

Kode>Nama Rumpun Ilmu :774/Pendidikan
Kimia

LAPORAN AKHIR
PENELITIAN DESENTRALISASI
PENELITIAN DASAR UNGGULAN PERGURUAN TINGGI



**MODIFIKASI DAN KARAKTERISASI KATALIS TITANIA YANG
DIDUKUNG KARBON MESOPORI DARI TULANG IKAN
UNTUK OKSIDASI STIRENA DENGAN
HIDROGEN PEROKSIDA SEBAGAI OKSIDAN**

TIM PENGUSUL

Ketua : Dr. Mukhamad Nurhadi, M.Si
Anggota : 1. Dr. Teguh Wirawan, M.Si
2. Ratna Kusumawardani, S. Si, M. Pd

UNIVERSITAS MULAWARMAN
November 2021

HALAMAN PENGESAHAN

Judul Penelitian	: MODIFIKASI DAN KARAKTERISASI KATALIS TITANIA YANG DIDUKUNG KARBON MESOPORI DARI TULANG IKAN UNTUK OKSIDASI STIRENA DENGAN HIDROGEN PEROKSIDA SEBAGAI OKSIDAN
Kode>Nama Rumpun Ilmu	: 774 / Pendidikan Kimia
Ketua Peneliti a. Nama Lengkap b. NIDN c. Jabatan Fungsional d. Program Studi e. No. Hp f. Alamat surel (e-mail)	: Prof. Dr. Mukhamad Nurhadi, M.Si : 0015046903 : Guru Besar : Pendidikan Kimia : 081520935028 : nurhadi1969@yahoo.co.id
Anggota Peneliti (1) a. Nama Lengkap b. NIDN c. Perguruan tinggi	: Dr. Teguh Wirawan, M.Si : 0020026903 : Universitas Mulawarman
Anggota Peneliti (2) a. Nama Lengkap b. NIDN c. Perguruan tinggi	: Ratna Kusumawardani, S.Si, M.Pd : 0022028306 : Universitas Mulawarman
Lama Penelitian Penelitian tahun ke Biaya Tahun Berjalan ke 1	: 2 Tahun : 1 : Rp. 170.810.000,-

Samarinda, November 2021

Mengetahui,
DekanProf. Dr. H. Muh. Amir M., M.Kes
NIP. 196010271985031003

Ketua Peneliti,

Prof. Dr. Mukhamad Nurhadi, M.Si
NIP. 196904151994121002Mengetahui,
Ketua Lembaga PenelitianAnton Rahmadi, STP, MSc, PhD
NIP. 198004012005011001

DAFTAR ISI

Halaman Judul	i
Halaman Pengesahan	ii
DAFTAR ISI	iii
ABSTRAK	iv
BAB 1. LATAR BELAKANG	1
1.1 Latar Belakang Masalah	1
1.2 Rumusan Masalah	2
1.3 Tujuan Penelitian	2
1.4 Urgensi Penelitian	2
BAB 2. TINJAUAN PUSTAKA	3
2.1 Amplang	3
2.2 Limbah Tulang Ikan	4
2.3 Katalis.....	4
2.4 Pengoksidan Stirena	5
BAB 3. METODE PENELITIAN	7
3.1 Rancangan Penelitian	7
3.2 Rancangan Tahun Pertama	7
3.3 Rancangan Tahun Kedua	10
BAB 4. KINERJA KATALITIK TiO₂ – KARBON MESOPORI BERASAL DARI TULANG IKAN UNTUK OKSIDASI STIRENA DENGAN HIDROGEN PEROKSIDA SEBAGAI OKSIDATOR.....	14
BAB 5. STUDI KINETIK OKSIDASI STIRENA YANG DIKATALISIS OLEH TITANIA-KARBON TERSULFONASI TURUNAN TULANG IKAN.....	30
PUSTAKA	47

ABSTRAK

Kalimantan Timur adalah salah satu provinsi di Indonesia yang memiliki garis pantai terpanjang serta memiliki potensi hasil tangkapan ikan yang terbesar. Industri olahan ikan banyak terdapat di propinsi ini khususnya di Samarinda dan Bontang. Dampak adanya industri olahan ikan adalah munculnya limbah tulang ikan yang jumlahnya sangat besar. Limbah tulang ikan belum dimanfaatkan secara optimal. Penelitian ini bertujuan untuk merekayasa limbah tulang ikan sebagai sumber karbon mesopori untuk pendukung katalis titania dalam reaksi oksidasi stirena dengan hidrogen peroksida sebagai oksidan. Rekayasa tulang ikan menjadi karbon mesopori untuk mendukung katalis titania meliputi proses karbonasi, sulfonasi, dan impregnasi. Karakterisasi katalis dilakukan menggunakan FTIR, XRD, SEM-EDX, dan BET. Pengujian aktivitas dan selektifitas produk dari semua katalis dilakukan menggunakan reaksi pengoksidaan stirena dengan hydrogen peroksida sebagai oksidan. Aktivitas katalis dilihat dari besarnya konversi stirena dan selektifitas produk. Ditahun pertama difokuskan untuk membandingkan katalis TiO_2/CFB , $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CFB}$ dan CuO/CFB . Ditahun kedua membandingkan katalis titania dari segi pengaruh sulfonasi, variasi suhu karbonasi dan variasi jumlah titanium yang diimpregkan. Luaran wajib dari penelitian ini adalah mempublikasi artikel di jurnal Scopus Q3 dengan capaian TKT 3.

Kata Kunci: Titania; Tulang Ikan; Karbon; Mesopori; Stirena.

BAB I

LATAR BELAKANG

Reaksi oksidasi senyawa stirena berkataliskan titania (TiO_2) yang didukung berbagai bahan pendukung untuk mendapatkan hasil senyawa epoksida telah menjadi fokus penelitian ditingkat penelitian dasar maupun diproses industri modern. Senyawa epoksida adalah salah satu hasil dari reaksi oksidasi stirena yang sangat berperan dalam membangun senyawa organik baru melalui sintesis senyawa organik. Beberapa produk komersial yang dapat dibuat dari senyawa epoksida sebagai bahan antaranya adalah parfum, obat-obatan, resin, pemanis, pestisida dan cat [1-4].

Beberapa penelitian tentang oksidasi stirena dengan hidrogen peroksida sebagai oksidan menggunakan katalis titania yang didukung berbagai bahan pendukung telah dilakukan. Beberapa katalis titania yang telah digunakan dalam penelitian oksidasi stirena diantaranya TS-1[5-6], Ti-beta [7], Ti-MCM-41[8-9], Ti-LHMS-3 [10], V-Ti-MCM-41 dan Nb-Ti-MCM-41 [11] dan Ti-TUD-1 [12]. Katalis katalis diatas mempunyai aktivitas dan selektifitas produk yang baik dalam oksidasi stirena, namun harga katalis-katalis ini sangat mahal.

Karbon adalah material yang umum digunakan sebagai bahan pendukung katalis karena memiliki sifat yang khas diantaranya murah, inert dan stabil. penelitian ini mengusulkan bahan pendukung baru untuk katalis titania yaitu karbon mesopori dari tulang ikan. Penggunaan karbon mesopori dari tulang ikan sebagai bahan pendukung katalis dapat meningkatkan situs aktif, mengontrol struktur pori, meningkatkan kekuatan mekanik katalis, dan mencegah sintering. Karbon mesopori dari tulang ikan dapat direkayasa dari limbah tulang ikan yang berharga murah dan memiliki kelimpahan yang banyak di Kalimantan Timur khususnya di Samarinda dan Bontang sebagai daerah sentra industri makanan ringan dari olahan ikan.

1.1 Tujuan dan Sasaran

Terdapat empat tujuan penelitian, yaitu:

- Merekayasa limbah tulang ikan menjadi karbon mesopori yang dapat mendukung katalis titania (TiO_2)

- Membuat katalis titania (TiO_2) yang didukung karbon mesopori tulang ikan melalui proses impregnasi.
- Mengkarakterisasi katalis menggunakan FTIR, XRD, SEM-EDX, dan Adsorpsi-desorpsi gas nitrogen.
- Memanfaatkan katalis titania (TiO_2) yang didukung karbon mesopori dari tulang ikan dalam reaksi oksidasi stirena dengan hidrogen peroksida sebagai oksidan.

1.2 Kebaharuan dan Terobosan Teknologi

Material yang memiliki pori-pori dengan ukuran mesopori sangat penting diperlukan dalam katalis heterogen. Kebaharuan yang diusulkan dalam penelitian ini adalah bagaimana merekayasa limbah tulang ikan menjadi karbon mesopori yang dapat mendukung katalis titania (TiO_2) dalam reaksi oksidasi stirena dengan hidrogen peroksida sebagai oksidan. Pemakaian karbon mesopori dari tulang ikan sebagai pendukung katalis titania (TiO_2) mempunyai tujuan agar konversi dan selektivitas produk tinggi.

Terobosan teknologi yang ditawarkan dalam penelitian ini adalah bagaimana dengan metode sederhana dalam proses karbonisasi serbuk tulang ikan dapat direkayasa menjadi karbon yang pori-porinya berukuran mesopori. Proses karbonisasi serbuk tulang ikan dilakukan pada berbagai temperatur yaitu 500, 600 dan 700 °C. Pembuktian keberhasilan terbentuknya karbon tulang ikan yang pori-porinya berukuran meso dapat dikarakterisasi menggunakan nitrogen adsorpsi-desorpsi.

1.3 Uraian tentang spesifikasi khusus terkait dengan skema

Usulan penelitian telah relevan dengan skim Penelitian Dasar Unggulan Perguruan Tinggi (PDUPT), bidang unggulan, tema, dan topik Renstra Penelitian PT. Kelompok makro riset adalah kelompok riset maju berbasis sumberdaya alam. Dengan bidang fokus material maju. Luaran wajib dari penelitian ini adalah artikel terbit di Jurnal Scopus Q3. Tingkat Kesiapterapan Teknologi (TKT) yang ingin dicapai adalah TKT 3.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Telaah Literatur

a. Limbah Tulang Ikan

Limbah industri pangan dapat menimbulkan masalah dalam penanganannya karena mengandung sejumlah besar karbohidrat, protein dan lemak, garam-garam mineral dan sisa-sisa bahan kimia yang digunakan dalam pengolahan dan pembersihan. Tulang ikan merupakan salah satu limbah dari industri perikanan yang belum dimanfaatkan dengan baik. Salah satu unit usaha produksi perikanan yang menghasilkan limbah tulang ikan adalah unit usaha amplang yang ada di Samarinda. Tulang ikan terdiri dari senyawa organik dan senyawa anorganik (mineral). Menurut Jung *et al.* (2005), tulang ikan hoki (*Johnius belengerii*) mengandung bahan organik sekitar 30,54% (bk) yang terdiri dari protein 28,04%, lipid 1,94% dan karbohidrat 0,56%, sedangkan bahan mineral anorganiknya sekitar 69,46% (bk) terutama terdiri dari 59,69% kalsium (Ca) dan 35,81% fosfor (P).

Dari aspek pangan dan gizi, tulang ikan sangat kaya akan kalsium yang dibutuhkan manusia. Kalsium diketahui menjadi elemen penting yang diperlukan untuk berbagai fungsi di dalam tubuh kita termasuk penguatan gigi dan tulang, fungsi saraf dan banyak reaksi enzimatik yang membutuhkan kalsium sebagai kofaktor (Widya Karya Pangan dan Gizi LIPI 1998). Selain itu pada bidang pangan dan industri pertanian, kalsium digunakan sebagai bahan makanan antiseptik untuk mencegah pembusukan buah-buahan dan sayuran dan membantu proses pembuatan keju.

b. Katalis

Konsep asal mengenai katalis telah diungkapkan oleh Berzelius pada 1836. Katalis didefinisikan sebagai bahan yang mempercepat suatu reaksi tetapi bahan katalis tidak mengalami perubahan diakhir reaksi kimia. Perkataan "katalisator" digunakan untuk menggambarkan peningkatan hasil reaksi yang disebabkan oleh penyertaan bahan yang disebut sebagai katalis [13-15].

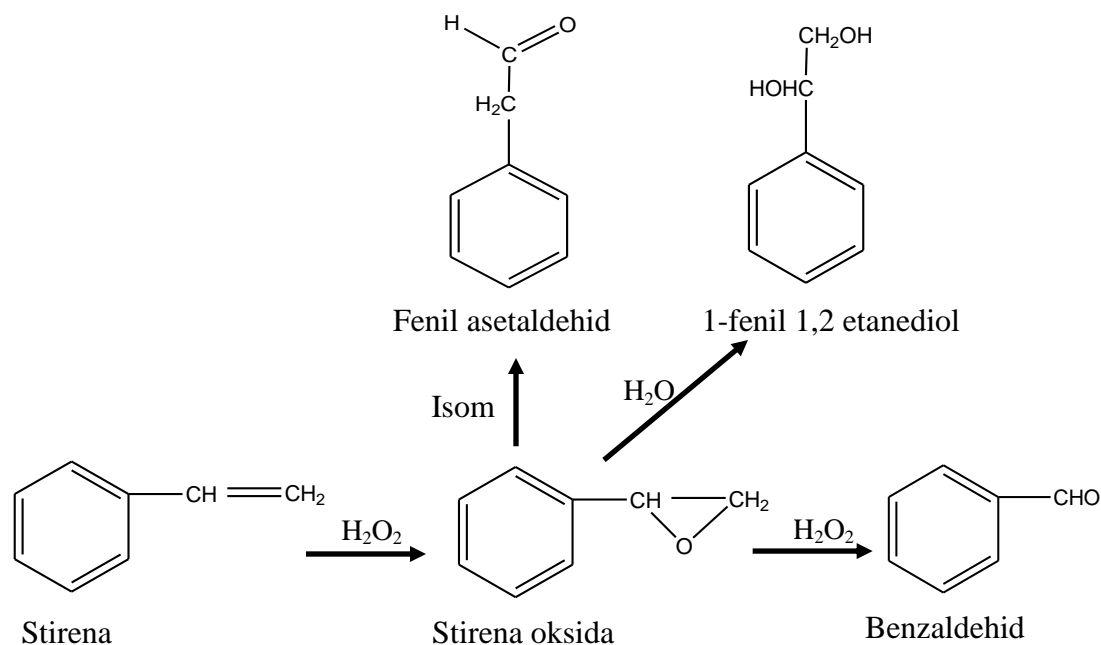
Definisi yang lain mengenai katalis adalah bahan yang mengubah rute reaksi kimia yang terjadi dengan energi yang lebih rendah daripada energi pengaktifan dari

reaksi kimia tanpa menggunakan katalis. Katalis adalah merupakan bahan yang menukarkan bahan yang direaksikan menjadi hasil reaksi atau produk, melalui rute reaksi dengan energi peaktifan serendah mungkin. Hanya sejumlah kecil katalis diperlukan dalam reaksi kimia tetapi dapat memberi hasil reaksi yang besar. Katalis dapat mengubah kinetik dari reaksi kimia, tetapi tidak mengubah secara termodinamik [16-18].

c. Oksidasi Stirena

Terdapat beberapa konsep mengenai reaksi oksidasi: konsep pertama disebut konsep oksigen. Perkataan oksidasi dimaksudkan sebagai reaksi kimia dengan oksigen untuk membentuk oksida, sementara gas oksigen sebut sebagai agen reaksi oksidasi atau oksidan yang pertama kali dikenal. Untuk seterusnya oksidan bukan saja gas oksigen tetapi juga molekul lain dapat digunakan sebagai oksidan seperti H_2O_2 , NaClO_4 , H_2SO_4 , KMnO_4 , dan lain-lain. Konsep kedua dikenal sebagai konsep hidrogen, reaksi oksidasi sering dikaitkan dengan penghilangan atom hidrogen dari molekul atau ion molekul. Perkataan oksidasi dianalogikan dengan penerimaan proton atau pelepasan proton. Konsep ketiga juga sering disebut sebagai konsep elektron atau bilangan oksidasi, reaksi oksidasi adalah kehilangan elektron (*deelectronation*) atau peningkatan bilangan oksidasi dari molekul, atom atau ion, contoh: $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}$. Reaksi oksidasi reduksi terjadi dalam waktu yang sama dalam satu set yang berpadanan, reaksi oksidasi tidak dapat terjadi tanpa reaksi reduksi. Reaksi reduksi adalah kebalikan dari reaksi oksidasi.

Reaksi oksidasi stirena berkatalis mempunyai manfaat tinggi untuk bidang akademik dan komersial dengan sebuah tujuan untuk mensintesis oksida stirena, yang merupakan senyawa antara yang penting untuk pelbagai besar bahan kimia dan farmasi seperti minyak wangi dan obat-obatan. Dalam proses konvensional, oksidasi stirena telah dilakukan dengan menggunakan senyawa asam sebagai agen oksigen. Walau bagaimanapun, senyawa asam dan katalis homogen yang lain dalam reaksi oksidasi tidak disarankan karena aktivitas katalis rendah, selektifitas produk rendah, mahal, dan berbahaya kepada lingkungan. Oleh karena itu, katalis alternatif yang digunakan untuk reaksi oksidasi adalah katalis heterogen karena lebih mudah dalam pemisahan antara produk dan katalis, dapat digunakan kembali dan lebih ekonomi.

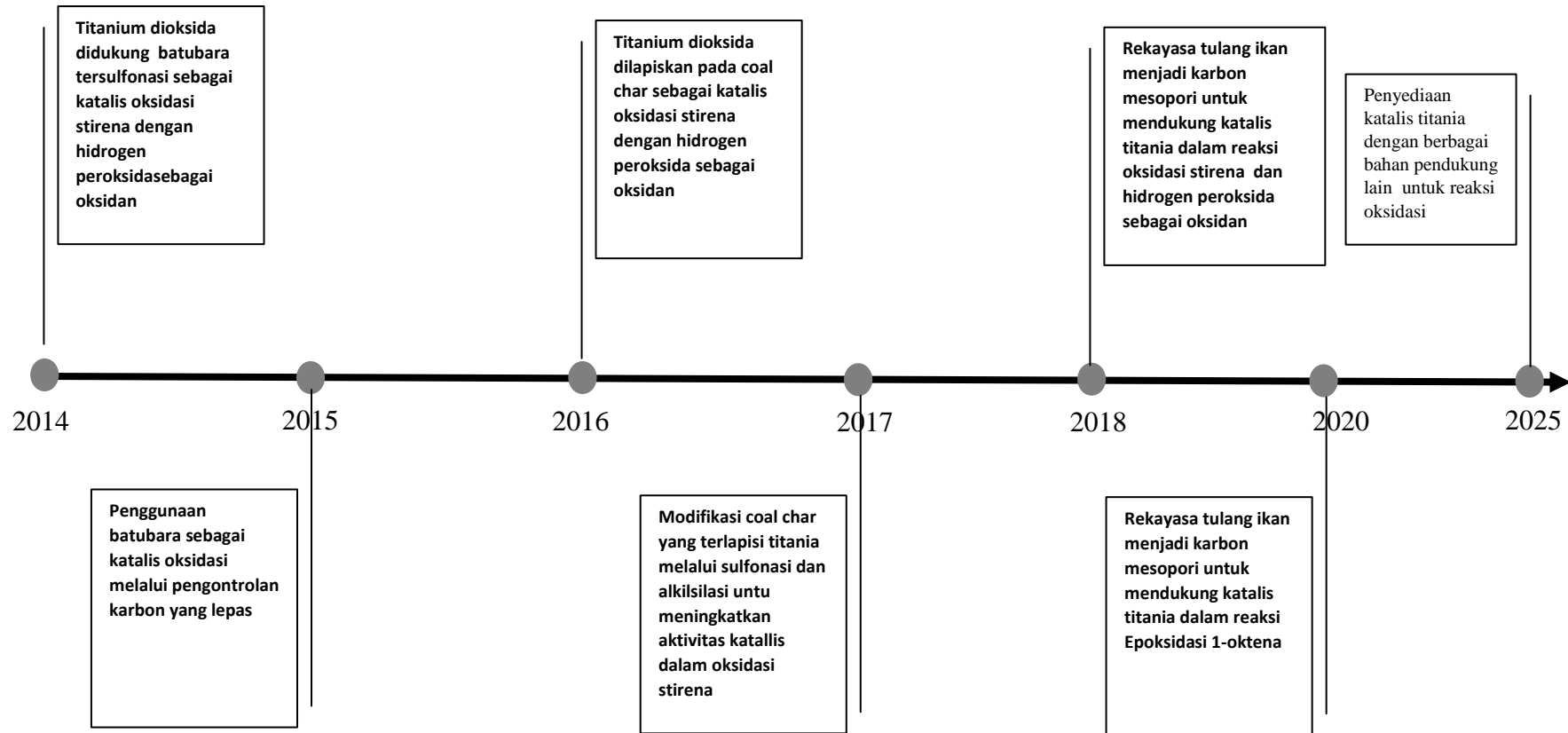


Gambar 2.1 Mekanisme reaksi oksidasi stirena dengan H_2O_2 , menggunakan asetonitril [5].

Oksidasi stirena dengan hidrogen peroksida sebagai oksidan akan menghasilkan stirena oksida sebagai produk utama yang dihasilkan dari oksidasi ikatan rangkap rantai samping stirena. Produk lain fenil asetaldehid, dibentuk dengan penataan ulang oksida stirena, 1-fenil, 1,2-atanediol (diol) terbentuk dari stirena oksida ditambah dengan air, dan benzaldehid dibentuk melewati pembelahan C-C [19-21]. Mekanisme reaksi oksidasi stirena selengkapnya digambarkan pada Gambar 2.1.

2.2 Road Map Penelitian

Road map penelitian yang telah dan akan peneliti lakukan tergambar dalam Gambar 2.2.



Gambar 2.2 Road map Penelitian

BAB III

METODE PENELITIAN

3.1 Peta Rencana Penelitian

Penelitian ini direncanakan akan dilaksanakan selama 2 tahun di laboratorium Kimia Fakultas Keguruan dan Ilmu Pendidikan (FKIP) dan MIPA, Universitas Mulawarman. Secara lengkap peta rencana penelitian dapat dilihat pada Gambar 2.3.

3.3.1 Rancangan Tahun Pertama

Secara garis besar rancangan penelitian tahun pertama meliputi beberapa step: Penyiapan bahan mentah dan pembuatan serbuk tulang ikan, Sufonasi, Impregnasi, kalsinasi dan Karakterisasi. Luaran penelitian tahun pertama adalah mengikuti conference dan menerbitkan artikel ilmiah.

3.3.1.1 Penyiapan bahan mentah dan pembuatan serbuk tulang ikan

Tulang ikan dikumpulkan dari salah satu perusahaan olahan ikan (amplang) terbesar di Samarinda yaitu UD Harmas, Jl. Imam Bonjol Samarinda dan perusahaan olahan ikan (Mpek-mpek) di Bontang. Limbah tulang ikan direndam dengan air panas untuk memisahkan daging yang masih menempel dengan tulangnya. Tulang ikan yang sudah bersih dikeringkan dibawah sinar matahari atau dioven pada suhu 110 °C selama 8 jam. Tulang ikan kering ditumbuk dan serbuknya diayak.

3.3.1.2 Karbonisasi

Serbuk tulang ikan yang sudah dikarbonisasi dengan variasi suhu 500 °C dalam durasi 2 jam. Karbonisasi dilakukan menggunakan muffle furnace merk VULCAN_{TM} 3-550.

3.3.1.3 Sulfonasi

Proses sulfonasi pada serbuk tulang ikan dilakukan dengan menambah asam sulfat pekat (6 mL, 98%, JT Baker) bagi setiap gram serbuk tulang ikan. Campuran distirer selama 6 jam. Selanjutnya, campuran dicuci dengan akuades untuk mengeluarkan sisa asam yang tidak terikat atau terikat lemah. Kemudian sampel dikeringkan di oven semalaman pada 110 °C [3, 22-23].

