

PENGARUH LAJU ALIR GAS PEMBAWA TERHADAP PEMBUATAN KATALIS HETEROGEN NANOKOMPOSIT ZnO/Fe_2O_3

Arif Jumari*, Hasan Hisbullah, Syafi'ul Umam

Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Sebelas Maret
Jl. Ir. Sutami no. 36 A, Surakarta 27126 Telp/fax:0271-632112

*Email: arifjumari@yahoo.com

Abstract: Biodiesel is an alternative fuel. Biodiesel was produced through the transesterification of vegetable oils or animal with the aid of a catalyst. One of them is the ZnO heterogeneous catalyst which have high reaction yield. To increase the yield of the reaction, the size of the catalyst needs to be minimized, but the separation be more difficult. Fe_2O_3 compounds was added to separation due to its magnetic properties. This study was conducted to obtain nano-composite ZnO/Fe_2O_3 heterogeneous catalysts and determine the effect of carrier gas flow rate on the characteristics of the catalyst particle by pyrolysis flame spray method. Precursor solution of $Zn(NO_3)_2$ and $Fe(NO_3)_3$ was nebulized on Nebulizer OMRON NEU-17 and flows to the burner tube with the different carrier gas flow rate. At the same time, LPG gas burners and combustion air was passed through the inner and outer annular burner. The solid combustion products was inhaled by exhauster and filtered by using a particle filter. The solid particles obtained was analyzed by XRD, SEM, and BET. The results of XRD analysis showed that the smaller the carrier gas flow rate the greater intensity of radiation so that it gained the better crystallinity. The results of SEM and BET analysis showed that the mostly of the particles were nano-sized. So the smaller the carrier gas flow rate, the smaller diameter is formed and the larger the specific surface area.

Keywords: nanocomposite, carrier gas, flame spray pyrolysis

PENDAHULUAN

Biodiesel merupakan bahan bakar yang dipakai sebagai alternatif bagi bahan bakar mesin diesel dan terbuat dari sumber terbarukan seperti minyak nabati. Biodiesel memiliki kelebihan lain dibanding dengan solar, yakni : (1). Angka setana lebih tinggi (>57) sehingga efisiensi pembakaran lebih baik dibanding dengan minyak solar. (2). Biodiesel diproduksi dari bahan pertanian sehingga dapat terus diperbaharui. (3). Ramah lingkungan karena tidak ada emisi gas sulfur. (4). Aman dalam penyimpanan dan transportasi/pengangkutan karena tidak mengandung racun. (5). Meningkatkan nilai produk pertanian Indonesia. (6). Memungkinkan diproduksi dalam skala kecil dan menengah sehingga bisa diproduksi di daerah pedesaan.

Biodiesel dihasilkan melalui proses yang disebut reaksi esterifikasi asam lemak bebas atau reaksi transesterifikasi trigliserida dengan alkohol dengan bantuan katalis dan dari reaksi ini akan dihasilkan metil ester/etil ester asam lemak dan gliserol.

Katalis adalah suatu zat yang berfungsi mempercepat laju reaksi dengan menurunkan energi aktivasi, namun tidak menggeser letak keseimbangan. Penambahan katalis bertujuan

untuk mempercepat reaksi dan menurunkan kondisi operasi. Katalis yang dapat digunakan dapat berupa katalis homogen atau heterogen.

Katalis homogen merupakan katalis yang mempunyai fasa sama dengan reaktan dan produk. Katalis homogen yang banyak digunakan pada reaksi transesterifikasi adalah katalis basa/alkali seperti kalium hidroksida (KOH) dan natrium hidroksida (NaOH). Penggunaan katalis homogen ini mempunyai kelemahan yaitu: bersifat korosif, berbahaya karena dapat merusak kulit, mata, paru-paru bila tertelan, sulit dipisahkan dari produk sehingga terbang pada saat pencucian, mencemari lingkungan, tidak dapat digunakan kembali, menghasilkan produk samping yaitu sabun. (Widyastuti, L., 2007) Keuntungan dari katalis homogen adalah tidak dibutuhkannya suhu dan tekanan yang tinggi dalam reaksi.

