis fasa cair asam memiliki beberapa kendala yaitu, penggunaan katalis yang tidak bisa berulang-ulang (*recycle*), dan dapat menyebabkan terganggunya lingkungan (Zullaikah *et al.*, 2006). Oleh karena itu, digunakan pengganti katalis homogen asam dengan katalis asam padat, seperti zeolit, alumina, atau resin pengganti ion yang saat ini telah digunakan secara komersial. Namun, masih terdapat beberapa kelemahan pada katalis-katalis tersebut yaitu sulit dipisahkan pada akhir reaksi (Karen *et al.*, 2010).

Untuk menanggulangi kendala tersebut, telah digunakan katalis padat sistem heterogen (*heterogenous catalyst*). Katalis heterogen umumnya lebih

murah, memiliki kereaktifan yang tinggi, ramah lingkungan, waktu reaksi yang tidak lama, selektivitas yang baik, penanganannya sederhana, dan hemat energi (Shaterian, 2009). Salah satu contoh bahan dasar dari katalis heterogen adalah silika. Dari beberapa riset yang telah dilakukan, silika memiliki kestabilan yang baik, luas permukaan yang lebih besar, harga ekonomis, serta kemudahan gugus organik dalam menjangkau ke permukaan untuk menyediakan pusat katalitis (Gupta *et al.*, 2008). Silika merupakan senyawa yang memiliki banyak gugus silanol (Si-OH) pada permukaannya, yang memungkinkan penyediaan tempat bagi senyawa lain untuk dicangkokkan. Chavan *et al.* (2008) mengungkapkan bahwa silika gel yang didukung dengan NaHSO₄H₂O adalah sistem katalis heterogen yang murah dan stabil yang dapat digunakan pada banyak reaksi organik di bawah kondisi heterogen.

Sementara Shaterian *et al.* (2009) menggunakan katalis serupa pada sintesis senyawa amidoalkil naftol, dimana hasil yang didapat sebesar 73-93%, waktu reaksi lebih singkat, tidak mencemari lingkungan, serta murah dan mudah dalam penanganannya. Oleh karena itu, bahan ini memiliki potensi yang besar untuk digunakan sebagai katalis asam padat yang dapat dicangkok dengan gugus sulfonat (-SO₃H) (Patricia *et al.*, 2012). Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari teknik sintesis silika mesopori dari sodium silikat yang dicangkok dengan gugus sulfonat. Analisa efektifitas silika *grafting* sulfonat sebagai katalis asam padat dilakukan dengan menggunakan FTIR dan uji kapasitas ionik. Produk silika mesopori *grafting* sulfonat yang terbentuk kemudian dikarakterisasi berdasarkan luas permukaan, diameter pori dan volume pori.

Bahan dan Metode

Bahan

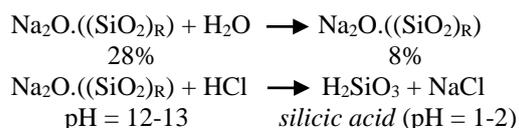
Bahan yang digunakan dalam pembuatan sol silika adalah : *waterglass*, Na₂O.3,3(SiO₂) 28 % diperoleh dari PT. PQ Silicas Indonesia, polyethilen glycol (PEG) 1000 (p.a. Merck), asam klorida (HCl) (p.a. Merck), amonium hidroksida (NaOH) (p.a. Merck). Untuk proses *grafting* digunakan toluen sulfonic acid sodium salt (p.a. Merck) yang dilarutkan terlebih dahulu menggunakan air demineral.

Metode

Metode yang digunakan adalah sol gel dengan templat PEG dan bahan dasar dari *waterglass*, yaitu dengan tidak melewatkan larutan sodium silikat yang terbentuk pada resin penukar ion (Fang, 2012). Larutan sodium silikat ini langsung ditambahkan ke dalam larutan PEG yang telah disiapkan sebelumnya dengan melarutkan PEG dalam air dengan konsentrasi tertentu yang kemudian ditambah dengan HCl. Ke dalam

campuran PEG dengan sodium silikat kemudian ditambahkan NaOH hingga mencapai pH 4, setelah itu dilakukan *aging* dan pengeringan pada suhu 100 °C selama 24 jam. Untuk menghilangkan NaCl yang terbentuk, dilakukan pencucian dengan aquades. Sedangkan PEG dihilangkan dengan cara ekstraksi solvothermal dan kalsinasi.