3.3.1.4 Impregnasi

Setiap 1 gram daripada sampel karbon tulang ikan yang sudah disulfonasi diimpregnasi dalam 10 mL akuades yang mengandungi (2.4 wt%) dari titanium(IV) isopropoksida atau besi (III) nitrat atau tembaga nitrat dan distirer sehingga keseluruhan akuades teruapkan dan selanjutnya dikeringkan pada 110 °C di oven selama semalaman.

3.3.1.5 Karakterisasi

Sampel katalis yang sudah selesai direkayasa, selanjutnya dikarakterisasi menggunakan spektroskopi inframerah transformasi Fourier (FTIR), difraktometer sinar-X (XRD), mikroskopi pengimbas electron (SEM-EDX), dan Isoterma adsorpsi desorpsi nitrogen diukur pada 77 K menggunakan alat Micromaritics ASAP 2020 V4.00.

Spektroskopi inframerah transformasi Fourier (FTIR) adalah cara mudah untuk mengenal pasti kehadiran gugus fungsi tertentu dalam molekul. Dalam penelitian ini, FTIR menggunakan teknik KBr dengan resolusi spektrum 2 cm^{-1} , pengimbasan 10 s, pada 20 °C.

Kristalinitas daripada sampel katalis dianalisis menggunakan Bruker AXS Advance D8 sinar-X difractometer (XRD) dengan sinaran Cu $K\alpha$ ($\lambda = 1,5406\text{ \AA}$) sebagai sinar monokromatik yang dibelaukan pada 40 kV dan 40 mA. Corak XRD ini dipindai dalam kisaran 2θ , dari 2° sampai 60° pada kenaikan secara berangsur-angsur 0.05° dan tempoh masa 1 detik.

Pengukuran menggunakan mikroskop pemindai elektron (SEM) dilakukan untuk menentukan ukuran, bentuk dan morfologi daripada sampel. Morfologi permukaan daripada sampel dicerap dibawah vakum rendah mikroskop pemindaian elektron (LVSEM). Gambar mikroskopi pemindai elektron diatas zarah sampel diperolehi dengan menggunakan instrumen JEOL JSM-6390LV dengan potensial 15 kV.

Isoterma adsorpsi-desorpsi nitrogen diukur pada 77 K menggunakan alat Micromaritics ASAP 2020 V4.00. Luas permukaan ditentukan daripada data adsorpsi nitrogen, menurut persamaan Brunauer-Emmett-Teller, dengan menggunakan rentang data tekanan relatif (p/p_0) dari 0.01 – 0.2. Volume pori total diperolehi daripada jumlah N_2 teradsorpsi pada tekanan relatif 0.976, volume mikropori ditentukan menggunakan kaedah t-Plot. Distribusi ukuran pori (PDS) diukur menggunakan model Barrett-Joyner-Halenda (BJH) yaitu menggunakan BJH desorpsi $Dv(d)$. Sampel dinyahgas pada 150 °C selama 12 jam sebelum analisis.

3.3.1.6 Pengoksidaan Stirena

Pengujian katalis dilakukan pada pengoksidaan stirena menggunakan H_2O_2 akueus (30%, Merck) sebagai pengoksida. Stirena (5 mmol, Aldrich), H_2O_2 akueus (5 mmol, 30%,

Merck), asetonitril (4.5 mL, Merck) dan katalis (100 mg) dicampur dalam botol sampel dan diaduk pada suhu kamar selama 20 jam. Pengujian ini merujuk penelitian sebelumnya [1, 4, 24]. Semua hasil kemudian dipisahkan dari katalis menggunakan sentrifuge. Konsentrasi hasil ditentukan dengan alat kromatografi gas GC-2014 Shimadzu dengan menggunakan kolom BPX5, (nomor seri: 1286043), suhu maksimum kolom: 360 °C panjang kolom: 30 m, diameter dalaman kolom: 0.25 mm dan ketebalan filem: 0.25 µm. Suhu injeksi dan pengesan masing-masing diprogramkan 250 °C dan 260 °C. Suhu kolom oven diprogramkan sebagai; 80 °C (1 min), 110 °C (0.5 min), 150 °C (0.5 min) dengan laju pemanasan 10 °C/min. Gas pembawa yang dialirkan didalam kolom adalah gas nitrogen dengan laju alir 3 mL menit⁻¹. Dua parameter, yaitu konversi stirena (%) dan selektifitas produk (%) dihitung dengan merujuk pada penelitian sebelumnya [25-26].

$$\text{Konversi stirena (\%)} = \frac{(\text{mol awal} - \text{mol akhir})}{(\text{mol awal})} \times 100\%$$

$$\text{Selektifitas produk (\%)} = \frac{(\text{GC luas puncak dari hasil})}{(\text{GC luas puncak seluruh hasil})} \times 100\%$$

3.3.2 Penelitian lanjutan

3.3.2.1 Penyiapan bahan mentah dan pembuatan serbuk tulang ikan

Bahan dan perlakuannya untuk di tahun kedua sama dengan di tahun pertama.

3.3.2.2 Karbonisasi

Serbuk tulang ikan yang sudah dikarbonisasi dengan variasi suhu 500, 600 dan 700 °C dalam durasi 2 jam. Karbonisasi dilakukan menggunakan muffle furnace merk VULCAN_{TM} 3-550.

3.3.2.3 Sulfonasi

Proses sulfonasi pada serbuk tulang ikan yang dilakukan pada tahun kedua sama dengan di tahun pertama.

3.3.2.4 Impregnasi

Setiap 1 gram daripada sampel karbon tulang ikan yang sudah disulfonasi diimpregnasi dalam 10 mL akuades yang mengandung (500, 1000 dan 1500 µmol) dari titanium(IV) isopropoksida dan distirer sehingga keseluruhan akuades teruapkan dan selanjutnya dikeringkan pada 110 °C di oven selama semalaman.

3.3.2.5 Karakterisasi

Sampel katalis yang sudah selesai direkayasa, selanjutnya dikarakterisasi menggunakan spektroskopi inframerah transformasi Fourier (FTIR), difraktometer sinar-X (XRD), mikroskopi pengimbas electron (SEM-EDX), dan Isoterma adsorpsi desorpsi nitrogen diukur pada 77 K menggunakan alat Micromaritics ASAP 2020 V4.00. perlakuan karakterisasi sama dengan yang dilakukan ditahun pertama.

3.3.2.1 Pengoksidaan Stirena

Pengujian semua katalis yang dibuat di tahun kedua sama dengan yang dilakukan di tahun pertama. Semua katalis diaplikasikan pada pengoksidaan stirena menggunakan H₂O₂ akueus (30%, Merck) sebagai pengoksida. Stirena (5 mmol, Aldrich), H₂O₂ akueus (5 mmol, 30%, Merck), asetonitril (4.5 mL, Merck) dan katalis (100 mg) dicampur dalam botol sampel dan diaduk pada suhu kamar selama 20 jam [1].

3.3.3 Rancangan Tahun ke dua

Bedasarkan data penelitian yang telah dilakukan ternyata karbon tulang ikan yang didukung besi dan karbon tulang ikan yang didukung titania memberikan conversi oksidasi stirena yang bagus, maka untuk di tahun ke-2 direncanakan akan memodifikasi karbon tulang ikan yang didukung bimetal (besi dan Titania) dengan roadmap dan prosedur sebagai berikut:

3.3.3.1. Karbonisasi

Serbuk tulang ikan yang sudah dikarbonisasi dengan variasi suhu 500 °C dalam durasi 2 jam. Karbonisasi dilakukan menggunakan muffle furnace merk VULCAN_{TM} 3–550.

3.3.3.2. Sulfonasi

Proses sulfonasi pada serbuk tulang ikan dilakukan dengan menambah asam sulfat pekat (6 mL, 98%, JT Baker) bagi setiap gram serbuk tulang ikan. Campuran distirer selama 6 jam. Selanjutnya, campuran dicuci dengan akuades untuk mengeluarkan sisa asam yang tidak terikat atau terikat lemah. Kemudian sampel dikeringkan di oven semalaman pada 110 °C [3, 22-23].

3.3.3.3. Impregnasi Bimetal (Fe dan Ti)

Setiap 1 gram daripada sampel karbon tulang ikan yang sudah disulfonasi diimpregnasi dalam 10 mL akuades yang mengandung besi (500 µmol) dan distirer sehingga keseluruhan akuades teruapkan dan selanjutnya dikeringkan pada 110 °C di oven selama semalaman. Selanjutnya diimpregnasi dalam 10 mL acetone yang mengandung Titanium (500 µmol) dan distirer sehingga keseluruhan acetone teruapkan, selanjutnya dicuci dengan ethanol

untuk menghilangkan aceton yang tersisa sebanyak 3 kali pencucian. Katalis dikeringkan dalam oven pada suhu 110 °C selama semalaman. Sebagai pembanding dibuat katalis karbon tulang ikan yang hanya diimpreg Ti saja dan Fe saja.

3.3.3.4. Karakterisasi

Sampel katalis yang sudah selesai direkayasa, selanjutnya dikarakterisasi menggunakan spektroskopi inframerah transformasi Fourier (FTIR), difraktometer sinar-X (XRD), mikroskopi pengimbas electron (SEM-EDX), dan Isoterma adsorpsi desorpsi nitrogen diukur pada 77 K menggunakan alat Micromaritics ASAP 2020 V4.00.

Spektroskopi inframerah transformasi Fourier (FTIR) adalah cara mudah untuk mengenal pasti kehadiran gugus fungsi tertentu dalam molekul. Dalam penelitian ini, FTIR menggunakan teknik KBr dengan resolusi spektrum 2 cm^{-1} , pengimbasan 10 s, pada 20 °C.

Kristalinitas daripada sampel katalis dianalisis menggunakan Bruker AXS Advance D8 sinar-X difractometer (XRD) dengan sinaran Cu $K\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) sebagai sinar monokromatik yang dibelaukan pada 40 kV dan 40 mA. Corak XRD ini dipindai dalam kisaran 2θ , dari 2° sampai 60° pada kenaikan secara berangsur-angsur 0.05° dan tempoh masa 1 detik.

Pengukuran menggunakan mikroskop pemindai elektron (SEM) dilakukan untuk menentukan ukuran, bentuk dan morfologi daripada sampel. Morfologi permukaan daripada sampel dicerap dibawah vakum rendah mikroskop pemindaian elektron (LVSEM). Gambar mikroskopi pemindai elektron diatas zarah sampel diperolehi dengan menggunakan instrumen JEOL JSM-6390LV dengan potensial 15 kV.

Isoterma adsorpsi-desorpsi nitrogen diukur pada 77 K menggunakan alat Micromaritics ASAP 2020 V4.00. Luas permukaan ditentukan daripada data adsorpsi nitrogen, menurut persamaan Brunauer-Emmett-Teller, dengan menggunakan rentang data tekanan relatif (p/p_0) dari 0.01 – 0.2. Volume pori total diperolehi daripada jumlah N_2 teradsorpsi pada tekanan relatif 0.976, volume mikropori ditentukan menggunakan kaedah t-Plot. Distribusi ukuran pori (PDS) diukur menggunakan model Barrett-Joyner-Halenda (BJH) yaitu menggunakan BJH desorpsi $Dv(d)$. Sampel dinyahgas pada 150 °C selama 12 jam sebelum analisis.

3.3.3.5. Pengoksidaan Stirena

Pengujian katalis dilakukan pada pengoksidaan stirena menggunakan H_2O_2 akueus (30%, Merck) sebagai pengoksida. Stirena (5 mmol, Aldrich), H_2O_2 akueus (5 mmol, 30%, Merck), asetonitril (4.5 mL, Merck) dan katalis (100 mg) dicampur dalam botol sampel dan diaduk pada suhu kamar selama 20 jam. Pengujian ini merujuk penelitian sebelumnya [1, 4,

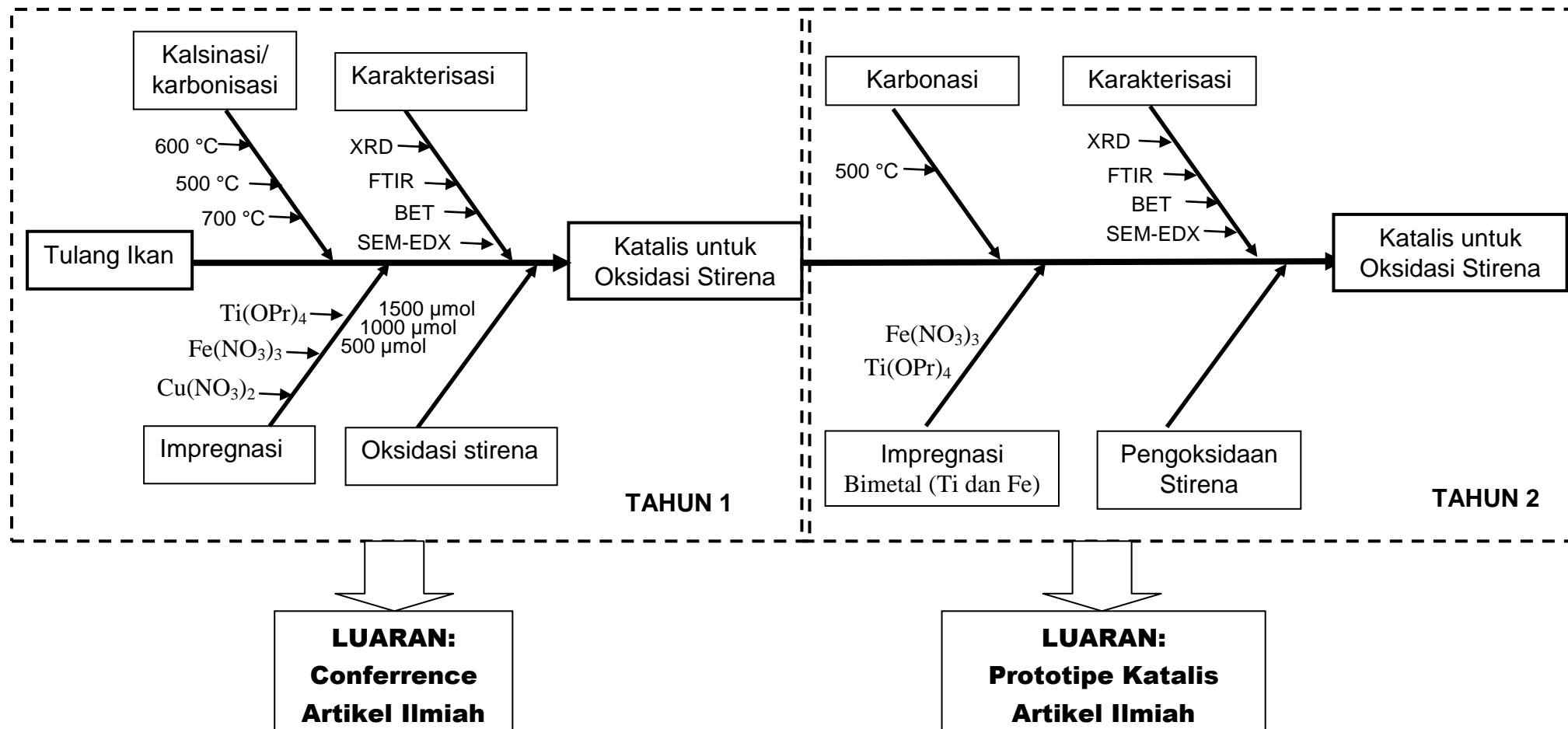
24]. Semua hasil kemudian dipisahkan dari katalis menggunakan sentrifuge. Konsentrasi hasil ditentukan dengan alat kromatografi gas GC-2014 Shimadzu dengan menggunakan kolom BPX5, (nomor seri: 1286043), suhu maksimum kolom: 360 °C panjang kolom: 30 m, diameter dalaman kolom: 0.25 mm dan ketebalan film: 0.25 µm. Suhu injeksi dan pegasan masing-masing diprogramkan 250 °C dan 260 °C. Suhu kolom oven diprogramkan sebagai; 80 °C (1 min), 110 °C (0.5 min), 150 °C (0.5 min) dengan laju pemanasan 10 °C/min. Gas pembawa yang dialirkan didalam kolom adalah gas nitrogen dengan laju alir 3 mL menit⁻¹. Dua parameter, yaitu konversi stirena (%) dan selektifitas produk (%) dihitung dengan merujuk pada penelitian sebelumnya [25-26].

$$\text{Konversi stirena (\%)} = \frac{(\text{mol awal} - \text{mol akhir})}{(\text{mol awal})} \times 100\%$$

$$\text{Selektifitas produk (\%)} = \frac{(\text{GC luas puncak dari hasil})}{(\text{GC luas puncak seluruh hasil})} \times 100\%$$

3.3.3.6. Uji kinetika

Data kinetika reaksi diperoleh dengan melakukan reaksi oksidasi stirena dengan variasi temperatur.



Gambar 2.3 Peta Rencana Penelitian

BAB IV

KINERJA KATALITIK TiO_2 – KARBON MESOPORI BERASAL DARI TULANG IKAN UNTUK OKSIDASI STIRENA DENGAN HIDROGEN PEROKSIDA SEBAGAI OKSIDATOR

4.1 Pendahuluan

Oksidasi stirena adalah salah satu reaksi penting dalam oksidasi olefin untuk produksi berbagai bahan kimia halus, seperti benzaldehida, fenil asetaldehida dan stirena epoksida. Benzaldehida yang dihasilkan dalam reaksi ini telah menarik minat karena senyawa ini digunakan untuk produksi parfum, obat-obatan, dan agrokimia [1]. Oksidasi stirena dengan hidrogen peroksida sebagai oksidan sangat dianjurkan karena memiliki keunggulan seperti ramah lingkungan, ekonomi atom tinggi, dan hanya air sebagai produk sampingannya. Banyak katalis heterogen telah dikembangkan untuk meningkatkan produk hasil dalam oksidasi stirena dengan H_2O_2 . Berbagai upaya telah dilakukan, antara lain bahan mesopori penyangga logam [2-6], bahan karbon penyangga logam [7, 8] dan oksida logam komponen tunggal seperti Fe_2O_3 [9] dan Fe_3O_4 [10]. Namun, katalis tersebut pada umumnya melibatkan metode preparasi yang rumit, biaya produksi yang tinggi, dan tidak ramah lingkungan.

Titanium dioksida (TiO_2) atau titania adalah katalis bahan yang diteliti dengan sangat baik yang menunjukkan efisiensi tinggi dalam reaksi oksidasi karena stabilitas struktur kimia, biokompatibilitas, sifat fisik, optik dan listriknya. Di alam, titania dapat ditemukan dalam empat bentuk mineral polimorf seperti rutil, anatase, dan brookite dan titanium dioksida (B) atau $\text{TiO}_2(\text{B})$ [11, 12]. Anatase dan rutil umumnya digunakan dalam reaksi oksidasi karena ketersediaan komersial, sejumlah besar spesies oksigen reaktif seperti radikal hidroksil ($\bullet\text{OH}$), radikal hidropoksi ($\bullet\text{OOH}$) dan anion radikal superoksida ($\bullet\text{O}^{2-}$) ke permukaan TiO_2 [1]. Namun, titania memiliki produk hasil yang rendah jika digunakan tanpa didukung oleh dukungan katalis [13, 14].

Pendukung atau pembawa adalah zat inert yang disediakan untuk menyebarkan bahan katalis yang mahal untuk penggunaan yang paling efektif. Karbon dapat dianggap sebagai pendukung katalis potensial. Pendukung karbon dapat digunakan untuk reaksi katalis, tetapi penyangga itu

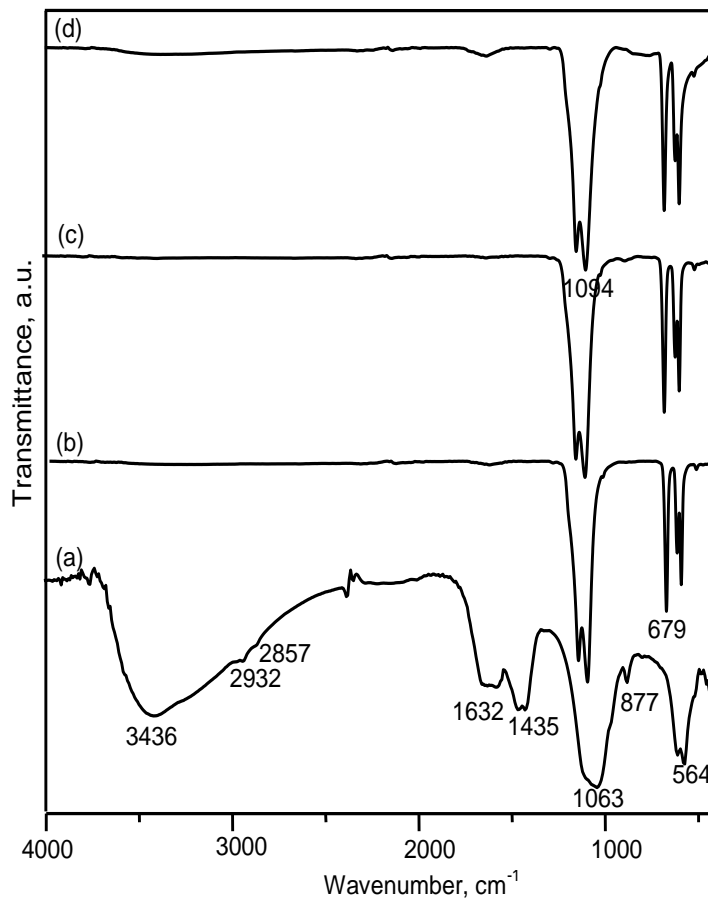
sendiri tidak reaktif [6]. Limbah tulang ikan dapat digunakan sebagai alternatif prekursor tertentu untuk menghasilkan karbon mesopori dengan metode langsung [15].

Di sini, kami telah mengembangkan katalis oksidasi heterogen, kombinasi titania sebagai situs katalitik aktif dan tulang ikan yang diturunkan dari mesopori karbon sebagai pendukung katalis. Sistem katalis ini, titania didukung tulang ikan yang diturunkan dari mesopori karbon, memiliki keunggulan seperti lebih murah, tidak beracun, dan ramah lingkungan. Kinerja katalitik sistem ini dibandingkan dengan logam transisi lain yang didukung tulang ikan yang berasal dari karbon seperti besi (Fe_2O_3) dan tembaga. Oksidasi stirena dengan H_2O_2 berair sebagai oksidan digunakan sebagai model reaksi.