Katalis heterogen merupakan katalis yang mempunyai fasa yang tidak sama dengan reaktan dan produksi. Jenis katalis heterogen yang dapat digunakan pada reaksi transesterifikasi adalah CaO dan MgO. Keuntungan menggunakan katalis ini adalah: mempunyai aktivitas yang tinggi, kondisi reaksi yang ringan, masa hidup katalis yang panjang biaya katalis yang rendah, tidak korosif, ramah

lingkungan dan menghasilkan sedikit masalah pembuangan, dapat dipisahkan dari larutan produksi sehingga dapat digunakan kembali (Bangun, N., 2008).

Katalis berbasis material oksida menarik untuk dipelajari. Hal ini dikarenakan material oksida aman, murah, mudah diproduksi, dan ketersediaan bahan bakunya melimpah di Indonesia. Material oksida yang sudah diteliti dan dipublikasikan antara lain ZrO_2-SiO_2 , KOH/ZrO_2-SiO_2 , $CO_2O_3-SiO_2$, Na_2O-SiO_2 , $La_2O_3(10\%)-MCM-41$, $MgO(10\%)-MCM-41$, $BaO(10\%)-MCM-41$, CaO , dan MgO . Dari katalis tersebut, yang mempunyai aktivasi yang baik adalah $La_2O_3(10\%)-MCM-41$, Na_2O-SiO_2 , dan CaO dengan konversi berturut-turut sebesar 81%, 76%, dan 67% (Pinto et al., 2005).

Perkembangan nanoteknologi menjadi dasar baru dalam setiap perkembangan teknologi akhir-akhir ini. Nanokomposit berasal dari istilah nano dan komposit. Istilah nano ditujukan untuk ukuran yang lebih kecil dari 100 nm. Komposit ditujukan untuk gabungan dari dua atau lebih partikel. Nanokomposit (gabungan dari dua atau lebih partikel yang berukuran kurang dari 100 nm) menunjukkan properti fisis dan kimia yang lebih baik dari partikel *bulk*-nya (berukuran mikron). (Rao and Muller, 2004)

ZnO sebagai material oksida tunggal, menunjukkan potensi yang besar untuk digunakan sebagai katalis padat seperti dilaporkan J. Jitputti et al. (2006), walaupun mempunyai *yield* yang lebih rendah dibandingkan dengan SO_4^{2-}/ZrO_2 dan SO_4^{2-}/SnO_2 dengan *yield* sebesar 86.1%. Tetapi biodiesel yang diproduksi dengan katalis ZnO mempunyai kandungan *methyl ester* yang tinggi, yaitu sebesar 98.9%.

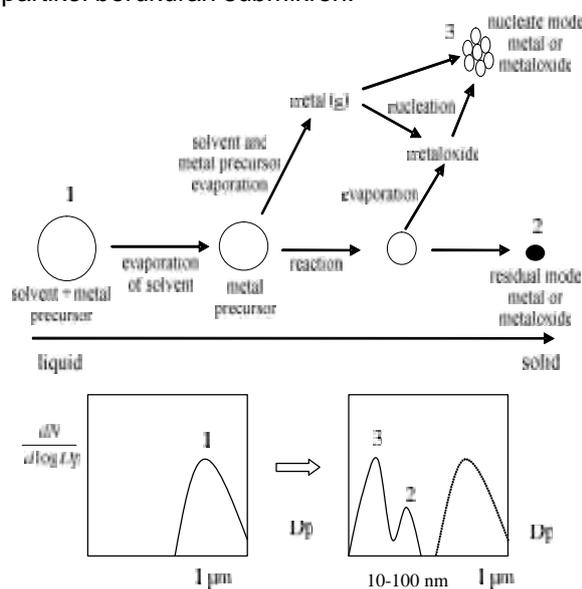
Penambahan Fe_2O_3 nanopartikel pada matrik ZnO berfungsi mempermudah pemisahan katalis nanokomposit ZnO/ Fe_2O_3 dari produk biodiesel karena Fe_2O_3 nanopartikel bersifat magnetik. Pemisahan katalis ini akan dengan mudah dilakukan dengan medan magnet.