Proses pembuatan gel silika dari sodium silikat dengan HCl dimulai dengan pembuatan larutan PEG dengan HCl. PEG dengan massa tertentu sesuai variabel (0-1 gram) dilarutkan dalam 30 mL aquades disertai dengan pengadukan hingga diperoleh larutan yang homogen, kemudian 45 mL HCl 1M ditambahkan ke dalam larutan PEG sambil terus diaduk. Selanjutnya, pembuatan larutan sodium silikat yaitu dengan memasukkan air ke dalam *beaker glass* dan dipanaskan. Setelah suhu air mencapai 60 °C sodium silikat dicampurkan ke dalam air disertai dengan pengadukan menggunakan *hot plate stirer* hingga terbentuk larutan yang homogen dengan komposisi air : sodium silikat sebesar 3 : 1. Setelah didinginkan hingga suhu kamar larutan sodium silikat (30 mL), selanjutnya dimasukkan dalam larutan PEG + HCl setetes demi setetes sambil terus diaduk. Reaksi yang terjadi sesuai dengan



Kemudian NaOH 1 N ditambahkan hingga pH naik menjadi 4. Lalu larutan di *aging* selama satu jam pada suhu kamar. Proses *aging* dilanjutkan pada suhu 80 °C selama dua jam, kemudian dilakukan pengeringan selama 16 jam pada suhu 90 °C. Gel silika yang telah terbentuk dicuci untuk menghilangkan NaCl dengan cara memasukkannya ke dalam aquades dan diaduk selama ± 30 menit. Setelah itu dilakukan penyaringan menggunakan kertas saring *Whatman 41* (pencucian dan penyaringan dilakukan tiga kali). Silika yang telah disaring lalu dikeringkan di dalam oven selama 24 jam pada suhu 100 °C.

Penghilangan templat PEG

Proses penghilangan templat PEG dilakukan menggunakan dua metode yaitu: (1) Ekstraksi Solvothermal dan (2) Kalsinasi. Pada metode pertama, silika yang sudah berbentuk serbuk dibungkus dengan menggunakan kertas saring lalu dimasukkan ke dalam soxhlet. Larutan DMSO 5% sebanyak 100 mL dimasukkan sebagai pelarut (pelarut PEG) ke dalam abu alas datar, kemudian peralatan ekstraksi mulai dirangkai. Pelarut dipanaskan dengan menggunakan *hot plate*, hingga dicapai titik didihnya. Pelarut kemudian menguap dan masuk ke kondensor reflux, di dalam kondensor reflux terjadi pendinginan sehingga

uap akan mengembun kemudian turun ke soxhlet dan melarutkan PEG yang terkandung di dalam serbuk silika. PEG yang larut ke dalam pelarut akan turun bersama pelarut ke labu alas datar. (ekstraksi dilakukan selama 24 jam). Pada metode kalsinasi, setelah dicuci, sampel silika gel disaring dan dikeringkan pada oven selama 24 jam pada suhu 100 °C kemudian dikalsinasi pada suhu 550 °C selama empat jam untuk menghilangkan PEG (Sun *et al.*, 2005).

Pencangkakan gugus sulfonat ke dalam partikel silika

Proses *grafting* (pencangkakan) gugus sulfonat pada serbuk silika dilakukan dengan membuat larutan toluena sulfonic acid sodium salt dengan konsentrasi 0,5 M. Serbuk silika (±1 gram) dimasukkan ke dalam larutan tersebut kemudian direfluks pada titik didihnya selama 18 jam. Setelah itu dicuci dengan air demineral untuk menghilangkan gugus sulfonat yang tidak ter *grafting* (hanya menempel) pada permukaan silika. Silika *grafting* sulfonat yang telah dicuci dikeringkan di dalam oven pada suhu 100 °C hingga kering (± 24 jam). Silika *grafting* sulfonat didinginkan dan dikeringkan lagi di dalam eksikator selama 12 jam.

Karakterisasi produk

Karakterisasi produk dilakukan dengan mengamati sifat-sifat silika *grafting* sulfonat antara lain dengan uji gugus fungsi, penentuan volume, luas permukaan dan diameter pori dengan prinsip adsorption isotherm, analisa *thermal gravimetric* dan kapasitas ionik pada silika *grafting* sulfonat dengan analisis titrimetri asam-basa.

Uji gugus fungsi

Uji gugus fungsi dilakukan untuk membuktikan adanya perubahan gugus fungsi pada permukaan silika setelah proses *grafting* dengan larutan toluena sulfonic acid sodium salt. Untuk melakukan uji gugus fungsi yang terdapat pada serbuk silika, dilakukan analisis FTIR (*Fourier Transform Infrared spectroscopy*) dengan alat FTIR-8400S dan Shimadzu. *Fourier Transform Infrared spectroscopy* merupakan teknik yang menggunakan *infrared* untuk mendeteksi transisi vibrasi suatu molekul. Vibrasi setiap gugus memberikan citra berupa garis yang membantu identifikasi gugus fungsi senyawa.