4.2. Hasil dan Pembahasan

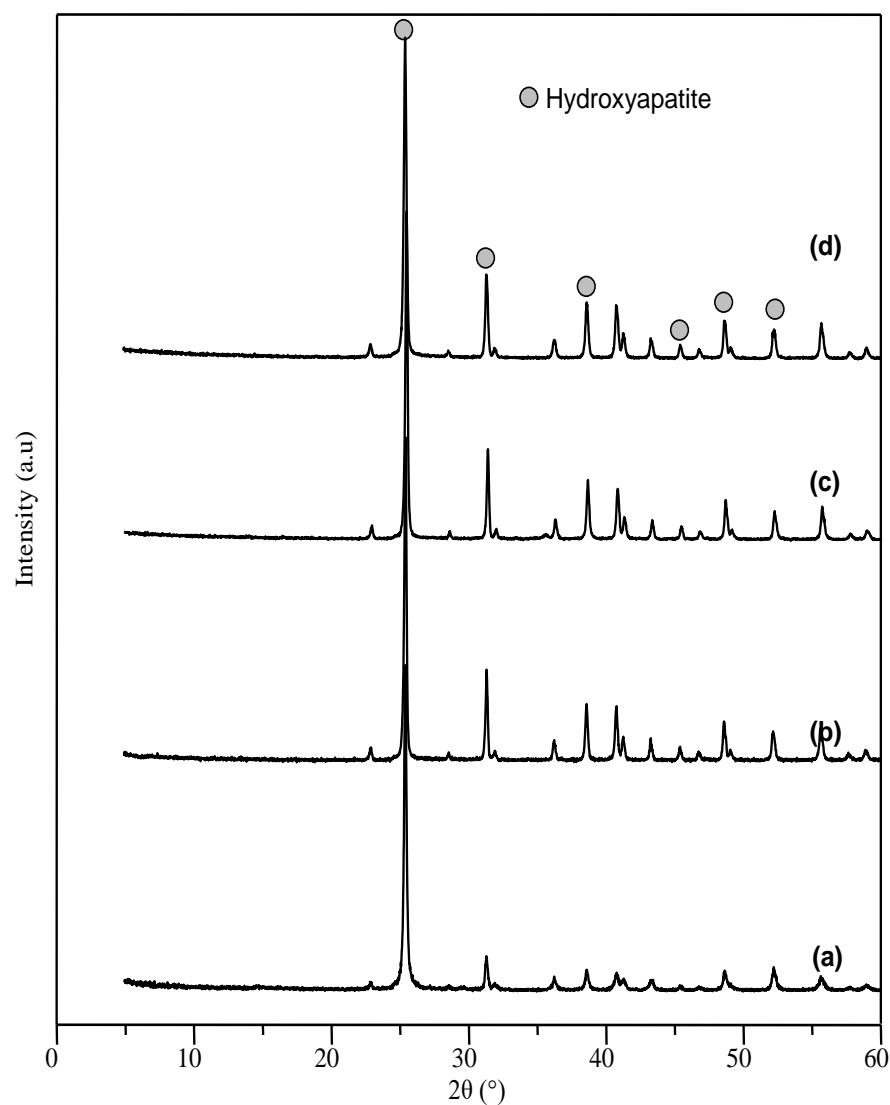
4. 2.1 Sifat-sifat fisik

Gambar 1 menunjukkan spektrum FTIR dari (a) CFB, (b) $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CFB}$, (c) CuO/CFB dan (d) TiO_2/CFB . Spektrum IR CFB menunjukkan puncak adsorpsi pada 3436 cm^{-1} , dan 1632 cm^{-1} menunjukkan peregangan O-H. Vibrasi ulur C-O, yang berkorelasi dengan substitusi ion karbonat (CO_3^{2-}) dalam kisi kristal, diselidiki oleh pita serapan pada 1435 cm^{-1} dan 877 cm^{-1} . Pita serapan pada 1063 cm^{-1} dan 564 cm^{-1} ditetapkan pada vibrasi ulur P-O dalam gugus ion fosfat (PO_4^{3-}). Munculnya gugus ion karbonat (CO_3^{2-}) dan ion fosfat (PO_4^{3-}). merupakan bukti adanya hidroksiapatit. Pada katalis $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CFB}$, CuO/CFB , dan TiO_2/CFB , hidroksiapatit ditetapkan oleh pita serapan 1094 cm^{-1} dan 591 cm^{-1} , yang mengindikasikan adanya vibrasi ulur P-O pada gugus ion fosfat (PO_4^{3-}). Peregangan O-H diselidiki oleh pita serapan pada 672 cm^{-1} . Setelah impregnasi logam (Fe, Cu, Ti) dan dilanjutkan dengan proses kalsinasi, pita serapan pada 3436 cm^{-1} yang terindikasi sebagai O-H regangan menurun drastis.



Gambar. 1. FTIR spectra dari (a) CFB, (b) Fe₂O₃/CFB, (c) CuO/CFB and (d) TiO₂/CFB

Pola XRD pada Gambar 2 menggambarkan kristalinitas katalis CFB, Fe₂O₃/CFB, CuO/CFB, dan TiO₂/CFB. CFB menunjukkan kristalinitas rendah, tetapi sebaliknya kristalinitas tinggi ditunjukkan oleh katalis Fe₂O₃/CFB, CuO/CFB dan TiO₂/CFB. Berdasarkan JCPDS 0760694, semua katalis mengandung hidroksiapatit, dibuktikan dengan puncak difraksi pada $2\theta = 25,9, 31,8, 46,8, 49,6, \text{ dan } 53,4$. Berdasarkan JCPDS nomor 00-004-0477, struktur kristal puncak dominan Fe₂O₃, CuO dan TiO₂ masing-masing harus muncul pada $25,4^\circ, 39,0^\circ, \text{ dan } 36,0^\circ$, tetapi tidak muncul pada Gambar 2 (b–d) karena jumlahnya sangat kecil (500 mol).



Gambar 2. XRD pattern dari (a) CFB, (b) $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CFB}$, (c) CuO/CFB and (d) TiO_2/CFB

Gambar SEM katalis $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CFB}$, CuO/CFB , dan TiO_2/CFB ditunjukkan pada Gambar 3. Semua katalis memiliki morfologi permukaan yang kasar. Hasil EDX (Tabel 1) menggambarkan bahwa semua katalis didominasi oleh banyak unsur seperti C, O, S, dan Ca. Kehadiran Fe, Ti, dan Cu terlihat jelas pada hasil EDX.

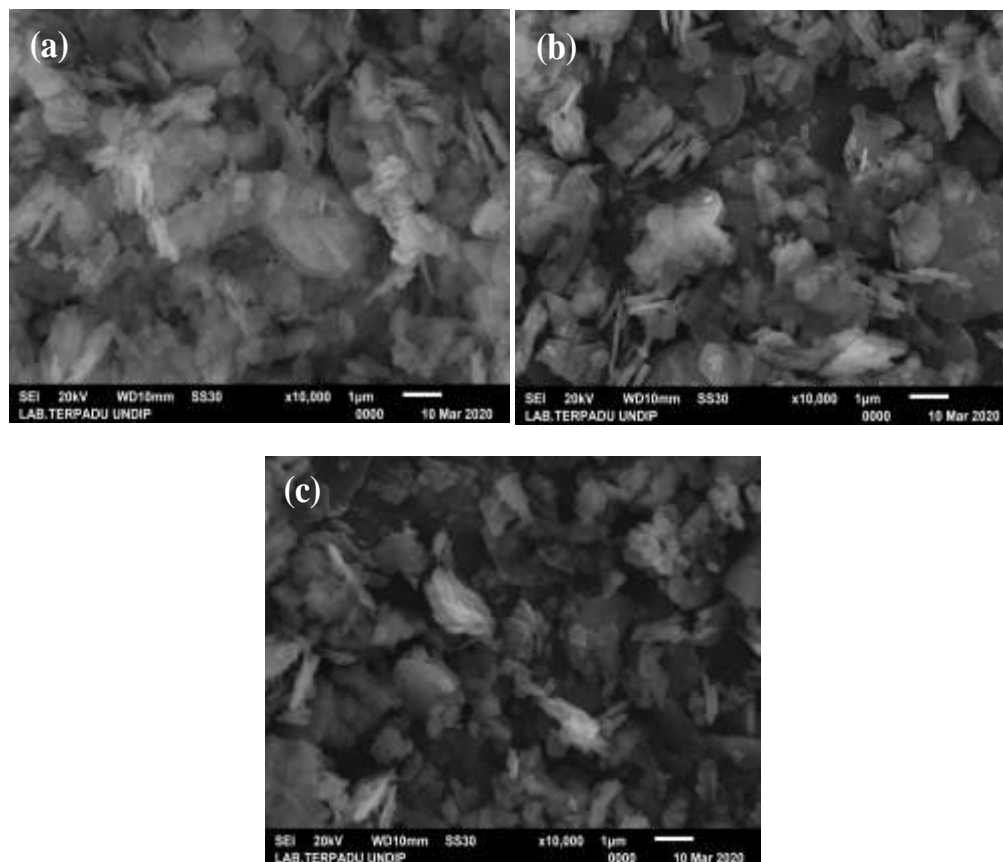
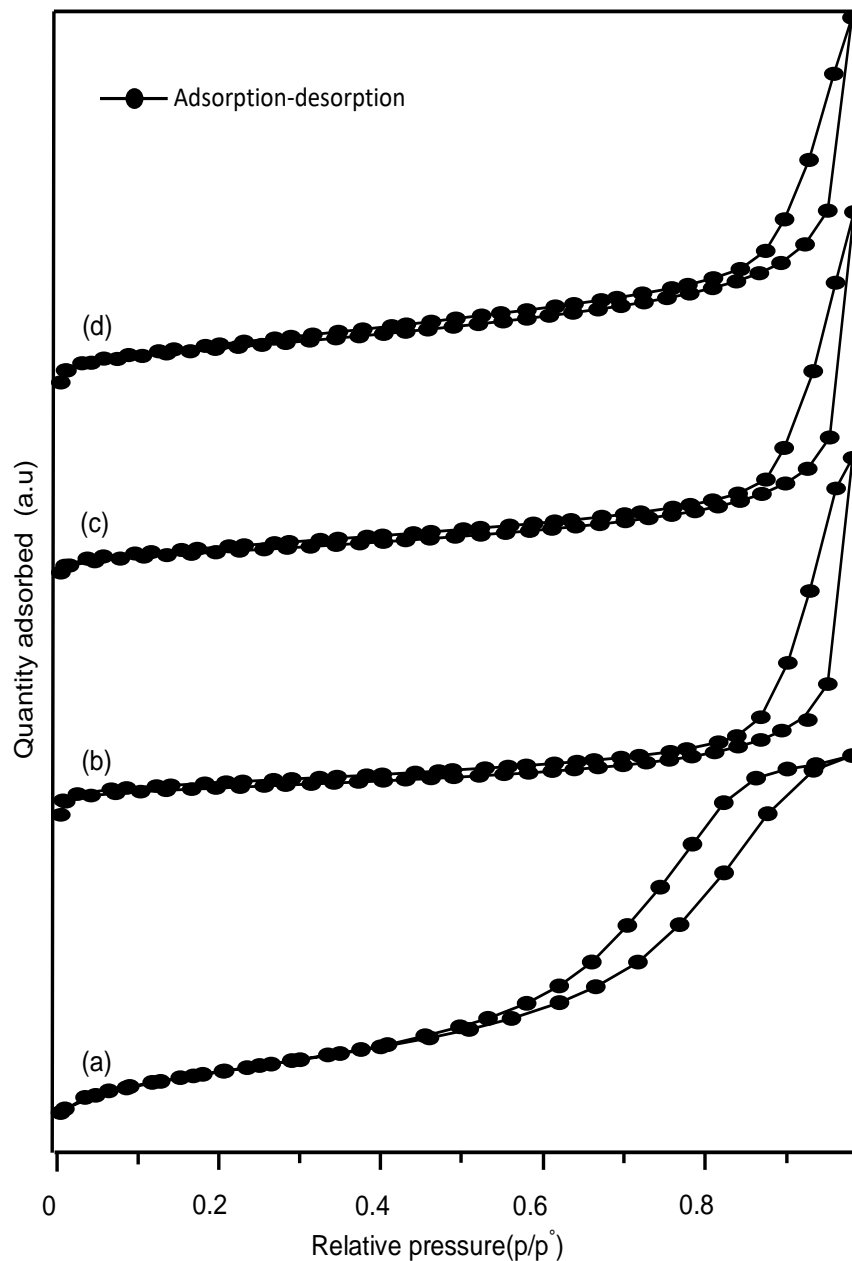


Fig. 3. SEM images of (a) $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CFB}$, (b) CuO/CFB and (c) TiO_2/CFB

Table 1 Physical properties of SEM EDX of the catalysts

Element	Wt%		
	$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CFB}$	CuO/CFB	TiO_2/CFB
C	11.55	39.39	51.58
O	52.99	45.26	40.76
S	16.06	5.80	3.16
Ca	17.08	6.07	3.47
Ti	-	-	0.42
Fe	1.43	0.02	0.02
Cu	0.85	2.23	0.59
Zn	-	0.67	-
Zr	-	0.54	-



Gambar 4. Isotherms fisisorpsi dari (a) CFB, (b) $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CFB}$, (c) CuO/CFB and (d) TiO_2/CFB

Gambar 4 menunjukkan isoterm adsorpsi-desorpsi nitrogen dari CFB, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CFB}$, CuO/CFB dan TiO_2/CFB . Semua isoterm katalis adalah Tipe IV dalam klasifikasi IUPAC, yang merupakan isoterm khas untuk bahan mesopori. Isoterm dari semua katalis menunjukkan loop histeresis yang jelas. Luas permukaan BET, volume pori, dan ukuran pori rata-rata CFB, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CFB}$, CuO/CFB , dan TiO_2/CFB diperoleh dari analisis adsorpsi-desorpsi nitrogen. Data selengkapnya disajikan pada Tabel 2. Distribusi ukuran pori CFB, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CFB}$, CuO/CFB , dan

TiO₂/CFB menunjukkan adanya mesopori yang seragam masing-masing seperti 4.4, 10.2, 10.4, dan 7.7 nm. Luas permukaan BET dan volume pori menunjukkan nilai berikut; 158,8 m²g⁻¹, 0,350 cm³g⁻¹ untuk CFB; 7,610 m²g⁻¹, 0,039 cm³g⁻¹ untuk Fe₂O₃/CFB; 7,337 m²g⁻¹, 0,038 cm³g⁻¹ untuk CuO/CFB dan 13,790 m²g⁻¹, 0,053 cm³g⁻¹ untuk TiO₂/CFB, masing-masing. Data lengkapnya ditunjukkan pada Tabel 2. Dapat dilihat bahwa luas permukaan BET dan volume pori menurun drastis ketika CFB dimodifikasi menjadi katalis melalui proses impregnasi.

Table 2 Physical properties of CFB, Fe₂O₃/CFB, CuO/CFB and TiO₂/CFB catalysts

Samples	BET surface area (m ² /g)	Pore Volume (cm ³ /g)	Mean pore size (nm)
CFB	158.8	0.3500	4.41
Fe ₂ O ₃ /CFB	7.610	0.0386	10.16
CuO/CFB	7.337	0.0381	10.39
TiO ₂ /CFB	13.790	0.0532	7.70

4. 2.2. Aktivitas Katalitik

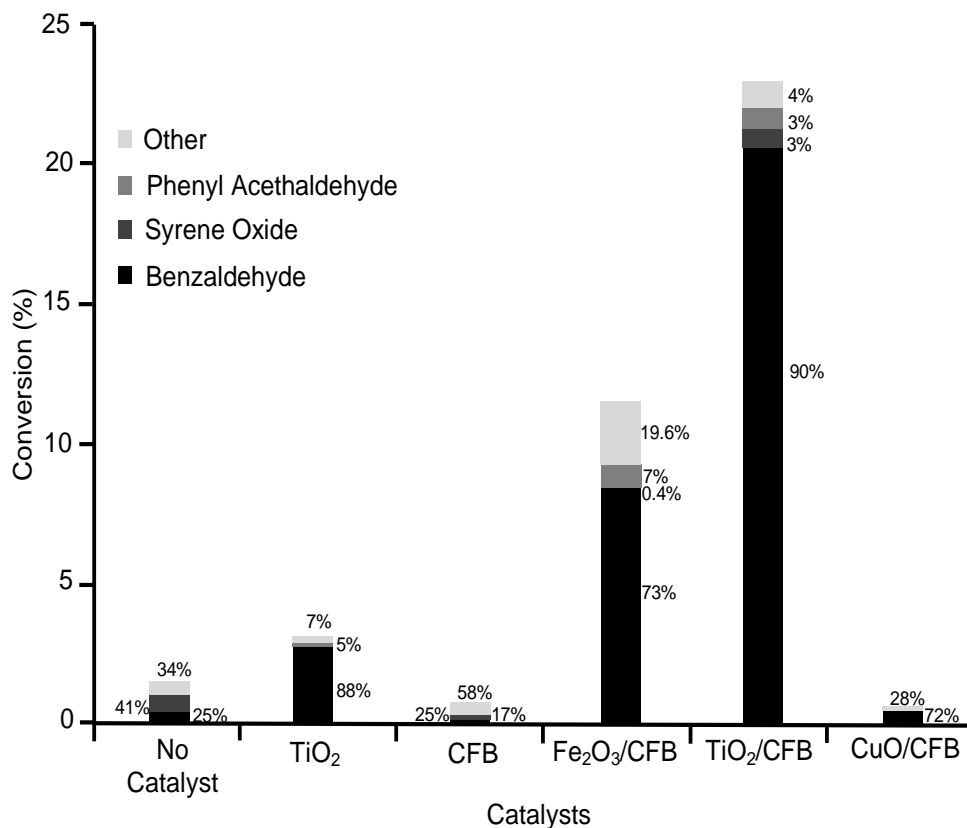
Histogram hasil oksidasi styrene dengan katalis H₂O₂ sebagai oksidan yang dikatalisis oleh katalis TiO₂, CFB, Fe₂O₃/CFB, CuO/CFB, dan TiO₂/CFB ditunjukkan pada Gambar 5. Konversi styrene pada blanko (tanpa katalis), TiO₂, CFB, katalis Fe₂O₃/CFB, CuO/CFB dan TiO₂/CFB adalah 1,43; 3.16; 0,41; 11.59; 0,49 dan 22,99%, masing-masing. Jika dibandingkan dengan katalis TiO₂ dan CFB, kinerja katalitik katalis Fe₂O₃/CFB (TON = 23,18) dan TiO₂/CFB (TON = 45,98) lebih baik dari yang lain.

Titania dan oksida besi pada permukaan CFB ditemukan sebagai situs aktif katalitik yang cocok untuk oksidasi stirena dengan H₂O₂ berair sebagai oksidan. Sebaliknya, kinerja katalitik CuO/CFB lebih rendah dari TiO₂ dan hampir sama dengan dukungan katalis CFB. Hal ini membuktikan bahwa oksida tembaga tidak aktif dalam oksidasi stirena dengan H₂O₂ sebagai oksidator. Hal ini mungkin karena H₂O₂ telah teradsorpsi ke permukaan katalitik CuO/CFB tetapi lambat dalam dekomposisi H₂O₂ membentuk •OH radikal[18-20] Hal ini menunjukkan bahwa, berdasarkan konversi produk, katalis TiO₂/CFB adalah yang terbaik dibandingkan kepada yang lain. Seseorang menganggap bahwa Ti⁴⁺ dalam katalis TiO₂/CFB memiliki jumlah

kekosongan elektron yang lebih tinggi di orbital d dibandingkan dengan Fe^{3+} dan Cu^{2+} . Jadi, ion Ti^{4+} dalam katalis TiO_2/CFB dapat memberikan konsentrasi yang besar pada keadaan elektronik energi rendah dan keadaan kekosongan elektron, sehingga dapat memfasilitasi oksidasi stirena dengan H_2O_2 [17]. Dilaporkan juga bahwa pembentukan kompleks titanium peroxo memainkan peran penting dalam aktivitas katalitik TiO_2/CFB yang lebih tinggi. Kompleks perokso mungkin mengalami pembelahan homolitik pada O-OH untuk membentuk radikal $\cdot\text{OH}$, yang selanjutnya dapat bereaksi dengan H_2O_2 lain untuk membentuk radikal $\text{O}_2\cdot-$ dan $\cdot\text{OOH}$. Dengan demikian, TiO_2/CFB lebih reaktif dalam oksidasi stirena menggunakan H_2O_2 [21].

Luas permukaan merupakan salah satu faktor penting yang harus dipertimbangkan untuk aktivitas katalitik TiO_2/CFB yang lebih tinggi. Terlihat jelas bahwa katalis TiO_2/CFB memiliki luas permukaan paling tinggi dibandingkan dengan katalis $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CFB}$ dan CuO/CFB . Meskipun demikian, luas permukaan CFB sangat berkurang setelah impregnasi TiO_2 , CuO dan Fe_2O_3 masing-masing. Hal ini dikarenakan ukuran partikel ketiga oksida logam tersebut terlalu besar dan hampir menutupi permukaan dan volume pori CFB, dibuktikan dengan rata-rata ukuran pori pada Tabel 2. Tabel 2 menunjukkan ukuran pori rata-rata $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CFB}$ adalah 10,16 nm, CuO/CFB 10,39 nm dan TiO_2/CFB 7,70 nm, lebih besar dari ukuran pori rata-rata CFB. Dengan mempertimbangkan bahwa TiO_2/CFB memiliki luas permukaan tertinggi dibandingkan dengan oksida logam/CFB, dapat disimpulkan bahwa kinerja katalitik TiO_2/CFB membuktikan fungsi penting dari situs aktif dan luas permukaan katalis. Dari histogram terlihat bahwa konversi stirena TiO_2 (3,16%) dan CFB (0,41%) meningkat drastis menjadi ~12% dan ~23% bila digunakan katalis $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CFB}$ dan TiO_2/CFB .

Benzaldehida, fenil asetaldehida, dan stirena oksida merupakan produk utama dari oksidasi stirena dengan menggunakan H_2O_2 sebagai oksidan. Ini mengungkapkan bahwa produk selektif terhadap pembentukan benzaldehida. Selektivitas benzaldehida pada katalis blanko (tanpa katalis), CFB, TiO_2 , $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CFB}$, CuO/CFB , dan TiO_2/CFB adalah 25,2; 17,4; 88,3; 73,2; 72,4 dan 90,1%, masing-masing

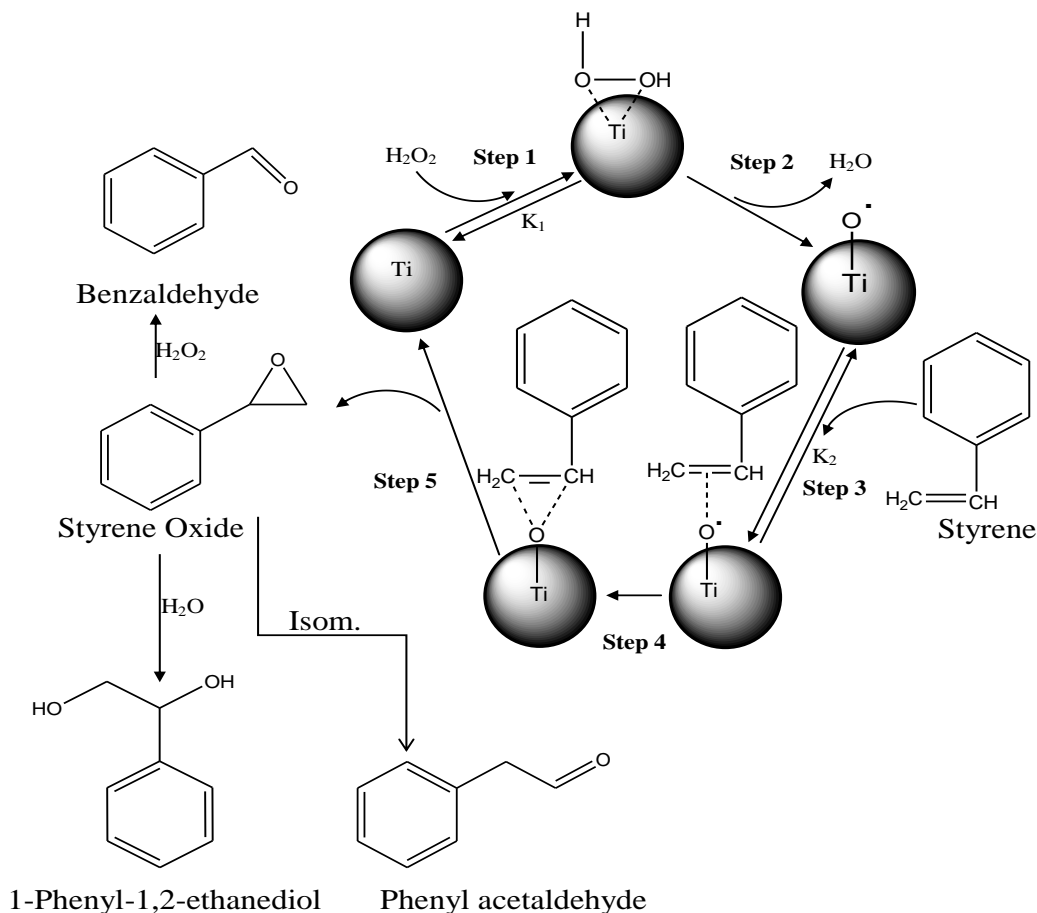


Gambar 5. Perbandingan aktivitas katalis dari tanpa katalis, TiO₂, CFB, Fe₂O₃/CFB, TiO₂/CFB dan CuO/CFB.