Flame spray pyrolysis adalah proses yang mensintesa partikel yang cara mengubah bahan prekursor yang biasanya berupa larutan menjadi material yang tergantung pada prekursor yang digunakan dengan memanfaatkan sumber panas flame (Kammler et al., 2001).

Keunggulan Metode *Flame Spray Pyrolysis* apabila dibandingkan dengan metode yang lain menurut Purwanto et al. (2006) diantaranya adalah (1). Efisiensi. *Flame Spray Pyrolysis* membutuhkan waktu yang jauh lebih cepat dibandingkan metode-metode lain untuk memproduksi partikel nano (*high productivity*).

(2). Kualitas partikel. Dengan *Flame Spray Pyrolysis* partikel yang dihasilkan langsung kering tanpa ada bahan kimia yang lain. Jika kita menggunakan H_2 sebagai *fuel*, karbon tidak akan terbentuk. Bila dibandingkan kristalinitasnya, hasil dari *Flame Spray Pyrolysis* juga lebih baik karena diproses pada temperatur tinggi. Semakin tinggi kristalinitas material akan mempunyai sifat-sifat yang semakin baik. (3). Kontinuitas dan *scalability process*. *Flame Spray Pyrolysis* merupakan proses yang sudah diaplikasikan untuk industri pada produksi silika dan titania.

Berikut merupakan skema pembuatan nanopartikel dengan metode *flame spray pyrolysis* untuk menghasilkan nanopartikel atau partikel berukuran submikron.



Gambar 1. Bagan Pembentukan Partikel dari Liquid Droplet pada Metode *Flame Spray Pyrolysis* (J. M. Makela et al., 2004)

Dalam penelitian ini, larutan induk yang digunakan adalah larutan besi nitrat dan seng nitrat, sedangkan metode yang dipakai adalah *flame spray pyrolysis*. Pemilihan metode ini didasarkan pada keunggulannya bila dibandingkan dengan metode lain. *Flame Spray Pyrolysis* telah terbukti sebagai metode yang mampu memiliki *production rate* yang sangat mungkin diaplikasikan pada industri. Selain itu, metode ini telah diteliti untuk memproduksi berbagai jenis nanopartikel, baik material tunggal maupun komposit. (Hee Dong Jang, et al., 2001).

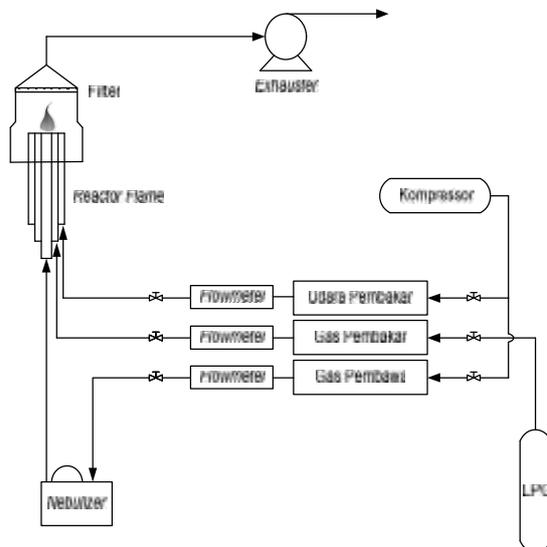
Pada penelitian ini kami melakukan penelitian Pengaruh laju alir gas pembawa terhadap pembuatan katalis heterogen nanokomposit ZnO/ Fe_2O_3 . Jika laju alir gas

pembawa diubah-ubah kecepatannya, maka laju alir tersebut dapat digunakan sebagai variabel bebas yang dapat mempengaruhi ukuran diameter partikel yang dihasilkan. Hasil yang diperoleh akan dianalisis dengan XRD, SEM, dan BET.

METODE PENELITIAN

Bahan-bahan kimia yang digunakan dalam penelitian adalah $Zn(NO_3)_2$ dan $Fe_2(NO_3)_3$ sebagai larutan *precursor*, gas pembakar (LPG) yang digunakan untuk membakar larutan $Zn(NO_3)_2$ dan $Fe_2(NO_3)_3$ yang telah dinebulasi ke dalam *burner*, serta udara dari kompresor sebagai udara pembakar (*oxidant gas*).