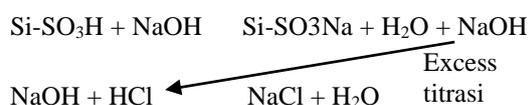
Uji volume, luas permukaan dan diameter pori

Untuk mengetahui karakteristik distribusi ukuran pori dan *surface area* secara spesifik digunakan alat BET (*Surface Area and Pore Size Analyzer* type NOVA 1200e). Sampel yang akan dianalisa, di *degassing* terlebih dahulu dengan mengalirkan nitrogen pada suhu 300 °C selama tiga jam agar terbebas dari kontaminan air. Perhitungan distribusi

ukuran pori pada alat BET type NOVA 1200e menggunakan metode Barret-Joyner-Halenda (BJH). Metode BJH merupakan metode yang banyak digunakan dalam perhitungan distribusi beberapa ukuran pori untuk tipe mesopori dan tipe makropori. Metode BJH mengasumsi bahwa tekanan relatif awal $(P/P_0)_1$ mendekati satu dimana seluruh pori terisi dengan liquid.

Kapasitas ionik dengan analisis titrimetri asam-basa

Kapasitas ionik silika *grafting* sulfonat ditentukan dengan metode titrasi asam-basa. Sampel silika *grafting* sulfonat sekitar 0,2 g dimasukkan ke dalam 25 mL larutan NaOH 0,01 N dan direndam selama 48 jam dilanjutkan titrasi dengan HCl 0,01 N sesuai reaksi :



- Mr Si-SO₃H = 109 gr/mol
- m Si-SO₃H = 0,0234 gram
- n Si-SO₃H = 0,00021 mol (0,21 mmol)
- n NaOH = 0,21 mmol
- V NaOH = 0,21 mmol : 0,01 M
= 21 mL (sehingga ditetapkan volume perendaman NaOH sebesar 25 mL)

Kelebihan NaOH dalam perendaman inilah yang dapat dihitung dari kebutuhan HCl dalam proses titrasi untuk mengetahui berapa banyak kelebihan NaOH yang diperlukan dalam perendaman. Kapasitas ionik (K_i) ditentukan dari jumlah -Na yang bereaksi (sebanding dengan -SO₃H yang ter*grafting* pada permukaan serbuk silika) sesuai rumus:

$$K_i \left(\frac{\text{mmol eq}}{\text{gr sampel}} \right) = \frac{(V \text{ NaOH} \times N \text{ NaOH}) \text{ awal} - (V \text{ HCl} \times N \text{ HCl}) \text{ titrasi}}{\text{gram sampel}}$$

Hasil dan Pembahasan

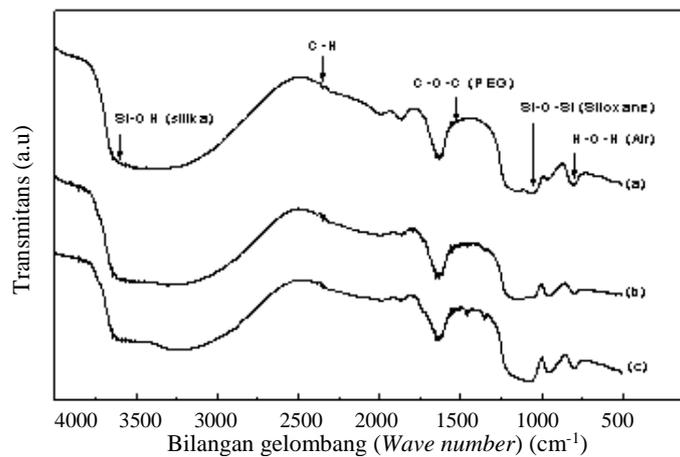
Pengaruh metode penghilangan templat terhadap karakteristik partikel silika

Penghilangan templat dengan metode kalsinasi (Zhang, 2000) dan ekstraksi solvothermal (Ling Wu *et al.*, 2005) memberikan hasil yang berbeda terhadap karakteristik partikel silika yang dihasilkan. Pengaruh proses penghilangan templat untuk konsentrasi templat 0,0089 g/mL dapat dilihat pada Gambar 1. Tiga spektrum yang dihasilkan pada uji FTIR, terlihat memiliki beberapa puncak yang khas. Pada panjang gelombang 3648 cm⁻¹ terdapat puncak yang menunjukkan adanya gugus Si-OH (silika) pada ketiga spektrum. Gugus siloxane (Si-O-Si) teridentifikasi pada panjang gelombang 1100 cm⁻¹, gugus fungsi H-O-H (air) ditunjukkan pada panjang gelombang