4. 2.3.Kinetic Model: the power-rate law

Percobaan kinetika seri oksidasi stirena oleh H₂O₂ dilakukan pada suhu kamar dengan pelarut asetonitril. Skema mekanisme reaksi stirena dengan H₂O₂, untuk menghasilkan benzaldehida sebagai produk utama, diilustrasikan pada Gambar. 6. Reaksi konversi katalitik ini melibatkan lima langkah: (1) Pada tahap pra-kesetimbangan, TiO₂/CFB bereaksi dengan H₂O₂ untuk menghasilkan titanium (IV) spesies hidroperoksi; (2) Spesies hidroperoksi titanium(IV) tidak stabil, sehingga menyusun kembali diri mereka sendiri untuk membentuk radikal okso titanium(IV) dengan melepaskan molekul air sebagai produk sampingan; (3) Radikal okso titanium(IV) yang sangat aktif bertabrakan dengan stirena pada keadaan pra-kesetimbangan kedua untuk menghasilkan spesies transien terikat-; (4) Radikal okso Titanium(IV) mentransfer oksigennya ke stirena dengan memberikan spesies antara metaloepoksi; (5) Spesies Titanium(IV) dalam TiO₂/CFB mendapatkan kembali strukturnya dengan pembentukan stirena oksida. Karena stirena oksida adalah zat antara aktif, ia dapat berubah menjadi beberapa produk, seperti

benzalhida (produk utama), 1-fenil-1,2-etanadiol dan fenil asetalhida[22, 23]. Mekanisme yang diusulkan untuk oksidasi stirena konsisten dengan pengamatan yang dilakukan dalam kinetika.



Gambar 6. Reaction scheme of the styrene oxidation with H_2O_2 as oxidant.

Model kinetik seperti hukum tingkat daya digunakan agar sesuai dengan hasil. Hukum tingkat daya dapat direpresentasikan sebagai[24, 25]:

$$r_i = -\frac{dC_i}{dt} = kK_1K_2[\text{catalyst}][\text{Styrene}][H_2O_2]^{1/2} \quad (1)$$

$$r_i = -\frac{d[C_0-x]}{dt} = kK_1K_2[\text{catalyst}][\text{Styrene}][H_2O_2]^{1/2} \quad (2)$$

$$r_i = \frac{dx}{dt} = kK_1K_2[\text{catalyst}][\text{Styrene}][H_2O_2]^{1/2} \quad (3)$$

dimana r_i adalah laju reaksi dari oksidasi stirena ($\text{mol cm}^{-3}\text{s}^{-1}$); k adalah konstanta laju reaksi (min^{-1}); C_i adalah konsentrasi stirena setelah waktu oksidasi t (mol cm^{-3}); [catalyst] adalah

konstraksi katalis dari katalis TiO_2/CFB dan K_1 dan K_2 adalah konstanta kesetimbangan dari setiap tahap dalam skema ini.

Jika konsentrasi total katalis dinyatakan sebagai $[\text{catalyst}]_T$ dan mempertimbangkan pendekatan keadaan tunak, yang mencakup konsentrasi semua spesies katalis antara, hukum laju daya dapat diberikan sebagai:

$$r_i = \frac{kK_1K_2[\text{catalyst}][\text{Styrene}][\text{H}_2\text{O}_2]^{1/2}}{1+K_1[\text{H}_2\text{O}_2]^{1/2}+K_1K_2[\text{Styrene}][\text{H}_2\text{O}_2]^{1/2}} \quad (4)$$

$$\frac{[\text{Catalyst}]_T}{r_i} = \frac{1+K_1[\text{H}_2\text{O}_2]^{1/2}+K_1K_2[\text{Styrene}][\text{H}_2\text{O}_2]^{1/2}}{kK_1K_2[\text{Styrene}][\text{H}_2\text{O}_2]^{1/2}} \quad (5)$$

$$\frac{[\text{Catalyst}]_T}{r_i} = \frac{1}{[\text{Styrene}]} \left\{ \frac{1}{kK_1K_2[\text{H}_2\text{O}_2]^{1/2}} + \frac{1}{kK_2} \right\} + \frac{1}{k} \quad (6)$$

Harga konstanta laju k ditentukan dari intersep dari plot dari $[\text{catalyst}]_T/r_i$ vs $1/[\text{styrene}]$.

Data kinetika yang diperoleh dari oksidasi stirena dengan H_2O_2 sebagai oksidan pada TiO_2/CFB disajikan pada Tabel 3. Berdasarkan hasil percobaan, oksidasi stirena pada katalis TiO_2/CFB pada suhu kamar mengikuti model reaksi orde satu dengan koefisien korelasi $R^2 \sim 0,9002$ dan nilai konstanta laju $k = 0,00081 \text{ menit}^{-1}$.

Table 3 First order kinetics of styrene oxidation onto TiO₂/CFB catalysts

Catalyst		Time (min)					First order	
		0	60	120	240	360	R ²	k ₁ (min ⁻¹)
TiO ₂ /CFB	x	0	0.0159	0.0201	0.0386	0.0465	0.9002	0.00081
	C _i	0.8944	0.8785	0.8743	0.8558	0.8479		
	$\frac{\partial x}{\partial t}$	0	2.65 x 10 ⁻⁴	1.675 x 10 ⁻⁴	1.608 x 10 ⁻⁴	1.291 x 10 ⁻⁴		

(**condition:** 5mmol styrene = 0.5806 mL; 5mmol H₂O₂ = 0.5107 mL; Acetonitrile = 4.5 mL and catalyst = 50 mg)

4.3. Kesimpulan

Penggunaan tulang ikan yang diturunkan dari karbon (CFB) sebagai pendukung katalis telah ditunjukkan dalam oksidasi stirena dengan H₂O₂ berair dalam penelitian ini. Ditemukan bahwa kombinasi titania (TiO₂) dan tulang ikan yang diturunkan karbon memberikan aktivitas katalitik tertinggi dibandingkan dengan Fe₂O₃/CFB dan CuO/CFB. Konversi dan selektivitas stirena dan benzaldehida terhadap TiO₂ adalah 3,16% dan 88,3%; CFB adalah 0,41% dan 17,4%; Fe₂O₃/CFB adalah 11,59% dan 73,15%; CuO/CFB adalah 0,49% dan 72,42%; dan TiO₂/CFB adalah 22,99% dan 90,1%. Aktivitas katalitik TiO₂/CFB tertinggi dipengaruhi oleh sifat elektronik Ti⁴⁺ dan luas permukaan katalis yang tinggi. Kinetika oksidasi stirena oleh H₂O₂ memenuhi orde pertama dengan konstanta laju $k = 8,1 \times 10^{-4}$ menit⁻¹.

Pustaka

- [1] Ito, S., Kon, Y., Nakashima, T., Hong, D., Konno, H., Ino, D., Sato, K. (2019). Titania-Catalyzed H₂O₂ Thermal Oxidation of Styrenes to Aldehydes. *Molecules*, 24[27], 1-9. doi:10.3390/molecules24142520
- [2] Zhang, L.-X., Hua, Z.-L., Dong, X.-P., Li, L., Chen, H.-R., Shi, J.-L. (2007). Preparation of highly ordered Fe-SBA-15 by physical-vapor-infiltration and their application to liquid phase selective oxidation of styrene. *J Molecular Catalysis A: Chemical*, 268, 155-162. doi: <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.12.027>
- [3] Wang, H., Qian, W., Chen, J., Wu, Y., Xu, X., Wang, J., Kong, Y. (2014). Spherical V-MCM-48: the synthesis, characterization and catalytic performance in styrene oxidation. *RSC Advances*, 4, 50832–50839. doi: DOI: 10.1039/c4ra08333d
- [4] Yang, Y., Zhang, Y., Hao, S., Guan, J., Ding, H., Shang, F., Kan, Q. (2010). Heterogenization of functionalized Cu(II) and VO(IV) Schiff base complexes by direct immobilization onto amino-modified SBA-15: Styrene oxidation catalysts with enhanced reactivity. *Applied Catalysis A: General*, 381, 274-281. doi:10.1016/j.apcata.2010.04.018
- [5] Li, B., Zhu, Y., Jin, X. (2015). Synthesis of cobalt-containing mesoporous catalysts using the ultrasonic-assisted “pH-adjusting” method: Importance of cobalt species in styrene oxidation. *Journal of Solid State Chemistry*, 221, 230-239. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2014.10.008>

- [6] Zhan, W., Guo, Y., Wang, Y., Guo, Y., Liu, X., Wang, Y., Lu, G. (2009). Study of Higher Selectivity to Styrene Oxide in the Epoxidation of Styrene with Hydrogen Peroxide over La-Doped MCM-48 Catalyst. *J. Phys.Chem.C*, 113(17), 7181-7185.
doi: 10.1021/jp8101095
- [7] Zou, H., Xiao, G., Chen, K., Peng, X. (2018). Noble metal free V₂O₅/g-C₃N₄ composite for selective oxidation of olefins using hydrogen peroxide as oxidant. *Dalton Transactions*, 47, 13565–13572. DOI: 10.1039/C8DT02765J
- [8] Zou, H., Hu, C., Chen, K., Xiao, G., Peng, X. (2018). Cobalt Vanadium Oxide Supported on Reduced Graphene Oxide for the Oxidation of Styrene Derivatives to Aldehydes with Hydrogen Peroxide as Oxidant. *Synlett*, 29, 2181-2184.
DOI: 10.1055/s-0037-1610630
- [9] Shi, F., Tse, M. K., Pohl, M.-M., Brückner, A., Zhang, S., Beller, M. (2007). Tuning Catalytic Activity between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis: Improved Activity and Selectivity of Free Nano-Fe₂O₃ in Selective Oxidations. *Angew. Chem. Int. Ed*, 46, 8866-8868. doi: DOI: 10.1002/anie.200703418
- [10] Xie, L., Wang, H., Lu, B., Zhao, J., Cai, Q. (2018). Highly selective oxidation of styrene to benzaldehyde over Fe₃O₄ using H₂O₂ aqueous solution as oxidant. *React Kinet Mech Cat*, 125, 743–756. doi: <https://doi.org/10.1007/s11144-018-1429-6>
- [11] Milovac, D., Weigand, I., Kovačič, M., Ivanković, M., Ivanković, H. (2018). Highly porous hydroxyapatite derived from cuttle fish bone as TiO₂ catalyst support. *Processing and Application of Ceramics*, 12(2), 136-142.
doi: <https://doi.org/10.2298/PAC1802136M>
- [12] Puma, G. L., Bono, A., Krishnaiah, D., Collin, J. G. (2008). Preparation of titanium dioxide photocatalyst loaded onto activated carbon support using chemical vapor deposition: A review paper. *Journal of Hazardous Materials*, 157, 209-219.
Doi:10.1016/j.jhazmat.2008.01.040

- [13] Nurhadi, M., Chandren, S., Yuan, L. S., Ho, C. S., Mahlia, T. M. I., Nur, H. (2017). Titania-Loaded Coal Char as Catalyst in Oxidation of Styrene with Aqueous Hydrogen Peroxide. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*. doi: 10.1515/ijcre-2016-0088
- [14] Nurhadi, M. (2017). Modification of Coal Char-loaded TiO₂ by Sulfonation and Alkylsilylation to Enhance Catalytic Activity in Styrene Oxidation with Hydrogen Peroxide as Oxidant. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering and Catalysis*, 12(1), 55-61. doi: org/10.9767/bcrec.12.1.501.55-61
- [15] Kusumawardani, R., Nurhadi, M., Wirhanuddin, Gunawan, R., Nur, H. (2019). Carbon-containing Hydroxyapatite Obtained from Fish Bone as Low-cost Mesoporous Material for Methylene Blue Adsorption. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 14(3), 660-671.
- [16] Nurhadi, M. (2017). utilization Low Rank Coal Bottom Ash as TiO₂ Suport for Oxidation Catalyst of Styrene with Hydrogen Peroxide Aqueous. *Key Engineering Materials*, 733, 12-16. doi: doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.733.12
- [17] Nurhadi, M. (2017). utilization Low Rank Coal Bottom Ash as TiO₂ Suport for Oxidation Catalyst of Styrene with Hydrogen Peroxide Aqueous. *Key Engineering Materials*, 733, 12-16. doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.733.12
- [18] Zhang, L., Yuan, F., Zhang, X., Yang, L. (2011). Facile synthesis of flower like copper oxide and their application to hydrogen peroxide and nitrite sensing. *Chemistry Central Journal*, 5, 75. doi: <http://journal.chemistrycentral.com/content/5/1/75>
- [19] Lousada, C. M., Yang, M., Nilsson, K., Jonsson, M. (2013). Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on transition metal and lanthanide oxides. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 379, 178– 184. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2013.08.017>
- [20] Liou, R.-M., Chen, S.-H. (2009). CuO impregnated activated carbon for catalytic wet peroxide oxidation of phenol. *Journal of Hazardous Materials*, 172, 498–506. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.07.012.

- [21] Lousada, C. u. M., Johansson, A. J., Brinck, T., Jonsson, M. (2012). Mechanism of H₂O₂ Decomposition on Transition Metal Oxide Surfaces. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116, 9533–9543. doi: [dx.doi.org/10.1021/jp300255h](https://doi.org/10.1021/jp300255h)
- [22] Lubis, S., Yuliati, L., Lee, S. L., Sumpono, I., Nur, H. (2012). Improvement of catalytic activity in styrene oxidation of carbon-coated titania by formation of porous carbon layer. *Chem. Eng. J.*, 209, 468-493.
DOI:<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.08.041>
- [23] Indira, V., Halligudi, S. B., Gopinathan, S., Gopinathan, C. (2001). Kinetics and Mechanism of Styrene Oxidation Using Transition Metal Substituted Dodecatungstophosphate. *React.Kinet.Catal.Lett.*, 73(1), 99-107.
DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1013985123468>
- [24] Pei, J., Han, X., Lu, Y. (2015). Performance and kinetics of catalytic oxidation of formaldehyde over copper manganese oxide catalyst. *Building and Environment*, 84, 134-141. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.buildenv.2014.11.002>
- [25] Tseng, T. K., Chu, H. (2001). The kinetics of catalytic incineration of styrene over a MnO_x/Fe₂O₃ catalyst. *The Science of the Total Environment*, 275 83-93.

BAB V

STUDI KINETIK OKSIDASI STIRENA YANG DIKATALISIS OLEH TITANIA-KARBON TERSULFONASI TURUNAN TULANG IKAN

5.1 Pendahuluan

Dalam penelitian akademis dan sintesis bahan kimia halus industri, oksidasi stirena merupakan reaksi yang sangat diperlukan karena produk komersialnya, termasuk stirena oksida, benzaldehida atau fenilasetaldehida. Benzaldehida merupakan produk utama oksidasi stirena yang banyak diproduksi di berbagai produk komersial, seperti bahan parfum, obat cacing, resin epoksi, plasticizer, obat-obatan, pemanis, farmasi kiral, pestisida, dan cat epoksi [1-3]. Karena komoditas komersial ini, banyak peneliti telah melakukan upaya besar untuk menemukan katalis yang dapat meningkatkan hasil produk benzaldehida yang dihasilkan dari oksidasi stirena. Salah satu katalis yang banyak digunakan adalah katalis berbasis titania [4-8].

Titanium dioksida (TiO_2) atau titania adalah bahan yang diteliti dengan sangat baik yang menunjukkan efisiensi tinggi dalam reaksi oksidasi karena stabilitas struktural, biokompatibilitas, sifat optik dan listriknya. Di alam, titania dapat ditemukan dalam empat polimorf bentuk mineral seperti rutil, anatase, dan brookite dan titanium dioksida (B) atau $\text{TiO}_2(\text{B})$ [9, 10]. Anatase dan rutil umumnya digunakan dalam reaksi oksidasi karena ketersediaan komersial, sejumlah besar spesies oksigen reaktif seperti radikal hidroksil ($\bullet\text{OH}$), radikal hidroperoksi ($\bullet\text{OOH}$) dan anion radikal superoksida ($\bullet\text{O}^{2-}$) ke permukaan TiO_2 [11]. Namun, oksidasi stirena menggunakan titania hanya dapat memberikan hasil produk yang rendah jika digunakan tanpa dukungan katalis [12, 13].

Pembuatan titania dengan impregnasi ke berbagai penyangga telah diselidiki dalam oksidasi stirena. Katalis tersebut adalah titania berlapis karbon [14], TiO_2 bermuatan arang batubara [7], TiO_2 bermuatan arang batubara dengan sulfonasi dan alkilsililasi [8], zeolit TS-1 [15], Ti-MCM-41 [16], Ti-LHMS-3 [17], V-Ti-MCM-41 dan Nb-Ti-MCM-4 [18], Titanium Dioxide-Supported Sulfonated Low Rank Coal [19]. Meskipun aktivitas katalitik dan selektivitasnya tinggi, katalis ini biasanya melibatkan metode preparasi yang rumit dan secara ekonomis tidak layak untuk aplikasi yang luas.

Indonesia merupakan negara kepulauan terbesar di dunia dengan luas laut 5,8 juta km^2 [20] dan potensi perikanan terbesar di dunia dengan potensi 67 juta ton/tahun [21]. Pada

tahun 2014, Indonesia merupakan produsen perikanan budidaya terbesar kedua di dunia, hanya di bawah China [22]. Terlepas dari perikanan dan budidaya telah berkembang pesat, produksi limbah ikan yang besar dapat menyebabkan masalah lingkungan. Dengan mempertimbangkan hal ini, valorisasi limbah ikan menjadi komoditas bernilai tambah, seperti peptida bioaktif, kolagen, enzim, kitosan, dan sebagainya, telah dianjurkan [23]. Dalam beberapa tahun terakhir, limbah ikan telah digunakan sebagai katalis dalam produksi biodiesel [24-26].

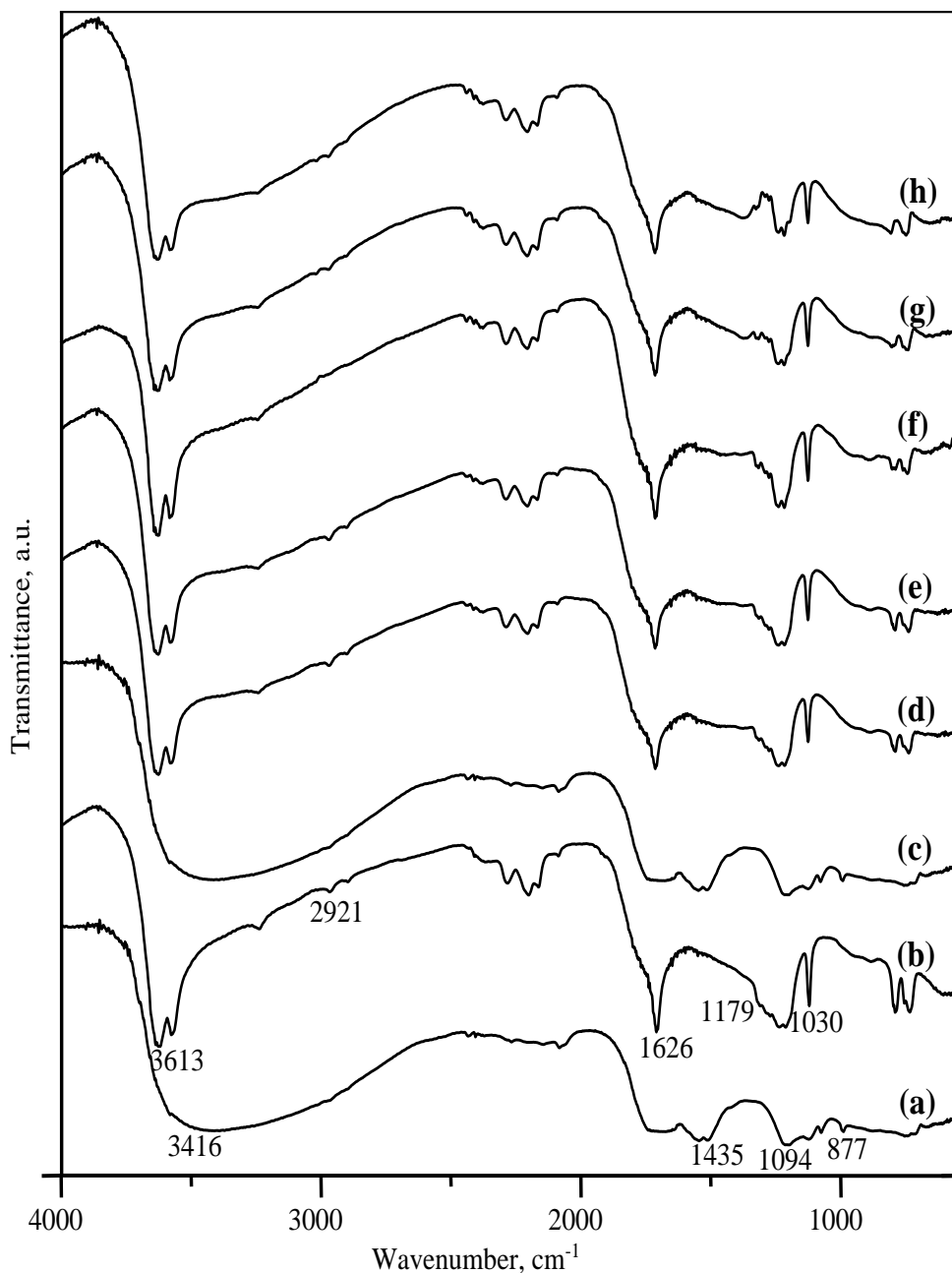
Didorong oleh metode persiapan sederhana dan bahan baku yang hemat biaya, tim peneliti kami pertama-tama mengadopsi sintesis impregnasi yang mudah menggunakan limbah tulang ikan berkarbonisasi sebagai pendukung logam ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CFB}$, CuO/CFB , dan TiO_2/CFB , CFB = tulang ikan yang diturunkan dari karbon) dalam oksidasi stirena [4]. Dalam penelitian ini, kami menggunakan pendekatan yang sama untuk mensintesis katalis, dengan lebih fokus pada parameter, yang terdiri dari suhu karbonisasi, dengan dan tanpa penambahan H_2SO_4 , dan konsentrasi titania. Secara rinci, penopang tulang ikan dibuat dengan cara karbonasi selama 2 jam pada suhu yang bervariasi, 500, 600 dan 700 °C; Selanjutnya, sulfonasi (1M H_2SO_4) menjadi serbuk terkarbonisasi selama 24 jam; Terakhir, impregnasi titania (500, 1000 dan 1500 mol) dengan hidroksiapatit yang mengandung karbon yang berasal dari tulang ikan. Efek karbonisasi, sulfonasi dan konsentrasi titania dipelajari untuk memahami hubungan struktur-sifat katalis. Karena katalis dapat membuka jalur reaksi baru dengan energi aktivasi yang lebih rendah, kinerja kinetik katalis dievaluasi melalui oksidasi stirena dengan adanya oksidan H_2O_2 berair.