Peralatan yang digunakan dalam penelitian adalah *nebulizer*, *burner*, *exhauster*, kompresor, tabung LPG, *flowmeter*, *particle filter*, selang dan klem, serta pipa U dan pipa venturi. Kemudian susun semua alat seperti pada gambar 2.



Gambar 2. Rangkaian Alat Percobaan Sintesis Katalis Heterogen Nanokomposit ZnO/Fe_2O_3

Prosedur pertama adalah mengisi *nebulizer* dengan larutan $Zn(NO_3)_2$ dan $Fe(NO_3)_3$ dengan perbandingan Volume tertentu sebagai larutan *precursor*. Kemudian mengeset kecepatan gas pembakar (LPG) dan kecepatan pengkabutan *nebulizer* dengan kecepatan konstan. Langkah selanjutnya menyalakan *burner* dengan mengalirkan gas pembakar (LPG) dengan kecepatan konstan pada bagian anulus luar *burner*. Sementara kecepatan udara pembakar dari kompresor dialirkan melalui anulus dalam *burner* dan menyesuaikan hingga didapat nyala api biru. Kemudian Mengeset kecepatan gas Pembawa dengan variasi kecepatan tertentu dan menghidupkan *nebulizer* sehingga cairan *precursor* ternebulisasi dan

tersebur ke dalam *burner* melalui *tube* terdalam dari *burner*. Warna nyala api dalam *burner* akan berubah dari biru menjadi jingga karena aliran umpan tersebut. Yang terakhir Melakukan pembakaran selama $\pm 4-6$ jam untuk setiap variabel laju alir gas pembawa. Pada akhir pembakaran, *particle filter* diambil dan dipisahkan serbuknya untuk selanjutnya dianalisis.

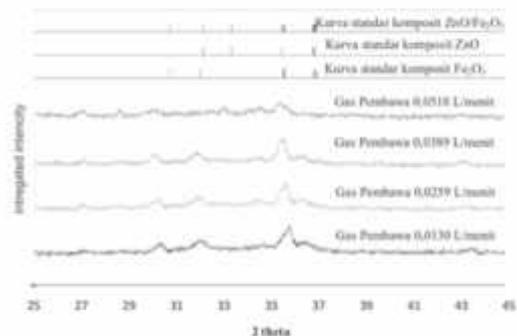
Produk yang dihasilkan kemudian dianalisa dengan XRD (*X-Ray Diffraction*) untuk mengetahui bahwa serbuk yang dihasilkan adalah partikel nanokomposit ZnO/Fe_2O_3 , SEM (*Scanning Electronic Microscopy*) digunakan untuk mengetahui morfologi partikel ZnO/Fe_2O_3 , dan BET (*Brunauer-Emmett-Teller*) untuk mengetahui luas permukaan spesifik ZnO/Fe_2O_3 .

HASIL DAN PEMBAHASAN

Analisis XRD

Penggunaan analisis XRD dapat diketahui apakah sampel yang dianalisa tersebut benar-benar senyawa komposit ZnO/Fe_2O_3 atau bukan, dengan cara membandingkan kurva standar ZnO dan Fe_2O_3 . Ketinggian puncak (intensitas penyinaran) yang dihasilkan akan mempengaruhi tingkat kristalinitas sampel tersebut. Semakin besar nilai intensitas penyinaran atau semakin tinggi puncak pada kurva, maka tingkat kristalinitas juga semakin bagus.

Setelah dilakukan percobaan dengan menggunakan larutan *precursor* berupa campuran $Zn(NO_3)_2$ 1 N dan $Fe(NO_3)_3$ 1 N dengan komposisi volume tertentu dan variasi laju alir gas pembawa, maka dengan analisis SEM diperoleh hasil yang dibuat grafik sebagai berikut :



Gambar 3. Grafik Hasil XRD dengan Laju Alir Gas Pembawa Tertentu

Dari Gambar 3 di atas, dapat dilihat bahwa puncak-puncak terjadi pada derajat penyinaran tertentu sesuai dengan sampel yang dianalisis. Pada analisis hasil dari penelitian ini puncak-puncak terjadi di beberapa titik, dan

terdapat tiga titik puncak yang hampir sama dengan titik puncak pada kurva standar untuk ZnO/Fe₂O₃. Perbandingan tiga titik yang mendekati data standar ZnO/Fe₂O₃ tersebut dapat dilihat pada Tabel 1. Dari data tersebut dapat diketahui bahwa partikel yang dihasilkan memiliki kandungan utama ZnO/Fe₂O₃, karena derajat peninarannya mendekati dengan derajat peninaran standar (2θ) untuk ZnO/Fe₂O₃.