780 cm⁻¹ dan ikatan C-H pada panjang gelombang 2400 dan 2500 cm⁻¹. Selanjutnya, terdapat puncak yang khas untuk spektrum silika yang melewati proses penghilangan templat dengan solvothermal pada panjang gelombang antara 1300 – 1550 cm⁻¹ yang menunjukkan identifikasi panjang gelombang gugus fungsi C-O-C (PEG). Namun, tidak terdapat puncak yang khas pada rentang panjang gelombang antara 1300 – 1550 cm⁻¹ untuk silika yang melewati proses penghilangan templat dengan proses kalsinasi. Hasil ini mengindikasikan bahwa proses kalsinasi menghilangkan senyawa PEG lebih baik dibandingkan dengan metode ekstraksi solvothermal. Tingginya suhu yang digunakan pada metode kalsinasi yaitu 550 °C selama empat jam menyebabkan PEG menguap dan menghilang secara sempurna dibandingkan dengan proses penghilangan templat dengan ekstraksi solvothermal. Surya (2007) menjelaskan bahwa metode kalsinasi yang dilakukan pada suhu 450 °C selama empat jam mampu menghilangkan templat PEG dalam sistesis TiO₂ mesopori.

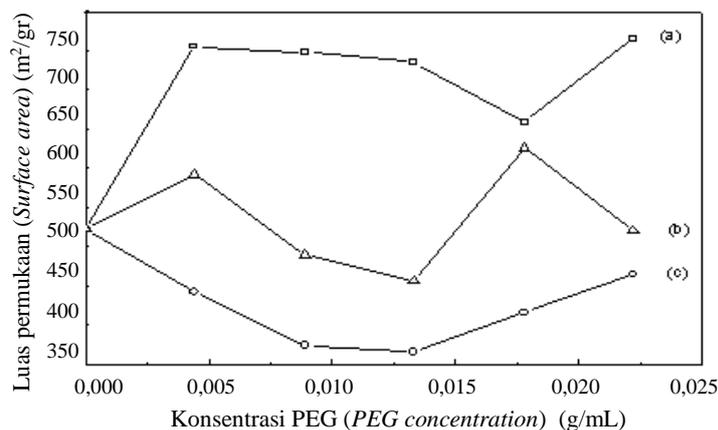
Walaupun dapat menghilangkan templat PEG dengan lebih baik, metode kalsinasi ternyata tidak memberikan hasil yang sama untuk luas permukaan, diameter pori dan volume pori pada partikel silika. Seperti terlihat pada Gambar 2, 3, dan 4, penghilangan templat melalui proses kalsinasi menghasilkan luas permukaan yang lebih kecil jika dibandingkan dengan kondisi sebelum templat dihilangkan. Sedangkan ekstraksi solvothermal menghasilkan luas permukaan silika yang lebih besar. Hal ini dapat disebabkan terjadinya pengerutan selama proses kalsinasi yang dilakukan pada suhu 550 °C.

Pada suhu yang tinggi, partikel silika akan mengerut, struktur pori kemudian akan runtuh dan ruang kosong yang telah terbentuk justru terisi dengan silika yang mengakibatkan luas permukaan dan ukuran pori yang didapatkan akan semakin kecil. Sedangkan pada proses ekstraksi solvothermal, pengerutan tersebut tidak terjadi karena proses ekastraksi dilakukan pada suhu yang mendekati titik didih air. Hal inilah yang menyebabkan struktur pori tetap bertahan sehingga didapatkan karakter luas permukaan dan ukuran pori yang lebih besar dibandingkan dengan hasil yang diperoleh dari proses kalsinasi. Perubahan karakteristik partikel silika pada variasi proses penghilangan templat PEG dapat diperjelas dengan kurva isothermis adsorpsi (Gambar 5). Silika dengan proses penghilangan templat menggunakan ekstraksi solvothermal menunjukkan kurva isothermis tipe IV yang mengindikasikan terbentuknya partikel mesopori. Hal ini didukung oleh Gambar 4 yang menunjukkan diameter silika pada kosentrasi 0,0089 g/mL sebesar 3,847 nm (38,47 Å). Sedangkan untuk kurva proses penghilangan templat menggunakan kalsinasi dan juga kurva tanpa penghilangan templat menunjukkan kurva isothermis tipe I yang mengindikasikan bahwa pori yang terbentuk adalah mikropori.