5.2. Hasil dan Pembahasan

5.2.1. Sifat-sifat fisika

Spektrum FTIR dari (a) CFB500, (b) SCFB500, (c) $\text{TiO}_2(500)/\text{CFB500}$, (d) $\text{TiO}_2(500)/\text{SCFB500}$, (e) $\text{TiO}_2(500)/\text{SCFB600}$, (f) $\text{TiO}_2(500)/\text{SCFB700}$, (g) $\text{TiO}_2(1000)/\text{SCFB500}$ dan (h) $\text{TiO}_2(1500)/\text{SCFB500}$ diukur dalam 400–4000 cm^{-1} dan ditunjukkan pada Gambar 1. Semua spektrum menunjukkan puncak serapan sekitar 3200–3600 cm^{-1} dan 1626 cm^{-1} diberi peregangan O-H yang mungkin dikaitkan dengan molekul air yang teradsorpsi. Puncak serapan pada 2921 cm^{-1} dikaitkan dengan mode peregangan simetris dan asimetris dari C-H aromatik dan alifatik. Adanya hidroksiapatit pada semua sampel dibuktikan dengan munculnya gugus ion karbonat (CO_3^{2-}) dan ion fosfat (PO_4^{3-}). Ion

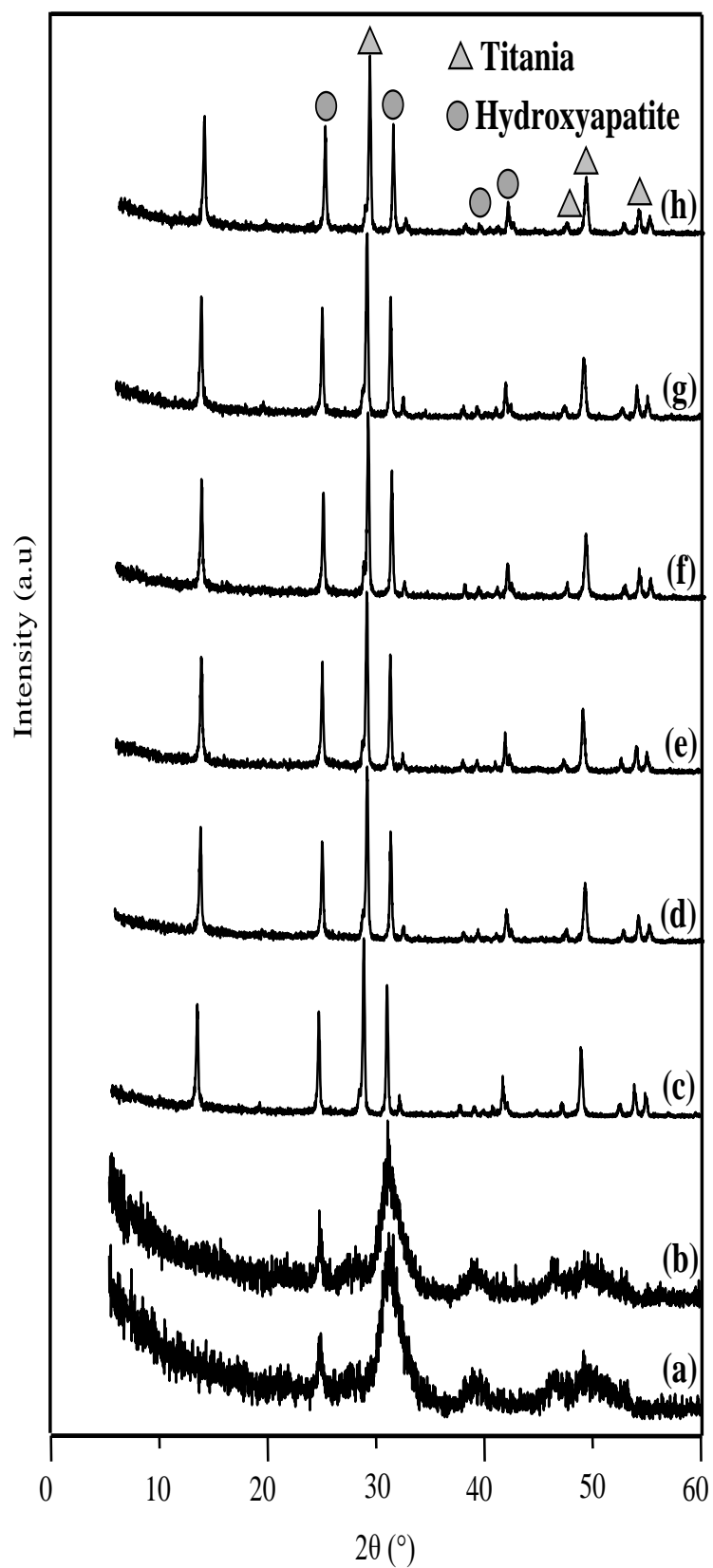
karbonat (CO_3^{2-}) yang terdiri dari regangan C–O, menunjukkan pita serapan pada kisaran $1050\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ dan 877 cm^{-1} . Gugus ion fosfat (PO_4^{3-}) yang berkorelasi dengan vibrasi ulur P–O dibuktikan dengan adanya pita serapan pada 1094 cm^{-1} . Gugus fungsi yang dihasilkan dari proses sulfonasi diilustrasikan pada Gambar 1 (b, d–h) puncak serapan ditunjukkan pada 1179 dan 1030 cm^{-1} . Pita serapan di dekat 1179 cm^{-1} disebabkan oleh getaran simetris jembatan S–O–Si [27]. Puncak serapan mendekati 1030 cm^{-1} merepresentasikan mode regangan simetris S=O dan frekuensi deformasi SO_2 yang menunjukkan adanya perlekatan gugus SO_3H pada permukaan [12, 28]. Puncak penyerapan impregnasi titania dapat diamati pada Gambar 1 (c–h). Kehadiran titania dalam sampel katalis dapat dibuktikan dengan adanya puncak serapan sekitar $900\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$, yang menunjukkan mode regangan lokal $[\text{TiO}_4]$ dan/atau $[\text{O}_3\text{TiOH}]$ dan titanil $[\text{Ti}=\text{O}]$ vibrasi. Tetapi pita serapan Ti–O dalam spektrum FTIR ini tidak jelas, yang dikaitkan dengan sejumlah kecil titania yang diresapi ke tulang ikan yang diturunkan dari karbon tersulfonasi.



Gambar 1. FTIR spectra of (a) CFB500, (b) SCFB500, (c) TiO₂ (500)/CFB500, (d) TiO₂(500)/SCFB500, (e) TiO₂(500)/SCFB600, (f) TiO₂(500)/SCFB700, (g) TiO₂(1000)/SCFB500 and (h) TiO₂(1500)/SCFB500

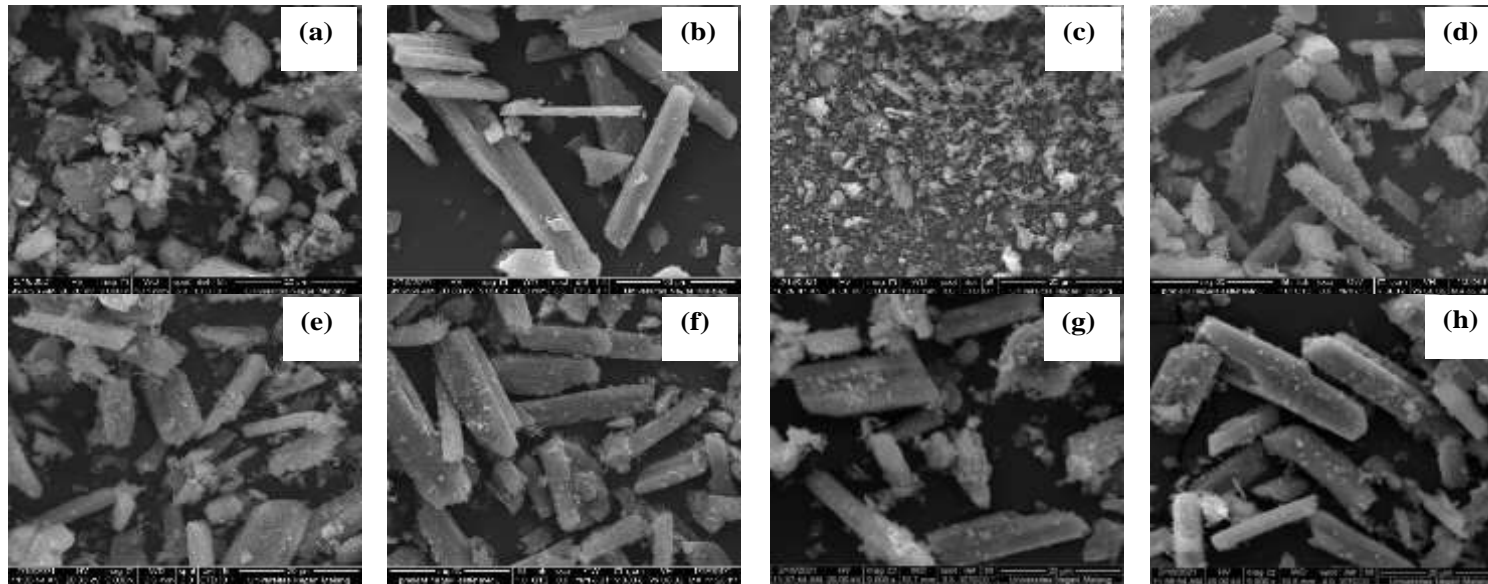
Gambar 2 menunjukkan pola kristalinitas XRD (a) CFB500, (b) SCFB500, (c) TiO₂(500)/CFB500, (d) TiO₂(500)/SCFB500, (e) TiO₂(500)/SCFB600, (f) TiO₂(500)/SCFB700, (g) TiO₂(1000)/SCFB500 dan (h) TiO₂(1500)/SCFB500 katalis. Gambar 2 (a) dan (b) menunjukkan bahwa katalis CFB500 dan SCFB500 terdiri dari hidroksiapatit yang diselidiki oleh puncak difraksi pada $2\theta = 25,8, 32,0, \text{ dan } 39,5$. Kedua pola

XRD membuktikan bahwa proses sulfonasi tidak mempengaruhi kristalinitas kedua katalis. Gambar 2 (c) dan (d) digunakan untuk menyelidiki pengaruh impregnasi titania pada CFB500 dan SCFB500 terhadap sifat kristalinitas. Kedua pola XRD menunjukkan bahwa katalis $\text{TiO}_2(500)/\text{CFB500}$ dan $\text{TiO}_2(500)/\text{SCFB500}$ memiliki kristalinitas yang sama. Pengaruh variasi temperatur karbonasi tulang ikan sebagai pendukung katalis titania dapat dilihat pada Gambar 2(d), (e) dan (f). Pengaruh jumlah titania saat proses impregnasi terhadap sifat kristalinitas diselidiki dari Gambar 2(d), (g) dan (h). Semua pola XRD (c) – (h) menunjukkan sifat kristalinitas yang sama yang didominasi oleh puncak difraksi pada $2\theta = 29,5, 31,7, 32,9, 42,3,$ dan $52,8$ yang berkorelasi dengan hidroksiapatit dan pada $2\theta = 25,6, 38,5, 47,7, 49,2,$ 54.0 dan 55.2 yang ditugaskan ke titania.



Gambar 2. XRD pattern of (a) CFB500, (b) SCFB500, (c) TiO₂ (500)/CFB500, (d) TiO₂(500)/SCFB500, (e) TiO₂(500)/SCFB600, (f) TiO₂(500)/SCFB700, (g) TiO₂(1000)/SCFB500 and (h) TiO₂(1500)/SCFB500

Gambar SEM dari (a) CFB500, (b) SCFB500, (c) $\text{TiO}_2(500)/\text{CFB500}$, (d) $\text{TiO}_2(500)/\text{SCFB500}$, (e) $\text{TiO}_2(500)/\text{SCFB600}$, (f) $\text{TiO}_2(500)/\text{SCFB700}$, (g) $\text{TiO}_2(1000)/\text{SCFB500}$ dan (h) $\text{TiO}_2(1500)/\text{SCFB500}$ diperlihatkan pada Gambar 3. Menarik untuk dicatat bahwa efek dari proses sulfonasi diilustrasikan pada Gambar 3 (a) dan B). Bentuk tidak beraturan dari (a) CFB500 dapat diubah menjadi bentuk kubus setelah sulfonasi, yang diberi label sebagai (b) SCFB500. Gambar 3 (a) dan (c) menggambarkan perbedaan impregnasi dengan dan tanpa titania pada CFB500. Permukaan yang kasar oleh deposisi titania dapat dilihat pada Gambar 3 (c), tetapi tingkat kekasaran yang lebih rendah ditemukan pada Gambar 3 (a). Titania yang diendapkan pada SCFB500 berbentuk kubus menunjukkan kekokohan proses impregnasi dalam preparasi TiO_2/SCFB , yang ditunjukkan pada Gambar 3 (b) dan (d) – (h). Adanya S dan Ti pada data EDX (Tabel 3) membuktikan bahwa telah dilaksanakan proses sulfonasi dan impregnasi titania. Ini menunjukkan perbedaan antara CFB500 dan SCFB500, dimana SCFB500 tidak menunjukkan deteksi unsur Na, Mg, P dan Si. Hal ini mungkin disebabkan oleh proses sulfonasi yang menyebabkan pelindian unsur Na, Mg, P dan Si. Selain itu, data EDX juga menunjukkan fenomena leaching serupa pada $\text{TiO}_2(500)/\text{CFB500}$, dimana proses impregnasi dapat menyebabkan leaching unsur Na, Mg dan Si.

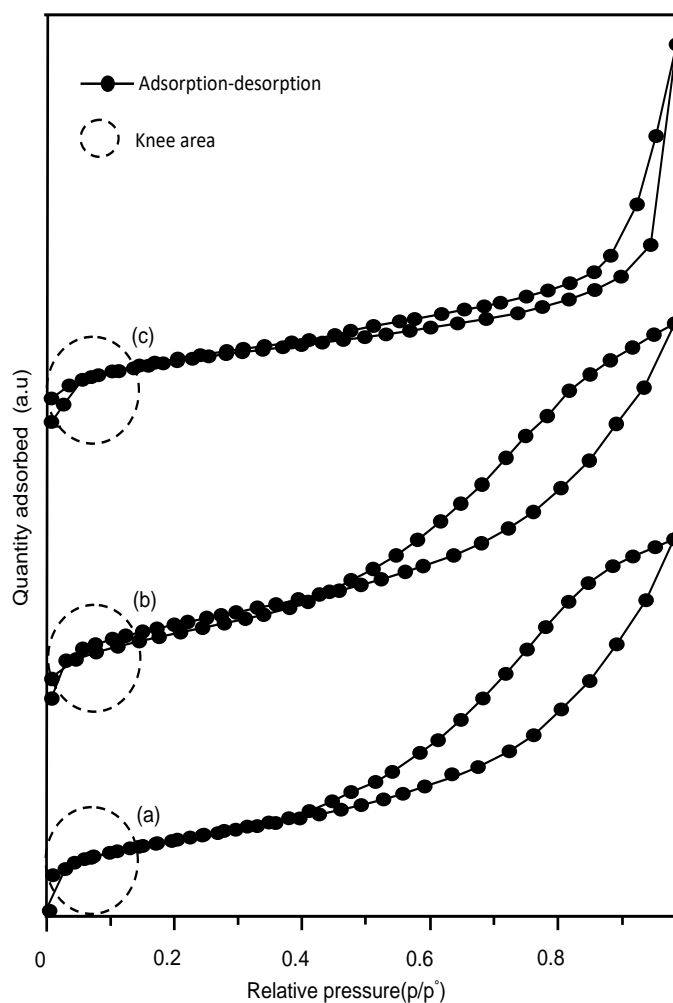


Gambar 3. SEM Image of (a) CFB500, (b) SCFB500, (c) TiO₂ (500)/CFB500, (d) TiO₂(500)/SCFB500, (e) TiO₂(500)/SCFB600, (f) TiO₂(500)/SCFB700, (g) TiO₂(1000)/SCFB500 and (h) TiO₂(1500)/SCFB500

Table 1. Kandungan unsur dalam katalis menggunakan SEM-EDX.

Catalysts	Element concentration (wt. %)								
	C	O	Na	Mg	Si	P	Ca	Ti	S
CFB500	20.55	34.34	1.71	0.63	0.44	12.91	28.91	0.52	-
SCFB500	10.31	33.45	-	-	-	-	30.96	0.31	24.97
TiO ₂ (500)/CFB500	38.82	37.28	-	-	-	6.82	13.61	2.98	-
TiO ₂ (500)/SCFB500	32.39	33.72	-	-	-	-	17.61	1.65	14.63
TiO ₂ (500)/SCFB600	24.50	34.98	-	-	-	-	22.41	0.98	17.14
TiO ₂ (500)/SCFB700	30.95	36.28	-	-	-	-	17.47	0.98	14.32
TiO ₂ (1000)/SCFB500	41.52	33.32	-	-	-	-	13.73	1.31	10.12
TiO ₂ (1500)/SCFB500	35.37	34.33	-	-	-	-	16.15	2.00	12.15

Gambar 4 menunjukkan isoterm adsorpsi-desorpsi nitrogen dari (a) CFB500, (b) $\text{TiO}_2(500)/\text{CFB500}$, dan (c) $\text{TiO}_2(500)/\text{SCFB500}$. Semua isoterm sampel adalah Tipe IV dalam klasifikasi IUPAC. Isoterm yang khas adalah material mesopori yang dibuktikan dengan luas lutut. Proses sulfonasi dan impregnasi titania tidak mempengaruhi jenis sifat mesopori. Proses sulfonasi hanya mempengaruhi histeresis loops yang menyempit. Ini berkorelasi dengan penurunan. Selengkapnya data sifat fisika; luas permukaan, volume pori dan ukuran pori dapat dilihat pada Tabel 2.



Gambar 4. The physisorption isotherms of (a) CFB500, (b) $\text{TiO}_2(500)/\text{CFB500}$, and (c) $\text{TiO}_2(500)/\text{SCFB500}$

Table 2 Sifat fisika dari katalis

Samples	BET surface area (m ² /g)	Pore Volume (cm ³ /g)	Mean pore size (nm)
CFB500	106.4	0.249	4.7
SCFB500	6.8	0.0147	4.3
TiO ₂ (500)/CFB500	1347.1	2.5	3.7
TiO ₂ (500)/SCFB500	13.9	0.0350	5.0
TiO ₂ (500)/SCFB600	15.4	0.0339	4.4
TiO ₂ (500)/SCFB700	19.6	0.0389	4.0
TiO ₂ (1000)/SCFB500	23.3	0.0352	3.0
TiO ₂ (1500)/SCFB500	33.1	0.0540	3.3

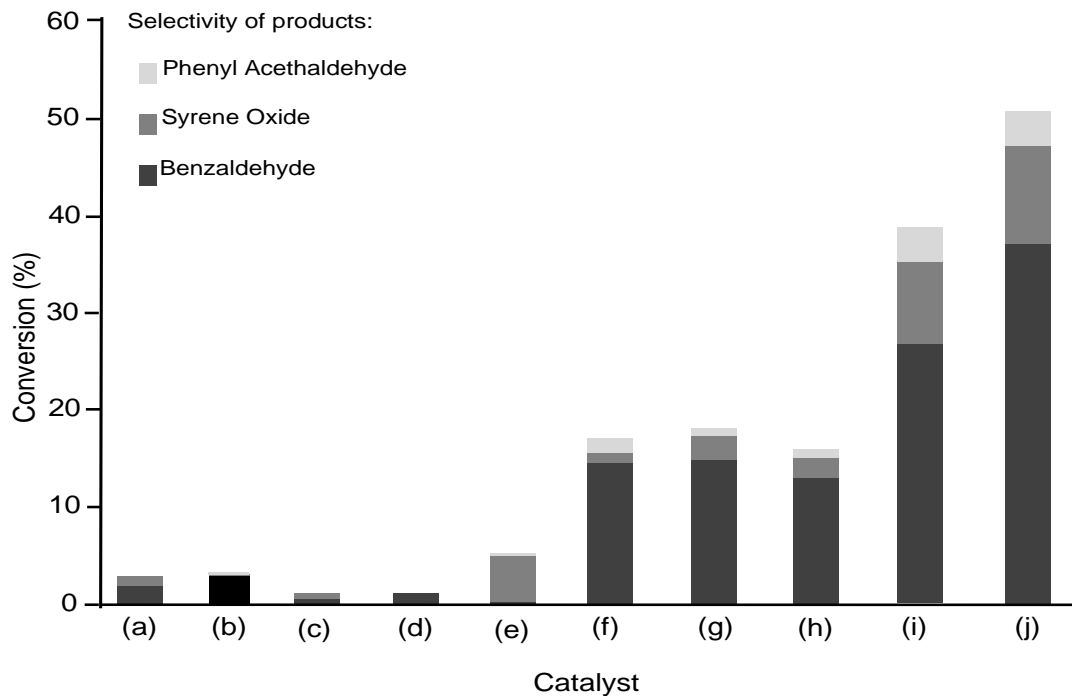
5. 3.2. Aktivitas Katalisis

Hasil oksidasi stirena dengan H₂O₂ sebagai oksidan yang dikatalisis oleh TiO₂, CFB500, SCFB500, TiO₂(500)/CFB500, TiO₂(500)/SCFB500, TiO₂(500)/SCFB600, TiO₂(500)/SCFB700, TiO₂(1000)/SCFB500 dan TiO₂(1500)/SCFB500 dapat dilihat pada histogram Gambar 5 dan Tabel 3. Konversi styrene tanpa katalis, TiO₂, CFB500, SCFB500, TiO₂(500)/CFB500, TiO₂(500)/SCFB500, TiO₂(500)/SCFB600, TiO₂(500)/SCFB700, TiO₂(1000)/SCFB500 dan TiO₂(1500)/SCFB500 adalah 2,9; 3,2; 0,3; 0,2; 5,3; 17,1; 18,5; 16,0; 38,9 dan 51,1%, masing-masing. Peran pendukung katalis dapat dibuktikan dengan konversi stirena TiO₂, CFB500, SCFB500, TiO₂(500)/CFB500, dan TiO₂(500)/SCFB500 sebagai katalis. Konversi stirena dari katalis logam (TiO₂) dan katalis pendukung (CFB500, dan SCFB500) dalam oksidasi stirena menunjukkan aktivitas yang lebih rendah daripada titania yang didukung karbon tulang ikan (TiO₂(500)/CFB500, dan TiO₂(500)/SCFB500). Pengaruh proses sulfonasi pada pendukung katalis dapat ditunjukkan ketika TiO₂(500)/CFB500, dan TiO₂(500)/SCFB500 digunakan sebagai katalis. Proses sulfonasi menjadi pendukung katalis dapat meningkatkan konversi dan selektivitas stirena, yang dibuktikan dengan konversi stirena dan selektivitas terhadap TiO₂(500)/SCFB500 masing-masing adalah 17,1% dan 86,0%; sedangkan TiO₂(500)/CFB500 masing-masing hanya memberikan 5,3% dan 3,0%. Gugus sulfonat adalah gugus polar untuk adsorpsi H₂O₂ sedangkan hidroksiapatit terkarbonisasi adalah gugus nonpolar untuk adsorpsi stirena. Dengan menurunkan resistensi perpindahan massa, titania (situs aktif katalitik) dapat

mengubah stirena menjadi benzaldehida setelah stirena dan H_2O_2 teradsorpsi di dekatnya. Variasi temperatur karbonisasi pendukung katalis menunjukkan konversi katalitik yang serupa dalam penelitian ini, dibuktikan oleh $TiO_2(500)/SCFB500$, $TiO_2(500)/SCFB600$, dan $TiO_2(500)/SCFB700$ masing-masing memberikan 17,1%, 18,5% dan 16%. Peningkatan luas permukaan yang tidak signifikan menghasilkan lebih sedikit impregnasi situs aktif titania ke permukaan pendukung. Pengaruh berbagai jumlah logam titanium yang diimpregnasi ke pendukung katalis dapat diselidiki berdasarkan konversi stirena ketika $TiO_2(500)/SCFB500$, $TiO_2(1000)/SCFB500$ dan $TiO_2(1500)/SCFB500$ digunakan sebagai katalis. Peningkatan jumlah logam titanium sebagai situs aktif dari 500 menjadi 1500 mol dalam katalis dapat meningkatkan konversi stirena dari 17,1 menjadi 51,1%. Hasil ini sesuai dengan penelitian sebelumnya ketika oksidasi stirena dengan H_2O_2 sebagai oksidan dikatalisis dengan batubara peringkat rendah tersulfonasi yang didukung titanium dioksida [19].