Namun dari hasil tersebut terdapat tiga titik yang tidak sama persis dengan data standar untuk ZnO/Fe₂O₃, hal ini kemungkinan disebabkan karena adanya impuritis pada sampel yang didapat, sehingga kurva yang didapatkan tidak sama persis dengan kurva standar senyawa komposit ZnO/Fe₂O₃.

Tabel 1. Perbandingan Derajat Peninaran (2.) antara Hasil Analisis dengan Data Standar untuk Senyawa Komposit ZnO/Fe₂O₃

No.	2θ (Hasil analisis)	2θ (Standar untuk ZnO/Fe ₂ O ₃)
1	30.200	30.795
2	32.100	32.354
3	35.200	35.302

Laju alir gas pembawa akan mempengaruhi reaksi pembakaran di *flame reactor*. Semakin tinggi laju alir gas pembawa, maka reaksi pembakaran berlangsung kurang sempurna, bahkan ada droplet yang belum sempat terbakar. Hal ini terjadi karena terlalu cepatnya laju alir gas pembawa mendorong droplet-droplet dari *nebulazer* menuju ke *burner*, sehingga waktu untuk reaksi pembakarannya terlalu cepat. Sebaliknya semakin rendah laju alir gas pembawa, maka reaksi pembakaran berlangsung sempurna dan semua droplet akan terbakar. Hal ini disebabkan oleh waktu pembakaran yang lebih lama.

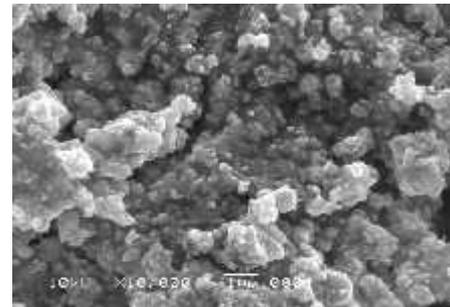
Dari Gambar 3 dapat dilihat bahwa variasi laju alir gas pembawa berpengaruh terhadap *integrated intensity* (intensitas peninaran). Hal ini ditunjukkan dengan adanya perbedaan intensitas peninaran untuk laju alir gas pembawa yang berbeda. Intensitas peninaran optimum terjadi saat laju alir gas pembawa sebesar 0,0130 L/menit. Urutan intensitas peninaran dari yang terbesar adalah saat laju alir gas pembawa sebesar 0,0130 L/menit; 0,0259 L/menit; 0,0389 L/menit; dan yang paling kecil saat 0,0518 L/menit.

Dari pembahasan di atas didapat hubungan bahwa, semakin kecil laju alir gas pembawa menyebabkan intensitas peninaran semakin besar sehingga kristalinitas semakin

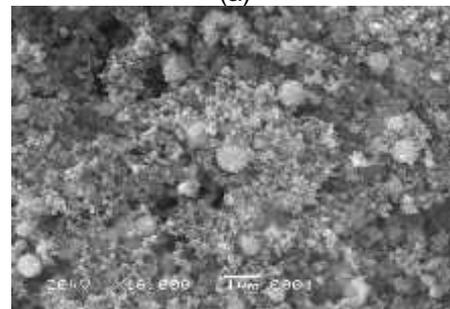
baik. Dari hasil percobaan dapat disimpulkan bahwa tingkat kristalinitas paling bagus terjadi saat laju alir gas pembawa sebesar 0,0130 L/menit.