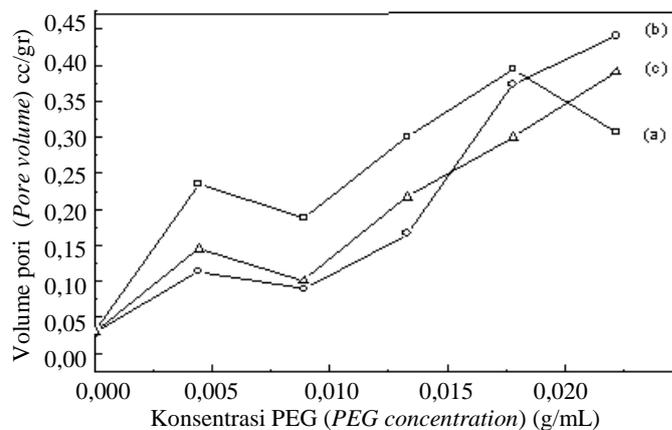
Gambar 1. FTIR untuk metode penghilangan templat melalui (a) kalsinasi, (b) ekstraksi solvothermal, (c) sebelum proses penghilangan templat.

Figure 1. FTIR for removal on the template method (a) calcination, (b) solvothermal extraction, (c) before template removal process.



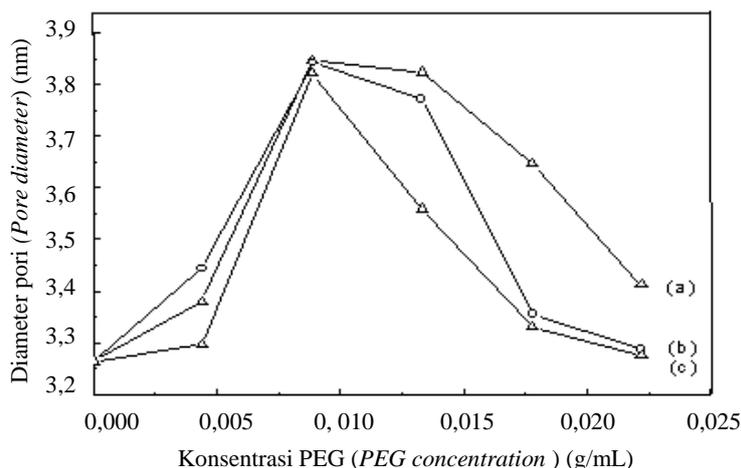
Gambar 2. Luas permukaan pada proses penghilangan templat melalui (a) solvothermal, (b) kalsinasi dan (c) sebelum penghilang templat.

Figure 2. The surface area on the template removal process (a) Solvothermal, (b) calcination and (c) before template removal process.



Gambar 3. Volume pori pada proses penghilangan templat melalui (a) solvothermal, (b) kalsinasi dan (c) sebelum proses penghilang templat.

Figure 3. The pore volume on the template removal process (a) solvothermal, (b) calcination and (c) before template removal process.



Gambar 4. Ukuran diameter pori pada proses penghilangan templat melalui (a) solvothermal, (b) kalsinasi dan (c) sebelum penghilangan templat.

Figure 4. Pore diameter on the template removal process (a) solvothermal, (b) calcination, and (c) before template removal process.

Pengaruh konsentrasi templat PEG terhadap karakteristik partikel silika

Templat dipakai sebagai cetakan (pembantu dan pengarah) dalam pembentukan pori, dimana partikel koloidal primer akan mengisi celah-celah di antara susunan templat, sehingga ketika templat dikeluarkan dari partikel silika, akan terbentuk partikel yang berongga (Yang, 2011). Konsentrasi templat yang digunakan adalah (0 – 0,0222) g/mL. Gambar 2, 3 dan 4 memperlihatkan pengaruh konsentrasi templat terhadap karakteristik partikel. Kurva solvothermal pada Gambar 2 menunjukkan bahwa luas permukaan partikel silika cenderung turun dengan penambahan templat dan naik kembali pada konsentrasi 0,0178 g/mL. Akan tetapi penambahan templat yang jauh lebih besar tidak memberikan penambahan luas permukaan yang signifikan. Luas permukaan terbesar didapatkan pada konsentrasi PEG sebesar 0,0222 g/mL yaitu 740,578 m²g⁻¹.

Karakteristik ukuran pori partikel silika ditunjukkan oleh Gambar 3 dan 4. Penambahan templat memberikan pengaruh terhadap penambahan ukuran diameter pori, di mana ukuran pori mengalami kenaikan pada konsentrasi 0,0089 g/mL yaitu 3,847 nm dan cenderung turun seiring penambahan konsentrasi PEG. Ukuran pori terbesar katalis silika ini telah memenuhi kriteria sebagai silika *mesoporous*. Menurut klasifikasi IUPAC silika *mesoporous* memiliki rentang diameter 2 – 50 nm (Sing *et al.*, 1985).