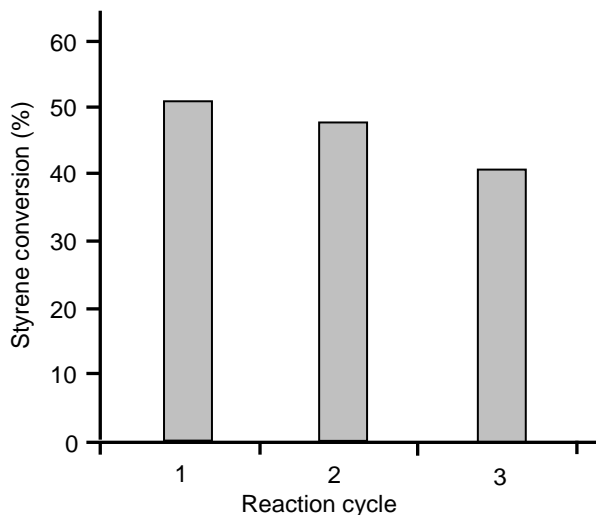
Table 3 Aktivitas katalisis dari katalis dalam oksidasi stirena dengan 30% H_2O_2 sebagai oksidant

Catalyst	Conversion ^a (%)	Selectivity ^b (%)			TON ^c
		Benzaldehyde	Phenyl acetaldehyde	Styrene oxide	
No catalyst	2.9	76	-	24	-
TiO_2	3.2	88	5	7	0.320
CFB500	0.3	47	-	53	-
SCFB500	0.2	100	-	-	-
$TiO_2(500)/CFB500$	5.3	3	5	92	0.530
$TiO_2(500)/SCFB500$	17.1	86	10	4	1.710
$TiO_2(500)/SCFB600$	18.5	82	5	13	1.820
$TiO_2(500)/SCFB700$	16.0	81	5	14	1.600
$TiO_2(1000)/SCFB500$	38.9	70	10	20	1.945
$TiO_2(1500)/SCFB500$	51.1	73	20	7	1.703



Gambar 5. Comparison of catalytic performance of (a) no catalyst, (b) TiO_2 , (c) CFB500, (d) SCFB500, (e) $\text{TiO}_2(500)/\text{CFB500}$, (f) $\text{TiO}_2(500)/\text{SCFB500}$, (g) $\text{TiO}_2(500)/\text{SCFB600}$, (h) $\text{TiO}_2(500)/\text{SCFB700}$, (i) $\text{TiO}_2(1000)/\text{SCFB500}$ and (j) $\text{TiO}_2(1500)/\text{SCFB500}$ catalysts in the oxidation of styrene (5 mmol), 30% H_2O_2 (5 mmol) and catalyst (50 mg) at room temperature for 24 h.

Untuk memeriksa usabilitas dan stabilitas katalis yang telah dibuat, katalis $\text{TiO}_2(1500)/\text{SCFB500}$ dipilih untuk penilaian. Katalis $\text{TiO}_2(1500)/\text{SCFB500}$ diperoleh kembali dan didaur ulang untuk reaksi lebih lanjut. Katalis bekas dicuci dengan etanol dan kemudian disentrifugasi tiga kali dan dikeringkan pada suhu $110\text{ }^\circ\text{C}$ dalam oven vakum semalaman. Konversi stirena digunakan sebagai dasar untuk membandingkan setiap siklus reaksi. Seperti yang ditunjukkan pada Gambar 6, kita dapat melihat bahwa penurunan konversi stirena untuk masing-masing siklus reaksi pertama, kedua dan ketiga, yaitu 51,1, 48,4 dan 40,8%. Penurunan konversi stirena mungkin karena pelepasan fisik beberapa bubuk katalis selama pengadukan mekanis. Selain itu, penjelasan lain yang mungkin untuk penurunan aktivitas adalah melarutkan situs aktif titania ke dalam pelarut etanol selama proses pencucian. Selektivitas benzaldehida untuk siklus pertama, kedua, dan ketiga hampir sama, yaitu masing-masing 70,8, 70,1, dan 75,6%. Hal ini dikarenakan gugus sulfonat dari $\text{TiO}_2(1500)/\text{SCFB500}$ masih dapat diakses untuk selektivitas benzaldehida yang tinggi.



Gambar 6. The reuse of $\text{TiO}_2(1500)/\text{SCFB500}$ catalysts in the oxidation of styrene (5 mmol), 30% H_2O_2 (5 mmol) and catalyst (100 mg) at room temperature for 24 h.

5. 3.3.Kinetic Model: the power-rate law

Percobaan kinetika seri oksidasi stirena oleh H_2O_2 dilakukan pada beberapa variasi suhu (303, 313 and 323 K) dengan pelarut asetonitril. Model kinetic seperti hukum kekuatan laju digunakan untuk menjelaskan hasil ini. Hukum kekuatan laju dirumuskan [29, 30]:

$$r_i = -\frac{dC_i}{dt} = kK_1K_2[\text{catalyst}][\text{Styrene}][\text{H}_2\text{O}_2]^{1/2} \quad (1)$$

$$r_i = -\frac{d[C_0-x]}{dt} = kK_1K_2[\text{catalyst}][\text{Styrene}][\text{H}_2\text{O}_2]^{1/2} \quad (2)$$

$$r_i = \frac{dx}{dt} = kK_1K_2[\text{catalyst}][\text{Styrene}][\text{H}_2\text{O}_2]^{1/2} \quad (3)$$

dimana r_i adalah laju reaksi dari oksidasi stirena ($\text{mol cm}^{-3}\text{s}^{-1}$), k adalah konstanta laju reaksi (min^{-1}); C_i adalah konsentrasi stirena setelah waktu oksidasi t (mol cm^{-3}); $[\text{catalyst}]$ adalah konsentrasi katalis dari katalis $\text{TiO}_2(1500)/\text{SCFB500}$ dan K_1 dan K_2 adalah konstanta kesetimbangan dari setiap tahap dalam skema ini.

Jika konsentrasi total katalis dinyatakan sebagai $[\text{catalyst}]_T$ dan mempertimbangkan pendekatan keadaan tunak, yang mencakup konsentrasi semua spesies katalis antara, hukum laju daya dapat diberikan sebagai:

$$r_i = \frac{kK_1K_2[\text{catalyst}][\text{Styrene}][\text{H}_2\text{O}_2]^{1/2}}{1+K_1[\text{H}_2\text{O}_2]^{1/2}+K_1K_2[\text{Styrene}][\text{H}_2\text{O}_2]^{1/2}} \quad (4)$$

$$\frac{[Catalyst]_T}{r_i} = \frac{1+K_1[H_2O_2]^{1/2}+K_1K_2[Styrene][H_2O_2]^{1/2}}{kK_1K_2[Styrene][H_2O_2]^{1/2}} \quad (5)$$

$$\frac{[Catalyst]_T}{r_i} = \frac{1}{[Styrene]} \left\{ \frac{1}{kK_1K_2[H_2O_2]^{1/2}} + \frac{1}{kK_2} \right\} + \frac{1}{k} \quad (6)$$

Nilai konstanta laju k ditentukan dari intersep dari plot $[catalyst]_T/r_i$ vs $1/[styrene]$.

Data kinetika yang diperoleh dari oksidasi stirena dengan H_2O_2 sebagai oksidan pada $TiO_2(1500)/SCFB500$ ditunjukkan pada Tabel 3. Berdasarkan hasil percobaan, oksidasi stirena pada katalis $TiO_2(1500)/SCFB500$ mengikuti model reaksi orde satu dengan nilai konstanta laju (k) pada berbagai percobaan suhu 303, 313 dan 323 K berturut-turut adalah 0,000512, 0,00299 dan 0,00339 menit⁻¹. Nilai konstanta laju dapat digunakan untuk memprediksi laju reaksi. Jika konstanta lajunya tinggi maka reaksi berlangsung cepat. Berdasarkan nilai konstanta laju dapat disimpulkan bahwa ketika suhu reaksi meningkat maka laju reaksi oksidasi stirena juga meningkat.

Table 3 Kinetik orde satu dari reaksi oksidasi stirena dengan katalis TiO₂(1500)/SCFB500

Temperatur (K)		Time (min)						Rate constant of First Order	Activation Energy
		0	30	60	120	180	240	k (min ⁻¹)	Ea (kJ)
303	x	0	0.0063	0.0465	0.0083	0.1100	0.1118	5.12 x 10 ⁻⁴	
	C _i	0.8944	0.8882	0.8479	0.8211	0.7844	0.7826		
	$\frac{\partial x}{\partial t}$	0	2.08 x 10 ⁻⁴	7.75 x 10 ⁻⁴	6.93 x 10 ⁻⁵	6.11 x 10 ⁻⁴	4.66 x 10 ⁻⁴		
313	x	0	0.0152	0.0814	0.1091	0.1368	0.1583	2.99 x 10 ⁻³	63.485
	C _i	0.8944	0.8792	0.8131	0.7853	0.7576	0.7361		
	$\frac{\partial x}{\partial t}$	0	5.07 x 10 ⁻⁴	1.36 x 10 ⁻³	9.09 x 10 ⁻⁴	7.60 x 10 ⁻⁴	6.59 x 10 ⁻⁴		
323	x	0	0.0465	0.0733	0.0787	0.1234	0.1816	3.39 x 10 ⁻³	
	C _i	0.8944	0.8479	0.8211	0.8157	0.7710	0.7129		
	$\frac{\partial x}{\partial t}$	0	1.55 x 10 ⁻³	1.22 x 10 ⁻³	6.56 x 10 ⁻⁴	6.86 x 10 ⁻⁴	7.56 x 10 ⁻⁴		

(condition: 5mmol styrene = 0.5806 mL; 5mmol H₂O₂ = 0.5107 mL; Acetonitrile = 4.5 mL and catalyst = 100 mg)

Energi aktivasi (E) oksidasi stirena dengan H₂O₂ sebagai oksidator pada TiO₂(1500)/SCFB500 diselidiki dengan hukum Arrhenius yang persamaannya dapat ditulis sebagai [31]:

$$k = A e^{-\frac{E}{RT}} \quad (7)$$

dimana k, A dan $e^{-\frac{E}{RT}}$ adalah konstanta laju, factor frekuensi dan pernyataan Boltzmann untuk bagian dari system yang mempunyai energi E. Persamaan (7) dapat ditata ulang menjadi:

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (8)$$

Plot antara ln k terhadap 1/T dengan kemiringan adalah $-E/R$, maka energi aktivasi dapat dihitung. Energi aktivasi dari reaksi oksidasi stirena dengan H₂O₂ sebagai oksidan pada katalis TiO₂(1500)/SCFB500 adalah 63.5 kJ.

Sangat menarik untuk membandingkan energi aktivasi tulang ikan turunan karbon titania tersulfonasi dengan hasil penelitian lain. Secara umum, energi aktivasi reaksi kimia dengan adanya katalis padat dalam oksidasi fase cair stirena dengan hidrogen peroksida berada pada kisaran 20-80 k [32]. Hasil yang diperoleh dalam pekerjaan penelitian ini sesuai dengan hasil ini, menunjukkan bahwa bahan tulang ikan yang diturunkan dari karbon berbiaya rendah dapat digunakan sebagai katalis.

5. 3. Kesimpulan

Tulang ikan turunan karbon Titania sebagai katalis dalam oksidasi stirena dengan hidrogen peroksida berair sebagai oksidan telah ditunjukkan dalam penelitian ini. Sulfonasi dengan H₂SO₄ (1 M) dapat mengubah bentuk partikulat CFB500 menjadi bentuk kubus SCFB500. Terlepas dari luas permukaan TiO₂/SCBF yang lebih kecil, proses sulfonasi meningkatkan konversi stirena dan memberikan selektivitas yang tinggi terhadap benzaldehida. Hal ini menunjukkan bahwa luas permukaan bukan merupakan penentu dalam reaksi katalitik ini. Impregnasi titania (TiO₂) ke tulang ikan yang diturunkan karbon dapat mengubah sifat fisik dan aktivitas katalitik. Perubahan sifat fisis terutama dapat dilihat dari karakterisasi XRD. Produk oksidasi stirena dengan H₂O₂ sebagai oksidan didominasi oleh benzaldehida. Aktivitas

katalitik tidak dipengaruhi oleh karbon yang dihasilkan pada variasi temperatur 500, 600 dan 700 C sebagai pendukung katalis titania. Hal ini dibuktikan dengan konversi styrene seperti 17.1; 18,5 dan 16% ketika $\text{TiO}_2(500)/\text{SCFB}500$, $\text{TiO}_2(500)/\text{SCFB}600$ dan $\text{TiO}_2(500)/\text{SCFB}700$ digunakan sebagai katalis. Banyaknya titania yang terimpregnasi pada karbon dapat mempengaruhi aktivitas katalitik pada oksidasi stirena dengan H_2O_2 sebagai oksidator. Pengaruh jumlah titania dapat dibuktikan dengan peningkatan konversi stirena dari 17,1 menjadi 51,1% ketika $\text{TiO}_2(500)/\text{SCFB}500$, $\text{TiO}_2(1000)/\text{SCFB}500$ dan $\text{TiO}_2(1500)/\text{SCFB}500$ digunakan sebagai katalis. Kinetika oksidasi stirena oleh H_2O_2 sebagai oksidator mengikuti orde pertama dengan konstanta laju 0,000512, 0,00299 dan 0,00339 menit⁻¹. Kenaikan suhu reaksi dapat menyebabkan laju reaksi meningkat, terbukti ketika suhu reaksi meningkat dari 303 menjadi 323 K, nilai konstanta laju berubah dari 0,000512 dan 0,00339 menit⁻¹. Energi aktivasi yang menyertai reaksi oksidasi stirena pada $\text{TiO}_2(1500)/\text{SCFB}500$ adalah 63,5 kJ.

Pustaka

1. A. Aberkouks, Ayoub Abdelkader Mekkaoui, B. Boualy, et al., *Selective oxidation of styrene to benzaldehyde by Co-Ag codoped ZnO catalyst and H₂O₂ as oxidant*. Advances in Materials Science and Engineering, 2018. **2018**: p. 7.
2. B. Qi, X.H. Lu, D. Zhou, et al., *Catalytic epoxidation of alkenes with 30% H₂O₂ over Mn²⁺-exchanged zeolites*. J. Mol.Catal. A: Chem., 2010. **322**(1–2): p. 73-79.
3. W. Zhan, Y. Guo, Y. Wang, et al., *Study of higher selectivity to styrene oxide in the epoxidation of styrene with hydrogen peroxide over La-doped MCM-48 catalyst*. J. Phys.Chem.C, 2009. **113**(17): p. 7181-7185.
4. M. Nurhadi, R. Kusumawardani, T. Wirawan, et al., *Catalytic performance of TiO₂-carbon mesoporous-derived from fish bones in styrene oxidation with aqueous hydrogen peroxide as an oxidant*. Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis, 2021. **16**(1): p. 88-96.
5. L. Liu, W. He, Z. Fang, et al., *From core-shell to yolk-shell: Improved catalytic performance toward CoFe₂O₄@ hollow@ mesoporous TiO₂ toward selective oxidation of styrene*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020. **59**(45): p. 19938-19951.

6. B. Sakthivel, D.S.R. Josephine, K. Sethuraman, et al., *Oxidation of styrene using TiO₂-graphene oxide composite as solid heterogeneous catalyst with hydroperoxide as oxidant*. Catalysis Communications, 2018. **108**: p. 41-45.
7. M. Nurhadi, S. Chandren, L.S. Yuan, et al., *Titania-loaded coal char as catalyst in oxidation of styrene with aqueous hydrogen peroxide*. International Journal of Chemical Reactor Engineering, 2017: p. 1-11.
8. M. Nurhadi, *Modification of coal char-loaded TiO₂ by sulfonation and alkylsilylation to enhance catalytic activity in styrene oxidation with hydrogen peroxide as oxidant*. Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis, 2017. **12**(1): p. 55-61.
9. D. Milovac, I. Weigand, M. Kovačič, et al., *Highly porous hydroxyapatite derived from cuttlefish bone as TiO₂ catalyst support*. Processing and Application of Ceramics 2018. **12**(2): p. 136-142.
10. G.L. Puma, A. Bono, D. Krishnaiah, et al., *Preparation of titanium dioxide photocatalyst loaded onto activated carbon support using chemical vapor deposition: A review paper*. Journal of Hazardous Materials, 2008. **157**: p. 209-219.
11. S. Ito, Y. Kon, T. Nakashima, et al., *Titania-Catalyzed H₂O₂ thermal oxidation of styrenes to aldehydes*. Molecules 2019. **24**(2520): p. 1-9.
12. M. Nurhadi, S. Chandren, L.S. Yuan, et al., *Titania-loaded coal char as catalyst in oxidation of styrene with aqueous hydrogen peroxide*. International Journal of Chemical Reactor Engineering, 2017. **15**(1): p. 45-55.
13. M. Nurhadi, *Modification of coal char-loaded TiO₂ by sulfonation and alkylsilylation to enhance catalytic activity in styrene oxidation with hydrogen peroxide as oxidant*. Bulletin of Chemical Reaction Engineering and Catalysis, 2017. **12**(1): p. 55-61.
14. S. Lubis, *Porous carbon-coated titania prepared by in-situ polymerization of styrene and its catalytic and photocatalytic activities oxidation of alkenes*, in *Doctor Philosophy*. 2013, Universiti Teknologi Malaysia: Skudai.
15. J. Zhuang, G. Yang, D. Ma, et al., *In situ magnetic resonance investigation of styrene oxidation over TS-1 zeolite*. Angewandte Chemie International Edition, 2004. **43**(46): p. 6377-6381.
16. K. Lin, P.P. Pescarmona, K. Houthoofd, et al., *Direct room-temperature synthesis of methyl-functionalized Ti-MCM-41 nanoparticles and their catalytic performance in epoxidation*. Journal of Catalysis, 2009. **263**(1): p. 75-82.

17. A. Modak, M. Nandi, and A. Bhaumik, *Titanium containing periodic mesoporous organosilica as an efficient catalyst for the epoxidation of alkenes*. *Catalysis Today*, 2012. **198**(1): p. 45-51.
18. V. Parvulescu, C. Anastasescu, C. Constantin, et al., *Mono (V, Nb) or bimetallic (V–Ti, Nb–Ti) ions modified MCM-41 catalysts: synthesis, characterization and catalysis in oxidation of hydrocarbons (aromatics and alcohols)*. *Catalysis Today*, 2003. **78**(1–4): p. 477-485.
19. M. Nurhadi, J. Efendi, L.S. Ling, et al., *Titanium dioxide-supported sulfonated low rank coal as catalysts in the oxidation of styrene with aqueous hydrogen peroxide*. *Jurnal Teknologi*, 2014. **69**(5): p. 71-79.
20. Pep-Mat, *Indonesia is maritime country with the world's largest islands*, in *Jabarprov*. 2017: Bandung, Indonesia.
21. *Fishery and aquaculture country profiles: The Republic of Indonesia*. 2014.
22. D. Halim and Juanri, *Indonesia's aquaculture industry: Key sectors for future growth*. 2016. p. 1-11.
23. D. Coppola, C. Lauritano, F.P. Esposito, et al., *Fish waste: From problem to valuable resource*. *Marine Drugs*, 2021. **19**: p. 116.
24. C. Chinglenthoba, A. Das, and S. Vandana, *Enhanced biodiesel production from waste cooking palm oil, with NaOH-loaded Calcined fish bones as the catalyst*. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020. **27**(13): p. 15925-15930.
25. I.S.A. Manaf, C.J. Yi, M.H.A. Rahim, et al., *Utilization of waste fish bone as catalyst in transesterification of RBD palm oil*. *Materials Today: Proceedings*, 2019. **19**: p. 1294–1302.
26. P.A. Jeremiah, A.A. Jalil, and M.A. Olutoye, *Heterogeneous catalyst application in biodiesel production: Needs to focus on cost effective and reusable catalysts*. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 2019. **808**: p. 012013.
27. N.E. Poh, H. Nur, M.N.M. Muhid, et al., *Sulphated AlMCM-41: Mesoporous solid Brønsted acid catalyst for dibenzoylation of biphenyl*. *Catal. Today*, 2006. **114**(2–3): p. 257-262.
28. L. Peng, A. Philippaerts, X. Ke, et al., *Preparation of sulfonated ordered mesoporous carbon and its use for the esterification of fatty acids*. *Catal. Today*, 2010. **150**(1–2): p. 140-146.

29. J. Pei, X. Han, and Y. Lu, *Performance and kinetics of catalytic oxidation of formaldehyde over copper manganese oxide catalyst*. *Building and Environment* 2015. **84**: p. 134-141.
30. T.K. Tseng and H. Chu, *The kinetics of catalytic incineration of styrene over a MnO/Fe₂O₃ catalyst*. *The Science of the Total Environment*, 2001. **275** p. 83-93.
31. K.J. Laidler, *Chemical kinetics*. Second Edition ed. 1988, New Delhi: Tata McGraw-Hill Publishing Company Ltd.
32. H.M. Alimardanov, F.M. Veliyeva, N.I. Garibov, E.S. Musayeva, *Kinetic relationships of liquid-phase oxidation of styrene with hydrogen peroxide in the presence of polyoxotungstate modified with cerium cations*, *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2020. **93** p. 729–740.



Research Article

Catalytic Performance of TiO₂-Carbon Mesoporous-Derived from Fish Bones in Styrene Oxidation with Aqueous Hydrogen Peroxide as an Oxidant

Mukhamad Nurhadi^{1,*}, Ratna Kusumawardani¹, Teguh Wirawan², S. Sumari³, Sin Yuan Lai⁴, Hadi Nur^{5,6}

¹Department of Chemical Education, Universitas Mulawarman, Kampus Gunung Kelua, Samarinda, 75119, East Kalimantan, Indonesia.

²Chemistry Department, Universitas Mulawarman, Kampus Gunung Kelua, Samarinda, 75119, East Kalimantan, Indonesia.

³Chemistry Department, Universitas Negeri Malang, Jl Semarang 5, Malang, 65145, Indonesia.

⁴School of Energy and Chemical Engineering, Xiamen University Malaysia, Selangor Darul Ehsan 43900, Malaysia and College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China.

⁵Center for Sustainable Nanomaterials, Ibnu Sina Institute for Scientific and Industrial Research, Universiti Teknologi Malaysia, Johor Bahru, 81310, Malaysia.

⁶Central Laboratory of Minerals and Advanced Materials, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, State University of Malang, Indonesia.