Analisis SEM

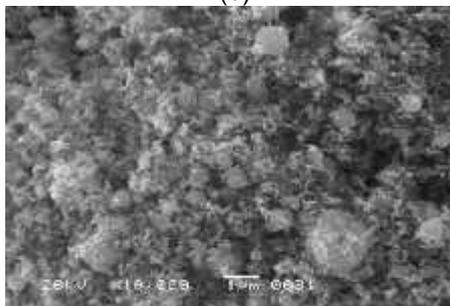
Dengan analisis SEM dapat diperoleh hasil sebagai berikut :



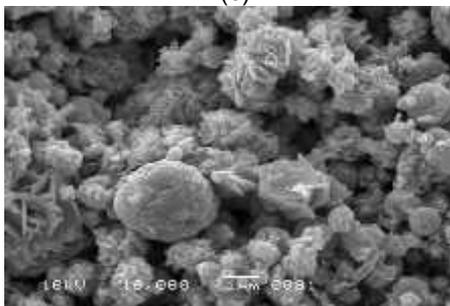
(a)



(b)



(c)



(d)

Gambar 4. Hubungan antara diameter partikel dengan laju alir gas pembawa: (a) 0,0130 L/menit, (b) 0,0259 L/menit, (c) 0,0389 L/menit, (d) 0,0518 L/menit.

Dengan menggunakan analisis SEM dapat dilihat bahwa sebagian partikel sudah berukuran nano. Hal ini dapat dilihat dengan perbandingan ukuran skala yang tampak pada gambar dengan menghitungnya pada perbandingan skala pada satuam μm dan cm .

Dari Gambar 4 hasil analisis SEM dapat dilihat bahwa variasi laju alir gas pembawa berpengaruh terhadap diameter partikel. Hal ini ditunjukkan dengan gambar diameter partikel yang terlihat semakin besar. Diameter partikel paling kecil terbentuk saat laju alir gas pembawa sebesar 0,0130 L/menit. Urutan diameter partikel dari yang terkecil adalah saat laju alir gas pembawa sebesar 0,0130 L/menit; 0,0259 L/menit; 0,0389 L/menit; dan yang paling besar saat 0,0518 L/menit.

Dari pembahasan di atas didapatkan hubungan bahwa semakin kecil laju alir gas pembawa maka semakin kecil diameter yang terbentuk. Dari gambar di atas juga menunjukkan bahwa partikel yang dihasilkan teraglomerasi atau terjadi penggumpalan. Hal ini mungkin disebabkan karena Fe_2O_3 bersifat higroskopis, sehingga merekatkan partikel-partikel yang dihasilkan.

Analisis BET

Dari analisis BET digunakan dapat diketahui luas permukaan spesifik senyawa komposit $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ yang dihasilkan yang dapat dilihat pada Tabel 2, sebagai berikut :

Tabel 2. Data Hubungan antara Laju Alir Gas Pembawa, Luas Permukaan Spesifik Partikel, dan Diameter Partikel

No.	Laju Alir Gas Pembawa (L/menit)	Luas Permukaan Spesifik Senyawa $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (m^2/g)	Diameter Partikel (nm)
1.	0,0130	37,82	28,27869
2.	0,0259	24,64	43,40503
3.	0,0389	41,95	25,49464
4.	0,0518	9,31	114,8765

Hasil analisis BET di atas dapat dilihat bahwa luas spesifik partikel $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ yang dihasilkan berbanding terbalik dengan variasi laju alir gas pembawa, namun diameter partikel yang dihasilkan berbanding lurus dengan variasi laju alir gas pembawa. Dari Tabel 2 di atas, dapat diketahui luas permukaan spesifik partikel, sehingga dapat dihitung diameter partikel tersebut dan dapat diketahui bahwa partikel

padat yang dihasilkan dalam penelitian ini sebagian besar sudah berukuran nanopartikel.

Variabel laju alir gas pembawa berpengaruh pada ukuran partikel yang dihasilkan, yaitu semakin besar laju alir gas pembawa maka semakin kecil luas permukaan spesifik partikel yang dihasilkan, namun semakin besar diameter partikel yang dihasilkan. Hal ini disebabkan karena pada saat laju alir gas pembawanya kecil maka kontak antara droplet dengan nyala api di *burner* lebih lama sehingga waktu pembakaran lebih lama dan reaksi pembakaran terjadi dengan sempurna yang mengakibatkan droplet dapat berubah menjadi ukuran nano. Sebaliknya ketika laju alir gas pembawa besar maka kontak antara droplet dengan nyala api di *burner* lebih sedikit/ cepat sehingga waktu pembakaran sebentar dan reaksi pembakaran terjadi kurang sempurna.