Beberapa hasil penelitian mengemukakan bahwa, katalisator asam padat yang ideal untuk pembuatan biodiesel dan pelumas harus memiliki stabilitas suhu tinggi, situs asam kuat yang banyak, pori yang besar, permukaan hidrofobik dan harga murah (Lotero *et al.*, 2005). Menurut Kiss *et al.* (2006), oksida asam padat non-organik seperti zeolit dan asam niobik memiliki

situs asam yang rendah dan aktivitasnya mudah hilang pada kondisi suhu tinggi. Sementara itu, menurut Kawashima *et al.* (2009) katalisator zeolit dan asam niobik memiliki ukuran diameter pori yang kecil (1,4-1,7 nm) sehingga kurang cocok untuk pembuatan biodiesel karena pembatasan difusi molekul trigliserida yang besar dengan ukuran molekul 2 nm sampai 4 nm. Akan tetapi penambahan templat ini sangat mempengaruhi besarnya volume pori partikel silika. Ukuran pori mengalami penurunan pada konsentrasi 0,0089 g/mL dan cenderung naik seiring penambahan konsentrasi PEG. Volume pori terbesar didapatkan pada konsentrasi PEG 0,0222 g/mL (solvothermal) yaitu sebesar 0,44 cc/g.

Pada Gambar 2, 3 dan 4 terlihat bahwa luas permukaan terbesar didapat pada konsentrasi 0,0222 g/mL (solvothermal), diameter pori terbesar didapat pada konsentrasi 0,0089 g/mL (solvothermal), sedangkan volume pori terbesar didapat pada konsentrasi 0,0222 g/mL (solvothermal). Hal ini menunjukkan bahwa luas permukaan dan volume pori berbanding terbalik dengan diameter pori. Luas permukaan terbesar didapatkan pada konsentrasi 0,0222 g/mL dimana ukuran diameter cenderung kecil. Sebaliknya, untuk konsentrasi 0,0089 g/mL, luas permukaan yang didapatkan kecil meskipun ukuran pori cenderung lebih besar. Perubahan karakteristik partikel silika pada variasi konsentrasi PEG dapat diperjelas dengan kurva isothermis adsorpsi (Gambar 6). Pada konsentrasi templat PEG 0,0089 g/mL menunjukkan kurva isothermis tipe IV yang mengidentifikasi terbentuknya partikel mesopori sedangkan untuk kurva tanpa penambahan PEG, pada konsentrasi 0,0222 g/mL menunjukkan kurva isothermis tipe I yang mengindikasikan bahwa pori yang terbentuk termasuk mikropori nm (Sing *et al.*, 1985).

Pencangkakan gugus sulfonat ke dalam partikel silika

Pada Gambar 7, terlihat bahwa hasil *grafting* (pencangkakan) memiliki beberapa puncak yang khas pada dua spektrum yang dihasilkan. Untuk panjang gelombang 3648 cm^{-1} , terdapat puncak yang menunjukkan adanya gugus SI-OH (silika) pada kedua spektrum tersebut. Selanjutnya, pada panjang gelombang antara 1100 – 1220 cm^{-1} yang menunjukkan identifikasi panjang gelombang untuk S-O (sulfonat), terdapat puncak yang khas untuk spektrum silika yang telah melewati proses *grafting*. Hal ini membuktikan bahwa proses *grafting* telah berhasil dilakukan.

Kapasitas ionik dengan analisis titrimetri asam-basa

Kapasitas ionik silika pada proses penghilangan PEG dengan ekstraksi solvothermal lebih besar dari pada kalsinasi. Hal ini disebabkan terjadinya

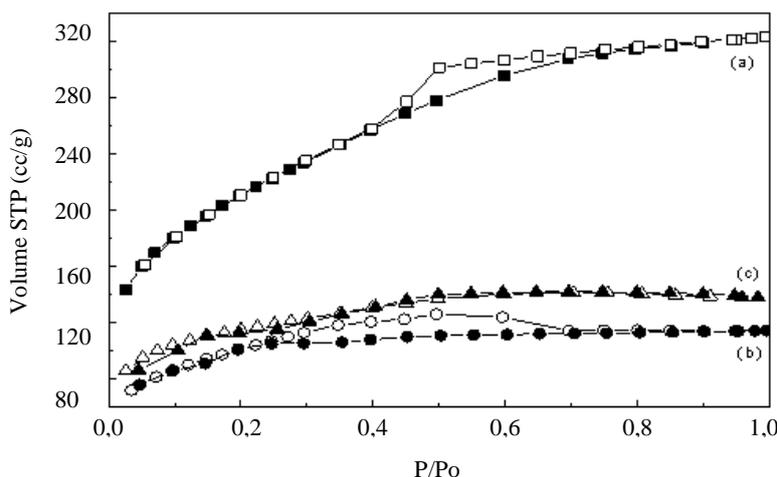
pengerutan selama proses kalsinasi (Tabel 1). Kapasitas ionik terbesar (12.600) diperoleh pada sampel hasil solvothermal dengan konsentrasi PEG 0,0044 g/mL. Kapasitas ionik ini sudah mendekati kapasitas ionik dari resin dimana kapasitas ionik resin penukar ion sebesar 12,864 mmol/g. Dengan demikian katalis silika tersulfonasi ini layak untuk menggantikan katalis yang sekarang dipakai, sehingga perlu diujicobakan dalam proses pembuatan pelumas berbasis minyak nabati, terutama minyak sawit.