Received: 10th December 2020; Revised: 3rd February 2021; Accepted: 4th February 2021

Available online: 25th February 2021; Published regularly: March 2021



Abstract

The catalytic performance of titania-supported carbon mesoporous-derived from fish bones (TiO₂/CFB) has been investigated in styrene oxidation with aqueous H₂O₂. The preparation steps of (TiO₂/CFB) catalyst involved the carbonization of fish bones powder at 500 °C for 2 h. followed by impregnation of titania using titanium(IV) isopropoxide (500 μmol) precursor, and calcined at 350 °C for 3 h. The physical properties of the adsorbents were characterized using Fourier transform infrared, X-ray diffraction (XRD), Scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray (SEM-EDX), and nitrogen adsorption-desorption studies. The catalytic test was carried out using styrene oxidation with H₂O₂ as an oxidant at room temperature for 24 h. Its catalytic activity was compared with Fe₂O₃/CFB, CuO/CFB, TiO₂, and CFB catalysts. It is demonstrated that the catalytic activity of TiO₂/CFB catalyst has the highest compared to Fe₂O₃/CFB, CuO/CFB, TiO₂, and CFB catalysts in the oxidation of styrene with styrene conversion ~23% and benzaldehyde selectivity ~90%. Kinetics of TiO₂/CFB catalyzed oxidation of styrene has been investigated and mechanism for oxidation of styrene has been proposed.

Copyright © 2021 by Authors, Published by BCREC Group. This is an open access article under the CC BY-SA License (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0>).

Keywords: Titania; Fish bones; Carbon; Oxidation; Styrene; Hydrogen peroxide

How to Cite: M. Nurhadi, R. Kusumawardani, T. Wirawan, S. Sumari, S.Y. Lai, H. Nur (2021). Catalytic Performance of TiO₂-Carbon Mesoporous-Derived from Fish Bones in Styrene Oxidation with Aqueous Hydrogen Peroxide as an Oxidant. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 16(1), 88-96 (doi:10.9767/bcrec.16.1.9729.88-96)

Permalink/DOI: <https://doi.org/10.9767/bcrec.16.1.9729.88-96>

1. Introduction

Styrene oxidation is one of the vital reactions in the oxidation of olefin for the production of

various fine chemicals, such as: benzaldehyde, phenyl acetaldehyde, and styrene epoxide. Benzaldehyde produced in this reaction has attracted interest due to this compound is used for the production of perfumes, pharmaceuticals, and agrochemicals [1]. Oxidation styrene with hydrogen peroxide as an oxidant is highly

* Corresponding Author.

Email: nurhadi1969@yahoo.co.id (M. Nurhadi);

Telp.: +62 81346482251; Fax: +62 541 743929

advocated, because it is bestowed with advantages, such as: an environmentally friendly, high atom economy, and only water as the by-product. Many heterogeneous catalysts have been developed to increase yield product in styrene oxidation with H_2O_2 . Multifarious efforts have been taken, including metal-supported mesoporous materials [2–6], metal-supported carbon material [7,8] and single-component metal oxides such as Fe_2O_3 [9] and Fe_3O_4 [10]. However, those catalysts, in general, involve complicated preparation methods, high production costs, and environmentally unfriendly.

Titanium dioxide (TiO_2) or titania is a very well-researched materials catalysts that exhibit high efficiency in the oxidation reaction due to the stability of its chemical structure, biocompatibility, physical, optical and electrical properties. In nature, titania can be found in four polymorphs minerals form such as rutile, anatase, and brookite and titanium dioxide (B) or $\text{TiO}_2(\text{B})$ [11,12]. Anatase and rutile were commonly used in the oxidation reaction due to commercial availability, large amounts of reactive oxygen species like hydroxyl ($\cdot\text{OH}$) radicals, hydroperoxy radicals ($\cdot\text{OOH}$) and superoxide ($\cdot\text{O}_2^-$) radical anion onto TiO_2 surface [1]. However, titania has low product yields if it is used without supported by catalyst support [13,14].

A support or a carrier is the inert substance that spreading out an expensive catalyst ingredient for its most effective use, expressly, the supports allow catalysts deposition or distribution homogeneously onto their surface, thus maximizing the number of catalytic active sites for reactions. Carbon can be considered as the potential catalyst supports, which can be used for catalyst reaction, but the support itself is nonreactive [6]. Waste from fish bones can be used as a particular alternative precursor for producing mesoporous carbon with a straightforward method [15].

Herein, we have developed a heterogeneous oxidation catalyst, a combination of titania as an active catalytic site and carbon mesoporous-derived fishbone as catalyst support. This catalyst system, titania supported carbon mesoporous-derived fishbone, has advantages such as cheaper, non-toxic, and environmentally friendly. The catalytic performance of this system was compared to the other transition metals supported carbon derived fish bones such as iron (Fe_2O_3) and copper. The oxidation styrene with aqueous H_2O_2 as an oxidant was used as a model reaction.

2. Materials and Methods

2.1 Carbonization Process

The waste of fish bones was collected from many food companies around Samarinda, East Kalimantan, Indonesia. The fish bone was washed with boiling water to remove impurities. Then, it was dried in the oven at $110\text{ }^\circ\text{C}$ overnight. The dried fish bone was crushed to powder and carbonized in a furnace at $500\text{ }^\circ\text{C}$ for 2 h. The carbon-derived from fish bone is labeled as CFB.

2.2 Titania Impregnation

One gram CFB was immersed in 10 mL toluene (Merck) that containing titanium(IV) isopropoxide (500 μmol , Sigma Aldrich) and stirred until all of the toluene solvent completely evaporated. The sample was washed with ethanol (Merck) to remove the residual toluene and subsequently dried at $110\text{ }^\circ\text{C}$ overnight. Then the sample was calcined at $350\text{ }^\circ\text{C}$ for 2 h. The carbon of fish bone, which has been impregnated was labeled as TiO_2/CFB . As a comparison, 1 g samples were impregnated by copper nitrate trihydrate (500 μmol , 10 mL, Merck) and Iron (III) nitrate nonahydrate (500 μmol , 10 mL, Sigma Aldrich). Furthermore, both samples were calcined at $350\text{ }^\circ\text{C}$ for 2 h, and the catalysts were notated as CuO/CFB and $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CFB}$.

2.3 Catalysts Characterizations

The functional groups in the catalyst were identified by using the FTIR spectrometer (IR–Prestige–21 Shimadzu). The XRD (Phillips PANalytical X'Pert PRO type) was used to investigate the crystallinity and phase content of the catalyst with the $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.5406\text{ \AA}$) radiation and range of 2θ ($^\circ$) from 7 to 60. The surface morphology of the catalyst was investigated by using SEM images obtained from a FEI Inspect S50 instrument. The surface area, pore-volume, and pore size distribution were determined by nitrogen adsorption-desorption isotherms that were created from the data collected from a Quantachrome nova 1200e instrument.

2.4 Catalytic Activity Test

Catalytic activity of the catalysts was carried by styrene (Merck) oxidation reaction with aqueous hydrogen peroxide (H_2O_2 30%, Merck) as an oxidant. The catalytic reactions were carried out with a similar procedure reported pre-

viously [13,14,16]. All reactions were performed with mixing styrene (5 mmol), 30 % aqueous H_2O_2 (5 mmol), acetonitrile (4.5 mL), and catalyst (50 mg) with stirring for 24 h at room temperature. The GC-2014 Shimadzu was used to analyze the product of the reaction.

3. Results and Discussions

3.1 Physical Properties of Catalysts

Figure 1 shows the FTIR spectra of (a) CFB, (b) CuO, (c) Fe_2O_3 , (d) TiO_2 , (e) $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CFB}$, (f) CuO/CFB and (g) TiO_2/CFB . The IR spectra of CFB show the absorption peaks at 3436 cm^{-1} , and 1632 cm^{-1} which indicating the O–H stretching. The C–O stretching vibration, which correlated to carbonate ion (CO_3^{2-}) substitution in the crystal lattice, was investigated by the absorption bands at 1435 cm^{-1} and 877 cm^{-1} [17,18]. The absorption bands at 1063 cm^{-1} and 564 cm^{-1} are assigned to the P–O stretching vibration in phosphate ion (PO_4^{3-}) groups [17,18]. The appearance of carbonate ion (CO_3^{2-}) and phosphate ion (PO_4^{3-}) groups are the evidence of the presence of hydroxyap-

atite. In the $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CFB}$, CuO/CFB , and TiO_2/CFB catalysts, hydroxyapatite was assigned by the absorption band 1094 cm^{-1} and 591 cm^{-1} , which indicated the P–O stretching vibration in phosphate ion (PO_4^{3-}) groups. The O–H stretching was investigated by the absorption band at 672 cm^{-1} . After the impregnation of metal (Fe, Cu, Ti) and followed by the calcination process, the absorption band at 3436 cm^{-1} [17,18], which indicated as O–H stretching, was drastically decreasing. The IR spectra of (b) CuO, (c) Fe_2O_3 and (d) TiO_2 were used to identify Cu, Fe and Ti in the samples. The metals of Cu and Fe can be identified by Cu–O and Fe–O vibration with absorption peaks at 601 and 631 cm^{-1} , respectively. The existence of Ti framework was investigated by Ti–O vibration with an absorption broad peak at $700\text{--}950\text{ cm}^{-1}$. The metals of Cu, Fe, and Ti are no detected in the IR spectra 1 (e-g) due to the amount of metal that impregnated so small.

The XRD pattern in Figure 2 illustrates that the crystallinity of (a) CuO, (b) Fe_2O_3 , (c) TiO_2 , (d) CFB, (e) $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CFB}$, (f) CuO/CFB ,

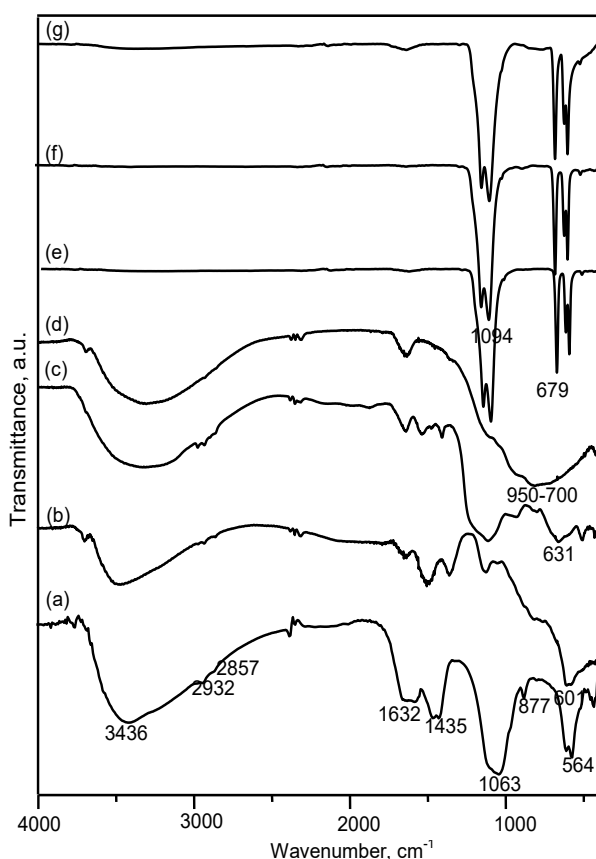


Figure 1. FTIR spectra of (a) CFB, (b) CuO, (c) Fe_2O_3 , (d) TiO_2 , (e) $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CFB}$, (f) CuO/CFB and (g) TiO_2/CFB .

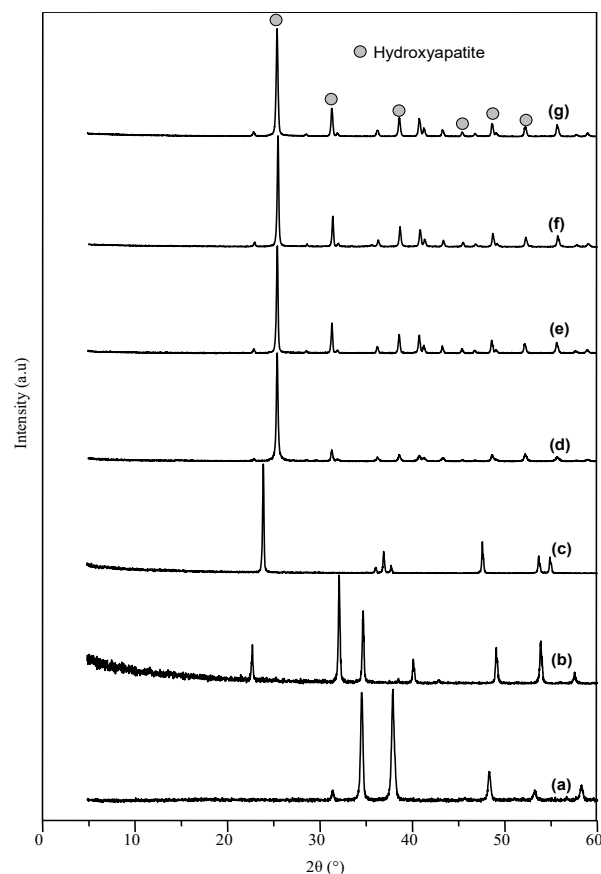


Figure 2. XRD pattern of (a) CuO, (b) Fe_2O_3 , (c) TiO_2 , (d) CFB, (e) $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CFB}$, (f) CuO/CFB and (g) TiO_2/CFB .

and (g) TiO₂/CFB catalysts. The CFB shows the low crystallinity, but otherwise, the high crystallinity was shown by Fe₂O₃/CFB, CuO/CFB and TiO₂/CFB catalysts. Based on JCPDS 0760694, all catalysts contain hydroxyapatite, which proven by the diffraction peaks at 2θ = 25.9, 31.8, 46.8, 49.6, and 53.4. Based on JCPDS number 00-004-0477, the dominant diffraction peaks should be appeared at 2θ = 33.5 and 35.6 for Fe₂O₃; 35.5 and 38.9 for CuO and

25.2, 37.7 and 47.9 for TiO₂, but it did not appear in Figure 2 (e-g) due to its amount was very small (500 μmol).

The SEM images of Fe₂O₃/CFB, CuO/CFB, and TiO₂/CFB catalysts are exhibited in Figure 3. All the catalysts have rough surface morphology. The EDX results (Table 1) depict that all catalysts were dominated by many elements such as C, O, S, and Ca. The presence of Fe, Ti, and Cu are clearly observed in the EDX results. Figure 4 shows nitrogen adsorption-desorption isotherms of CFB, Fe₂O₃/CFB, CuO/CFB and TiO₂/CFB. All isotherms of catalysts were Type IV in the IUPAC classifications, which are a typical isotherm for mesoporous materials. The isotherms of all catalysts exhibited clear hysteresis loops. The BET surface area, pore-volume, and mean pore size of CFB, Fe₂O₃/CFB, CuO/CFB, and TiO₂/CFB were obtained from the nitrogen adsorption-desorption analysis. The complete data are listed in Table 2. The pore size distribution of CFB, Fe₂O₃/CFB, CuO/CFB, and TiO₂/CFB indicates the presence of uniform mesopores such as 4.4, 10.2, 10.4, and 7.7 nm, respectively. The

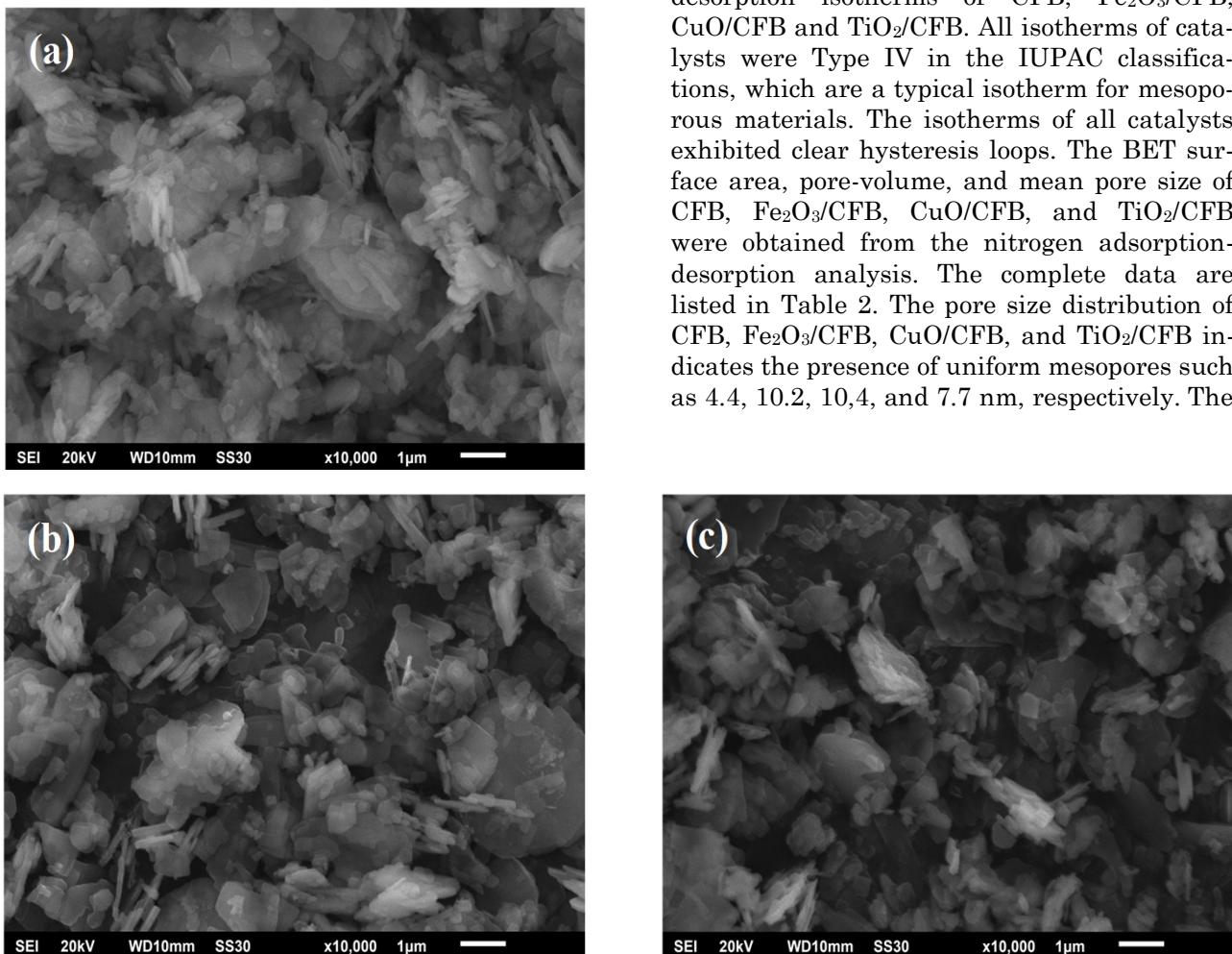


Figure 3. SEM images of (a) Fe₂O₃/CFB, (b) CuO/CFB and (c) TiO₂/CFB.

Table 1. Physical properties of SEM EDX of the catalysts.

Element	Wt%		
	Fe ₂ O ₃ /CFB	CuO/CFB	TiO ₂ /CFB
C	11.55	39.39	51.58
O	52.99	45.26	40.76
S	16.06	5.80	3.16
Ca	17.08	6.07	3.47
Ti	-	-	0.42
Fe	1.43	0.02	0.02
Cu	0.85	2.23	0.59
Zn	-	0.67	-
Zr	-	0.54	-

BET surface area and pore volume showed the following values: $158.8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $0.350 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ for CFB; $7.610 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $0.039 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ for $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CFB}$; $7.337 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $0.038 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ for CuO/CFB and $13.790 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $0.053 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ for TiO_2/CFB , respectively. The complete data were shown in Table 2. It can be seen that the BET surface area and pore volume drastically decrease when CFB was modified to be catalysts by the impregnation process.

3.2. Catalytic Activity of Catalysts

The histogram of product yields from styrene oxidation with H_2O_2 as oxidant catalyzed by TiO_2 , CFB, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CFB}$, CuO/CFB , and TiO_2/CFB catalysts are shown in Figure 5. The styrene conversion over blank (without cata-

lyst), TiO_2 , CFB, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CFB}$, CuO/CFB and TiO_2/CFB catalysts are 1.43; 3.16; 0.41; 11.59; 0.49 and 22.99%, respectively. If compared to TiO_2 and CFB catalysts, the catalytic performance of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CFB}$ (TON = 23.18) and TiO_2/CFB (TON = 45.98) catalysts are better than the others.

Titania and iron oxide on the surface of CFB was found as a suitable catalytic active site for the oxidation of styrene with aqueous H_2O_2 as an oxidant. Otherwise, the catalytic performance of CuO/CFB is lower than TiO_2 and almost the same with CFB catalyst support. It proves that the copper oxide was not active in the styrene oxidation with H_2O_2 as an oxidant. This might due to the H_2O_2 has adsorbed onto the catalytic surface of CuO/CFB but slow in H_2O_2 decomposition to form $\cdot\text{OH}$ radicals [19–21] It is demonstrated that, based on product conversion, the TiO_2/CFB catalyst is the best compared to the others. One considers that the Ti^{4+} in TiO_2/CFB catalyst has a higher amount of the electron vacancies in d orbital compared to Fe^{3+} and Cu^{2+} . So, Ti^{4+} ions in TiO_2/CFB catalyst can provide a large concentration of low energy electronic states and elec-

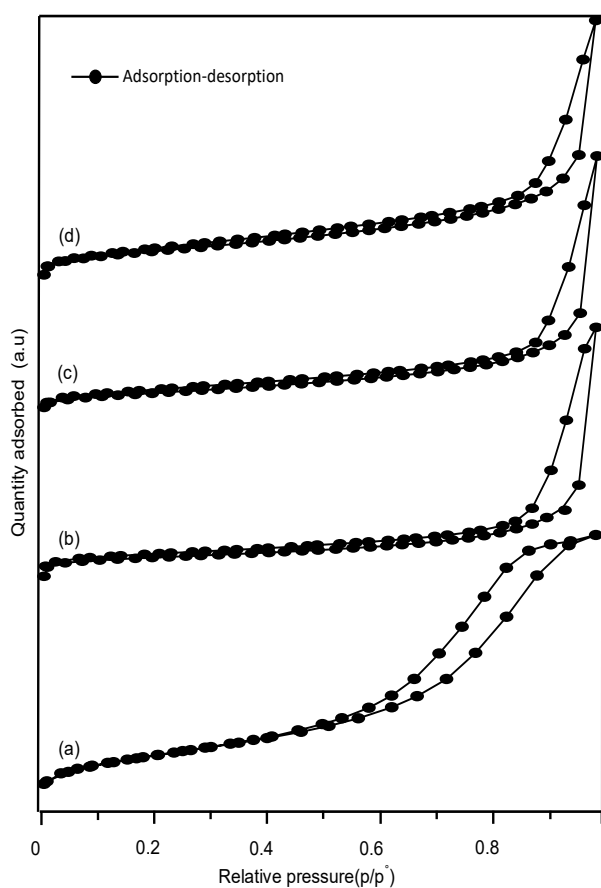


Figure 4. The physisorption isotherms of (a) CFB, (b) $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CFB}$, (c) CuO/CFB and (d) TiO_2/CFB .

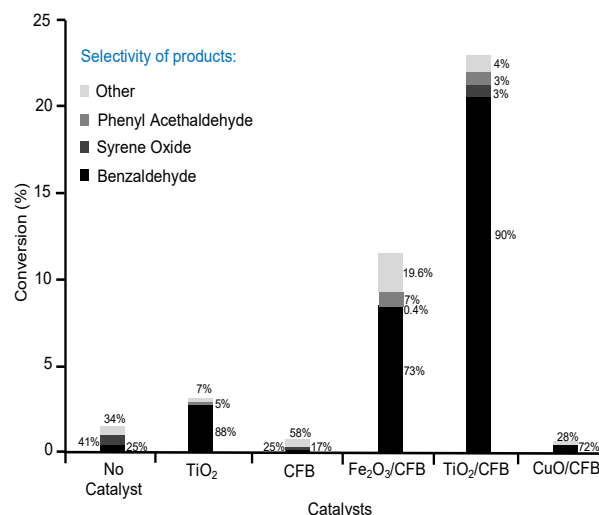


Figure 5. Comparison of catalytic performance of no catalyst, TiO_2 , CFB, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CFB}$, TiO_2/CFB and CuO/CFB catalysts in the oxidation of styrene (5 mmol), 30% H_2O_2 (5 mmol) and catalyst (50 mg) at room temperature for 24 h.