Pada laju alir gas pembawa sebesar 0,0389 L/menit ternyata didapat diameter partikel paling kecil. Hal ini mungkin disebabkan pada laju alir gas pembawa tersebut nyala api *burner* paling konstan dan tidak terjadi pergolakan. Nyala api yang konstan ditandai dengan warna api yang selalu biru dan jarang berwarna kuning-kemerahan. Hal ini mengakibatkan reaksi pembakaran berlangsung secara sempurna karena didapat suhu pembakaran yang konstan.

Dari pembahasan di atas, diketahui bahwa ukuran partikel yang dianalisis dengan SEM hampir sama dengan hasil analisis dengan BET yaitu sebagian besar sudah berukuran nanopartikel. Pada hasil analisis SEM sebagian besar sudah berbentuk nanopartikel akan tetapi kebanyakan mengalami penggumpalan dan hanya terlihat beberapa partikel yang masih berukuran submikron dan mikron. Hal ini disebabkan karena pada analisis SEM partikel tersebut terjadi penggumpalan Fe_2O_3 yang bersifat higroskopis, sehingga merekatkan partikel-partikel yang dihasilkan. Sedangkan hasil analisis BET diketahui bahwa sebagian besar partikel sudah berukuran nano dan hanya sedikit yang berukuran submikron.

KESIMPULAN

Dari hasil Penelitian Pengaruh Laju Alir Gas Pembawa terhadap Pembuatan Katalis Heterogen Nanokomposit $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ini dapat disimpulkan bahwa katalis heterogen nanokomposit $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ dapat diperoleh dari sintesis $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ dan $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ sebagai precursor dengan Metode *Flame Spray Pyrolysis*. Dalam pembuatan katalis heterogen nanokomposit $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ini didapatkan bahwa laju alir gas pembawa yang menghasilkan

intensitas penyinaran optimum akan menghasilkan partikel dengan diameter yang terkecil.

DAFTAR PUSTAKA

- Basri, S., 1996, "Kamus Kimia", PT. Rineka Cipta, Jakarta
- Bangun, N., Sembiring, S. B, Siahaan, D., 2008, "Dimetil Ester Rantai Panjang Sebagai Energi Biodiesel Hasil Turunan Asam Oleat Minyak Kelapa Sawit", Laporan Hasil Penelitian Fakultas MIPA USU, Medan
- Jang, H. D., 2001, "Experimental Study of Synthesis of Silica Nanoparticles by a Bench-Scale Diffusion Flame Reactor", Powder Technology 119, p.p 102-108
- Jumari, A., Distantina, S., Purwanto, A., 2009, "Pengaruh Jenis Gas Pembawa Terhadap Karakteristik Produk Perak Pada Sintesis Perak Nanopartikel Dari Limbah Fotografi Dengan Metode Flame Spray Pyrolysis", Ekulibrium Vol 7. No. 1. Januari 2009 : 29-35
- Kammler, N.K., Madler, L., Mueller, R., and Pratsinis, S.E., 2001, "Flame Synthesis of Nanoparticles, Chemical Engineering Technology" Vol. 14 no. 7, p.p 518-521
- Makela, J. M., Hellsten, S., Silvonen, J., Vippola, M., Levanen, E., and Mantyla, T., 2004, "Generation of Metal and Metal Oxide Nanoparticles by Liquid Flame Spray Pyrolysis", Journal of Material Science 29, p.p 2783-2788
- Ningtyas, Lukita dan Amerina, Ginza Devisi, 2011, "Sintesis Aluminium Zinc Oxide (AZO) Powder Dengan Metode Spray Pyrolysis", ITS-Undergraduate-13741-2306100120
- Purwanto, A., Lenggono, I. W., Chang, H., and Okuyama, K., 2006, "Preparation of Submicron and Nanometer Sized Particles of Y₂O₃: Eu³⁺ by Flame Spray Pyrolysis using Ultrasonic and Two Fluid Atomizers", Journal of Chemical Engineering of Japan 39, p.p 68-76