Penambahan templat yang jauh lebih besar tidak memberikan penambahan kapasitas ionik yang signifikan. Hal ini sesuai dengan hasil uji BET yang menunjukkan silika pada konsentrasi 0,0044 g/mL memiliki ukuran pori yang lebih besar, sehingga memungkinkan sulfonat yang *tergrafting* semakin banyak, dengan kapasitas ioniknya pun semakin besar.

Tabel 1. Hasil analisa titrimetri asam basa.

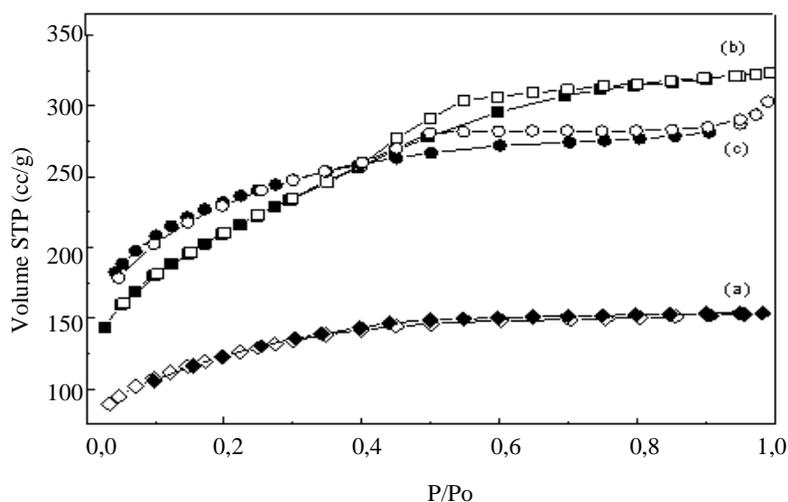
Table 1. The analysis results of acid-base titrimetric.

No.	Konsentrasi PEG PEG Concentration (g/mL)	Kapasitas ionik (Ionic capacity) Mili eq/g sampel (Mili eq/g sample)	
		Solvothermal	Kalsinasi
1	0,0044	12,603	9,890
2	0,0089	12,308	9,397
3	0,0133	11,694	10,897
4	0,0178	12,048	6,203
5	0,0222	12,395	11,653



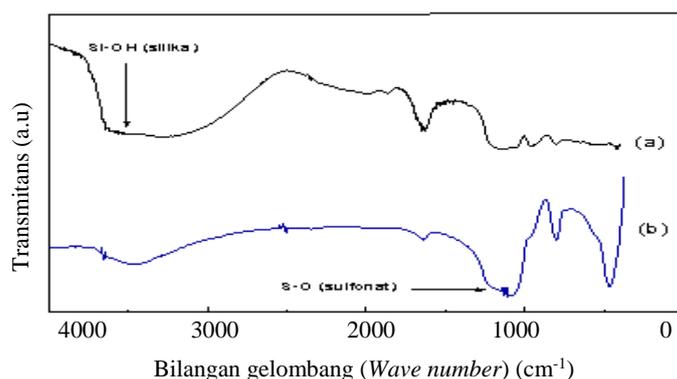
Gambar 5. Isotherm adsorpsi-desorpsi setelah proses penghilangan templat pada PEG 0,0089 g/mL, (a) Ekstraksi Solvothermal, (b) Kalsinasi dan (c) Tanpa proses penghilangan templat.

Figure 5. Adsorption-desorption isotherm after the template removal process on PEG 0.0089 g/mL, (a) the Solvothermal Extraction, (b) calcination, and (c) Without template removal process.



Gambar 6. Isotherm adsorpsi-desorpsi dengan variasi konsentrasi dengan metode penghilangan templat dengan solvothermal, (a) PEG 0 g/mL, (b) PEG 0,0089 g/mL dan (c) PEG 0,0222 g/mL

Figure 6. Adsorption-desorption isotherm with the variation of the concentration using the removal of the template by the solvothermal method, (a) PEG 0 g/mL, (b) PEG 0.0089 g/mL and (c) PEG 0.0222 g/mL.



Gambar 7. Analisa FTIR (a) sebelum grafting dan (b) sesudah grafting

Figure 7. FTIR analysis of (a) before grafting, and (b) after grafting

Kesimpulan

Silika tersulfonasi telah berhasil disintesis dari sodium silikat melalui metode sol-gel dengan pencangkakan gugus sulfonat. Templat PEG yang digunakan dalam proses tersebut dapat dihilangkan baik dengan cara kalsinasi maupun dengan ekstraksi solvothermal. Metode solvothermal menghasilkan silika dengan kapasitas ion terbesar, yaitu 12,603 mmol/g, sehingga silika tersulfonasi tersebut layak untuk menggantikan katalis yang sekarang digunakan, dan perlu diujicobakan dalam proses pembuatan pelumas berbasis minyak sawit.

Daftar Pustaka

- Andriayani (2005). Senyawa heteropolyacid dan garam-garamnya sebagai katalis pada sistem heterogen dalam pelarut organik. *Skripsi*. Medan, Jurusan Kimia FMIPA Universitas Sumatera Utara.
- Badan Pusat Statistik (2013). Data Produksi CPO di Indonesia. *Diunduh dari*: http://bps.go.id/tab_sub/view.php?kat=3&tabel=1&daftar=1&id_subyek=54&otab=3 [15 Desember 2013]
- Chavan F, B Madje, J Bharad, M Ubale, M Ware, Shingare & N Shinde (2008). Silicagel supported nahso4 catalyzed organic reaction: an efficient synthesis of coumarins. *Bull Catal Soc of India* 7, 41-45.

- Fang L, K Zhang, X Li, H Wu & P Wu (2012). Preparation of a carbon silica mesoporous composites functionalized with sulfonic acid groups and its application to the production of biodiesel. *Chinese J Catal* 33, 114-122.
- Gupta R, V Kumar, M Gupta & S Paul (2008). Silica supported zinc chloride catalyzed acetylation of amines, alcohols and phenols. *Indian J Chem* 47, 1739-1743.
- Karen W, H James & Clark (2010). Solid acids and their use as environmentally friendly catalysts in organic synthesis. *Pure Appl Chem* 72, 1313-1319.
- Ling Wu, CY Jimmy, W Xinchun, L Zhang & Y Jiaguo (2005). Characterization of mesoporous nanocrystalline TiO₂ photocatalysts synthesized via a sol-solvent thermal process at a low temperature. *J Solid State Chem* 178, 321-328.
- Liu R, X Wang, X Zhao & P Feng (2008). Sulfonated ordered mesoporous carbon for catalytic preparation of biodiesel. *Carbon* 46, 1664-1669.
- Patricia V, M Sevilla & B Fuertes (2012). Sulfonated mesoporous silicacarbon composites and their use as solid acid catalyst. *Appl Surface Sci* 261, 574-578.
- Setyawan H & R Balgis (2012). Mesoporous silicas prepared from sodium silicate using gelatin template-ing. *Asia-Pacific J Chem Engine* 7, 448-454.
- Shaterian HR & H Yarahmadi (2008). Sodium hydrogen sulfate as effective and reusable heterogeneous catalyst for the one-pot preparation of amidoalkyl naphthols. *Arkivoc* (ii), 105-114.
- Sing KWS, DHW Everett, RA Haul, L Moscou, J Pierotti, J Rouquerol & T Siemieniewska (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Appl. Chem* 57. p. 603.
- Sun, Y Ma, S Du, Y Yuan, L Wang, S Yang, J Deng & FS Xiao (2005). Solvent free preparation of nanosized sulfated zirconia with bronsted acidic sites from a simple calcinations. *J Phys Chem* 109, 2567-2572.
- Surya S (2007). Sintesis TiO₂ mesopori menggunakan template PEG dan karakterisasinya sebagai fotokatalis untuk degradasi gas formalinhide. *Skripsi*. Jakarta, Universitas Indonesia. p 39-45.
- Wahyu BS (2012). *Minyak Sawit Sebagai Bahan Baku Pelumas Sintetis*. Diunduh dari : <http://www.bumn.go.id/ptpn5/berita/4523/> [26 Maret, 2012]
- Yang X, S Liao & Z Liang (2011). Gelatin-assisted templateing route to synthesize sponge-like mesoporous silica with bimodal porosity and lysozyme adsorption behavior. *Microporous & Mesoporous Materials* 143, 263-268.
- Zhang, Qinghong & G Lian (2000). Effects of calcinations on the photocatalytic properties of nanosized TiO₂ powder prepared by TiCl₄ hydrolysis. *J Appl Catal* 26, 207-215.