Table 2. Physical properties of CFB, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CFB}$, CuO/CFB and TiO_2/CFB catalysts.

Samples	BET surface area (m^2/g)	Pore Volume (cm^3/g)	Mean pore size (nm)
CFB	158.8	0.3500	4.41
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CFB}$	7.610	0.0386	10.16
CuO/CFB	7.337	0.0381	10.39
TiO_2/CFB	13.790	0.0532	7.70

tron vacancies states, so that it can facilitate the oxidation of styrene with H_2O_2 [17]. It is also reported that the formation of the titanium peroxy complex plays a vital role in the higher catalytic activity of TiO_2/CFB . The peroxy complexes might undergo homolytic cleavage on O-OH to form $\cdot OH$ radicals, which could further react with other H_2O_2 to form $O_2\cdot^-$ and $\cdot OOH$ radicals. Thus, TiO_2/CFB is more reactive in the oxidation of styrene using H_2O_2 [22]. By comparing Fe_2O_3/CFB and CuO/CFB , it is found that Fe_2O_3/CFB came before CuO/CFB because of CuO/CFB displays higher electronic configuration state and almost occupied electron vacancy state. The electronic configuration of Cu^{2+} is $[Ar] 3d^9$; whereas Fe^{3+} is $[Ar] 3d^5$, which indicates that Fe^{3+} has more empty orbitals for substrate accommodation in conjuncture of its half-filled orbital is more stable for catalyzing a reaction.

The surface area is one of the essential factors to be considered for the higher catalytic activity of TiO_2/CFB . It is clearly observed that the TiO_2/CFB catalyst has the highest surface area compared to Fe_2O_3/CFB and CuO/CFB catalysts. Nonetheless, the surface area of CFB reduced tremendously after the impregnation of TiO_2 , CuO and Fe_2O_3 respectively. It is owing to the particles size of those three metal oxides are too large and almost cover the surface and pore volume of CFB, proven by the mean pore size shown in Table 2. Table 2 shows the mean pore sizes of Fe_2O_3/CFB is 10.16 nm, CuO/CFB

is 10.39 nm and TiO_2/CFB is 7.70 nm, are larger than mean pore size of CFB. By considering TiO_2/CFB has the highest surface area compared to metal oxides/CFB, it can be summarized that the catalytic performance of TiO_2/CFB evidences the important function of the active site and surface area of the catalyst. From the histogram, it can be seen that the styrene conversion of TiO_2 (3.16%) and CFB (0.41%) increase drastically to be ~12% and ~23% when Fe_2O_3/CFB and TiO_2/CFB catalysts were used.

Benzaldehyde, phenyl acetaldehyde, and styrene oxide were the main products of styrene oxidation using H_2O_2 as an oxidant. It reveals that the products are selective to the formation of benzaldehyde. The benzaldehyde selectivity of blank (no catalyst), CFB, TiO_2 , Fe_2O_3/CFB , CuO/CFB , and TiO_2/CFB catalysts was 25.2; 17.4; 88.3; 73.2; 72.4 and 90.1%, respectively.

3.3 Kinetic Model: the Power-Rate Law

A series kinetic experiment of styrene oxidation by H_2O_2 was carried out at room temperature with acetonitrile as solvent. The reaction mechanism scheme of styrene with H_2O_2 , to produce benzaldehyde as the main product, is illustrated in Figure 6. This catalytic conversion reaction involves five steps: (1) At pre-equilibrium step, TiO_2/CFB reacts with H_2O_2 to generate titanium(IV) hydroperoxy species; (2)

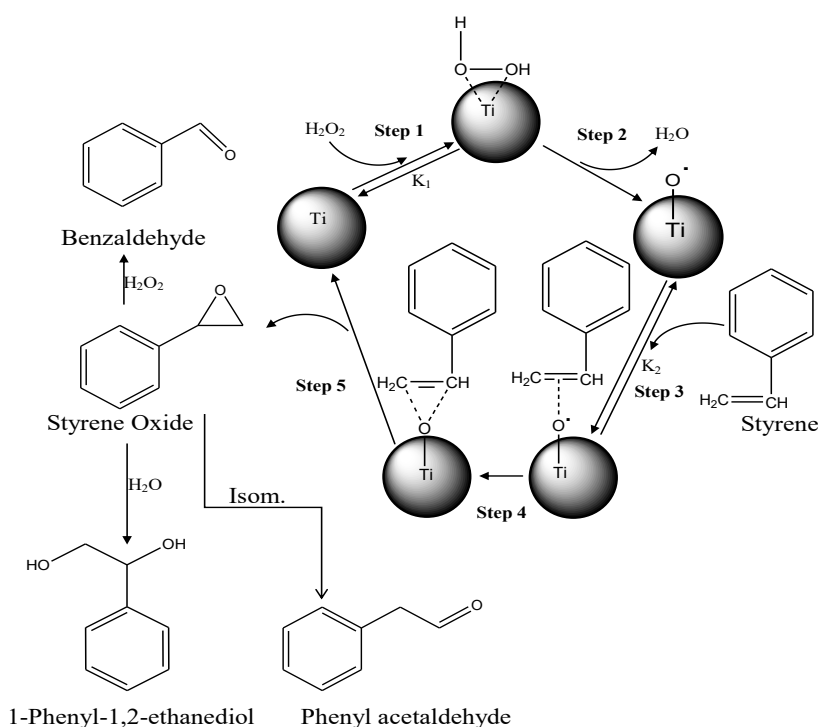


Figure 6. Reaction scheme of the styrene oxidation with H_2O_2 as oxidant [23,24].

Titanium(IV) hydroperoxy species are unstable, thus re-arranging themselves to form titanium(IV) oxo radicals by releasing water molecules as the by-product; (3) The highly active titanium(IV) oxo radicals collide with styrene at the second pre-equilibrium state to give π -bonded transient species; (4) Titanium(IV) oxo radicals transfer its oxygen to styrene by giving metalloepoxy intermediate species; (5) Titanium(IV) species in TiO₂/CFB regains its structure with the generation of styrene oxide. Since styrene oxide is an active intermediates, it can transform into several products, such as benzaldehyde (main product), 1-phenyl-1,2-ethanediol and phenyl acetaldehyde [23,24]. The proposed mechanism for the oxidation of styrene is consistent with the observation made in kinetic.

The kinetic model, such as: the power-rate law was used to best fit the results. The power-rate law can be represented as [25,26]:

$$r_i = -\frac{dC_i}{dt} = kK_1K_2[\text{catalyst}][\text{Styrene}][H_2O_2]^{1/2} \quad (1)$$

$$r_i = -\frac{d[C_0 - x]}{dt} = kK_1K_2[\text{catalyst}][\text{Styrene}][H_2O_2]^{1/2} \quad (2)$$

$$r_i = \frac{dx}{dt} = kK_1K_2[\text{catalyst}][\text{Styrene}][H_2O_2]^{1/2} \quad (3)$$

where r_i is the reaction rate of the styrene oxidation (mol.cm⁻³.s⁻¹); k is the reaction rate constant (min⁻¹); C_i is styrene concentration after oxidation time t (mol.cm⁻³); [catalyst] is concentration of TiO₂/CFB catalyst and K_1 and K_2 are preequilibrium constants of the step in the Scheme. If the total catalyst concentration is expressed as [catalyst]_T and considering the steady state approach, which includes the concentration of all the intermediate catalyst species, the power-rate law can be given as:

$$r_i = \frac{kK_1K_2[\text{catalyst}][\text{Styrene}][H_2O_2]^{1/2}}{1 + K_1[H_2O_2]^{1/2} + K_1K_2[\text{Styrene}][H_2O_2]^{1/2}} \quad (4)$$

$$\frac{[\text{catalyst}]_T}{r_i} = \frac{1 + K_1[H_2O_2]^{1/2} + K_1K_2[\text{Styrene}][H_2O_2]^{1/2}}{kK_1K_2[\text{Styrene}][H_2O_2]^{1/2}} \quad (5)$$

$$\frac{[\text{catalyst}]_T}{r_i} = \frac{1}{[\text{Styrene}]} \left\{ \frac{1}{kK_1K_2[H_2O_2]^{1/2}} + \frac{1}{kK_2} \right\} + \frac{1}{k} \quad (6)$$

The value of rate constant k was determined of the intercept from the plot of [catalyst]_T/ r_i vs 1/[styrene]. The kinetics data obtained from styrene oxidation with H₂O₂ as oxidant onto TiO₂/CFB are recorded in Table 3. Base on the experiment results, the styrene oxidation onto TiO₂/CFB catalyst at room temperature obeys a first-order reaction model with the correlation coefficients R² ~ 0.9002 and the value of rate constant $k = 0.00081 \text{ min}^{-1}$.

4. Conclusions

The use of carbon-derived fish bones (CFB) as catalyst support has been demonstrated in the styrene oxidation with aqueous H₂O₂ in this research. It is found that the combination of titania (TiO₂) and carbon-derived fish bones gave the highest catalytic activity compared to Fe₂O₃/CFB and CuO/CFB. The conversion and selectivity of styrene and benzaldehyde over TiO₂ was 3.16% and 88.3%; CFB is 0.41% and 17.4%; Fe₂O₃/CFB is 11.59% and 73.15%; CuO/CFB is 0.49% and 72.42%; and TiO₂/CFB is 22.99% and 90.1%. The highest catalytic activity of TiO₂/CFB was influenced by the electronic properties of Ti⁴⁺ and the high surface area of the catalyst. The kinetic of styrene oxidation by H₂O₂ fitted the first order with the rate constant $k = 8.1 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge research grant from Kemenristek/BRIN Year 2020 and Islamic development bank (IsDB) contract number: 303/UN17.11/PL/2020, Universitas Mulawarman, East Kalimantan Province, Indonesia.

Table 3. First order kinetics of styrene oxidation onto TiO₂/CFB catalysts.

Catalyst	Time (min)					First order	
	0	60	120	240	360	R ²	k ₁ (min ⁻¹)
x	0	0.0159	0.0201	0.0386	0.0465	0.9002	0.00081
C_i	0.8944	0.8785	0.8743	0.8558	0.8479		
TiO ₂ /CFB	$\frac{\partial x}{\partial t}$	0	2.65 × 10 ⁻⁴	1.675 × 10 ⁻⁴	1.608 × 10 ⁻⁴	1.291 × 10 ⁻⁴	

(condition: 5mmol styrene = 0.5806 mL; 5mmol H₂O₂ = 0.5107 mL; Acetonitrile = 4.5 mL and catalyst = 50 mg)


References

- [1] Ito, S., Kon, Y., Nakashima, T., Hong, D., Konno, H., Ino, D., Sato, K. (2019). Titania-Catalyzed H₂O₂ Thermal Oxidation of Styrenes to Aldehydes. *Molecules*, 24(1), 1–9, doi: 10.3390/molecules24142520
- [2] Zhang, L.-X., Hua, Z.-L., Dong, X.-P., Li, L., Chen, H.-R., Shi, J.-L. (2007). Preparation of highly ordered Fe-SBA-15 by physical-vapor-infiltration and their application to liquid phase selective oxidation of styrene. *J. Mol. Catal. A Chem.*, 268, 155–162, doi: 10.1016/j.molcata.2006.12.027
- [3] Wang, H., Qian, W., Chen, J., Wu, Y., Xu, X., Wang, J., Kong, Y. (2014). Spherical V-MCM-48: the synthesis, characterization and catalytic performance in styrene oxidation. *RSC Advances*, 4, 50832–50839. doi: 10.1039/c4ra08333d
- [4] Yang, Y., Zhang, Y., Hao, S., Guan, J., Ding, H., Shang, F., Kan, Q. (2010). Heterogenization of functionalized Cu(II) and VO(IV) Schiff base complexes by direct immobilization onto amino-modified SBA-15: Styrene oxidation catalysts with enhanced reactivity. *Appl. Catal. A: General*, 381, 274–281, doi: 10.1016/j.apcata.2010.04.018
- [5] Li, B., Zhu, Y., Jin, X. (2015). Synthesis of cobalt-containing mesoporous catalysts using the ultrasonic-assisted “pH-adjusting” method: Importance of cobalt species in styrene oxidation. *J. Solid State Chem.*, 221, 230–239, doi: 10.1016/j.jssc.2014.10.008
- [6] Zhan, W., Guo, Y., Wang, Y., Guo, Y., Liu, X., Wang, Y., Lu, G. (2009). Study of Higher Selectivity to Styrene Oxide in the Epoxidation of Styrene with Hydrogen Peroxide over La-Doped MCM-48 Catalyst. *J. Phys. Chem. C*, 113(17), 7181–7185, doi:10.1021/jp8101095
- [7] Zou, H., Xiao, G., Chen, K., Peng, X. (2018). Noble metal free V₂O₅/g-C₃N₄ composite for selective oxidation of olefins using hydrogen peroxide as oxidant. *Dalton Transactions*, 47, 13565–13572, doi: 10.1039/C8DT02765J
- [8] Zou, H., Hu, C., Chen, K., Xiao, G., Peng, X. (2018). Cobalt Vanadium Oxide Supported on Reduced Graphene Oxide for the Oxidation of Styrene Derivatives to Aldehydes with Hydrogen Peroxide as Oxidant. *Synlett*, 29, 2181–2184, doi: 10.1055/s-0037-1610630
- [9] Shi, F., Tse, M. K., Pohl, M.-M., Brückner, A., Zhang, S., Beller, M. (2007). Tuning Catalytic Activity between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis: Improved Activity and Selectivity of Free Nano-Fe₂O₃ in Selective Oxidations. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46, 8866–8868, doi: 10.1002/anie.200703418
- [10] Xie, L., Wang, H., Lu, B., Zhao, J., Cai, Q. (2018). Highly selective oxidation of styrene to benzaldehyde over Fe₃O₄ using H₂O₂ aqueous solution as oxidant. *React. Kinet. Mech. Catal.*, 125, 743–756, doi: 10.1007/s11144-018-1429-6
- [11] Milovac, D., Weigand, I., Kovačič, M., Ivanković, M., Ivanković, H. (2018). Highly porous hydroxyapatite derived from cuttle fish bone as TiO₂ catalyst support. *Proc. Appl. Ceram.*, 12(2), 136–142, doi: 10.2298/PAC1802136M
- [12] Puma, G.L., Bono, A., Krishnaiah, D., Collin, J.G. (2008). Preparation of titanium dioxide photocatalyst loaded onto activated carbon support using chemical vapor deposition: A review paper. *J. Hazard. Mater.*, 157, 209–219, doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.01.040
- [13] Nurhadi, M., Chandren, S., Yuan, L.S., Ho, C.S., Mahlia, T.M.I., Nur, H. (2017). Titania-Loaded Coal Char as Catalyst in Oxidation of Styrene with Aqueous Hydrogen Peroxide. *Int. J. Chem. Reactor Eng.*, 15(1), 1–11, doi: 10.1515/ijcre-2016-0088
- [14] Nurhadi, M. (2017). Modification of Coal Char-loaded TiO₂ by Sulfonation and Alkylsilylation to Enhance Catalytic Activity in Styrene Oxidation with Hydrogen Peroxide as Oxidant. *Bull. Chem. React. Eng. Catal.*, 12(1), 55–61, doi: 10.9767/bcrec.12.1.501.55-61
- [15] Kusumawardani, R., Nurhadi, M., Wirhanuddin, Gunawan, R., Nur, H. (2019). Carbon-containing Hydroxyapatite Obtained from Fish Bone as Low-cost Mesoporous Material for Methylene Blue Adsorption. *Bull. Chem. React. Eng. Catal.*, 14(3), 660–671, doi: 10.9767/bcrec.14.3.5365.660-671
- [16] Nurhadi, M. (2017). utilization Low Rank Coal Bottom Ash as TiO₂ Support for Oxidation Catalyst of Styrene with Hydrogen Peroxide Aqueous. *Key Eng. Mater.*, 733, 12–16, doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.733.12
- [17] Gheisari, H., Karamian, E., Abdollahi, M. (2015). A novel hydroxyapatite–Hardystonite nanocomposite ceramic. *Ceram. Int.*, 41(41), 5967–5975, doi: 10.1016/j.ceramint.2015.01.033
- [18] Słószarczyk, A., Paszkiewicz, Z., Paluszkiwicz, C. (2005). FTIR and XRD evaluation of carbonated hydroxyapatite powders synthesized by wet methods. *J. Mol. Struct.*, 744–747, 657–661, doi: 10.1016/j.molstruc.2004.11.078
- [19] Zhang, L., Yuan, F., Zhang, X., Yang, L. (2011). Facile synthesis of flower like copper oxide and their application to hydrogen peroxide and nitrite sensing. *Chem. Central J.*, 5, 75, doi: 10.1186/1752-153X-5-75

- [20] Lousada, C.M., Yang, M., Nilsson, K., Jonsson, M. (2013). Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on transition metal and lanthanide oxides. *J. Mol. Catal. A Chem.*, 379, 178–184, doi: 10.1016/j.molcata.2013.08.017
- [21] Liou, R.-M., Chen, S.-H. (2009). CuO impregnated activated carbon for catalytic wet peroxide oxidation of phenol. *J. Hazard. Mater.*, 172, 498–506, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.07.012.
- [22] Lousada, C.u.M., Johansson, A.J., Brinck, T., Jonsson, M. (2012). Mechanism of H₂O₂ Decomposition on Transition Metal Oxide Surfaces. *J. Physic. Chem. C*, 116, 9533–9543, doi: 10.1021/jp300255h
- [23] Lubis, S., Yuliaty, L., Lee, S. L., Sumpono, I., Nur, H. (2012). Improvement of catalytic activity in styrene oxidation of carbon-coated titania by formation of porous carbon layer. *Chem. Eng. J.*, 209, 468–493, doi: 10.1016/j.cej.2012.08.041
- [24] Indira, V., Halligudi, S.B., Gopinathan, S., Gopinathan, C. (2001). Kinetics and Mechanism of Styrene Oxidation Using Transition Metal Substituted Dodecatungstophosphate. *React. Kinet. Catal. Lett.*, 73(1), 99–107, doi: 10.1023/A:1013985123468
- [25] Pei, J., Han, X., Lu, Y. (2015). Performance and kinetics of catalytic oxidation of formaldehyde over copper manganese oxide catalyst. *Build. Environ.*, 84, 134–141, doi: 10.1016/j.buildenv.2014.11.002
- [26] Tseng, T.K., Chu, H. (2001). The kinetics of catalytic incineration of styrene over a MnO-FeO catalyst. *Scien. Total Environ.*, 275, 83–93, doi: 10.1016/S0048-9697(00)00856-1

Anak-anak Rumania yang dijadi... x Kinetic Study of Styrene Oxidati... x (278) WhatsApp

ejournal2.undip.ac.id/index.php/bcrec/article/view/13133



Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis

e-ISSN: 1978-2993

An International Journal. Available online at: <http://ejournal2.undip.ac.id/index.php/bcrec>

Home About People Submissions Issue Announcements Old Website Undip's Journals

Search contents Register Login

Home > Archives > 2022 > Kusumawardani


Article Info

Section: Original Research Articles

Language: EN

In 2022: Just Accepted Manuscript and Article In Press 2022

Statistics: 19 0



DOI: <https://doi.org/10.97967/bcrec.0.0.13133.xxx-xxx17> Check for updates

Kinetic Study of Styrene Oxidation over Titania Catalyst Supported on Sulfonated Fish bone-derived Carbon

Ritna Kusumawardani¹, Muhamad Nurhadi¹, Teguh Wirawan², Anton Prasetyo¹, Nabila Nur Agustri³, Sri Yuni Laili³, Hadi Nur^{4,5}

¹Department of Chemical Education, Universitas Mulawarman, Kampus Gunung Kelua, Samarinda, 75119, East Kalimantan, Indonesia
²Chemistry Department, Universitas Mulawarman, Kampus Gunung Kelua, Samarinda, 75119, East Kalimantan, Indonesia
³Chemistry Department, Faculty Science and Technology, Universitas Islam Negeri Maulana Malik Ibrahim Malang, Jalan Gajayana 50 Malang, 65144, Indonesia

View all affiliations

Type here to search

Anak-anak Rumania yang dijadi... x Kinetic Study of Styrene Oxidati... x (278) WhatsApp x (162 belum dibaca) - nurhadi19...

mail.yahoo.com/d/folders/1/messages/21029?intl=id&lang=id-ID

AWAL MAIL BERITA KEUANGAN OLAHRAGA SELEB LIFESTYLE LAINNYA... yahoo/mail

Temukan pesan, dokumen, foto, atau orang

Tulis

← Kembali → Asipkan Pindahkan Hapus Spam

[BCREC] Final Decision of Your Manuscript (Accepted) [Ms ID: BCREC-2021-13133] Yahoo/Email M...

Prof. Dr. Istadi Istadi <bcrec@live.undip.ac.id>
 Kepada: Prof. Dr. Muhamad Nurhadi
 Cc: Hadi Nur

Journal Name: Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis
 Article Title: Kinetic studies of styrene oxidation catalyzed by sulfonated titania carbon-derived fish bone
 Ms ID: BCREC-2021-13133

Dear Prof. Dr. Muhamad Nurhadi,

I am pleased to confirm that your manuscript submitted to Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis entitled: "Kinetic studies of styrene oxidation catalyzed by sulfonated titania carbon-derived fish bone" has been accepted for publication. Your accepted manuscript will be pre-published soon in the Just Accepted Manuscript and Article In Press (URL: <https://ejournal2.undip.ac.id/index.php/bcrec/issue/view/51>).

We will send you the galley PDF proof correction soon, as we will ask you for some correction of typesetting.

If you did not send the Copyright Transfer Agreement, please fill and signed originally/electronically the Copyright Transfer Agreement (downloadable at: <http://bit.ly/bcrec-cta-2020>) and then scan and send to the Editorial Office email (bcrec@live.undip.ac.id).

IMPORTANT NOTE: A GRAPHICAL ABSTRACT of each article is mandatory for this journal. Please read detail guidelines here: <https://ejournal2.undip.ac.id/index.php/bcrec/pages/view/graphicalabstract/>
 This graphic should capture the reader's attention and, in conjunction with the manuscript title, should give the reader a quick visual impression of the essence of the manuscript without providing specific results.

Gunakan satu aplikasi untuk semua email
 Dapatkan penyimpanan GRATIS 1000 GB di Yahoo Mail baru

Type here to search

Deskripsi

KATALIS SELEKTIF SENYAWA STYRENA DARI TULANG IKAN BELLIDA DAN METODE PEMBUATANNYA

5

Bidang Teknik Invensi

Invensi ini berhubungan dengan metode pembuatan katalis dari biomassa tulang ikan Bellida untuk mengoksidasi styrena menggunakan H₂O₂ sebagai pengoksidasi dan metode pembuatannya. Lebih khusus invensi ini menggunakan biomassa tulang ikan Bellida yang dikarbonasi pada suhu 500°C selama 2 jam dan terbentuk arang yang berwarna hitam, kemudian diimpregnasi titanium menggunakan prekursor prekursor titanium(IV) iso-propoksida (500 mol), dan dikalsinasi pada 350 °C selama 3 jam. Arang aktif tulang ikan Bellida ini dapat digunakan untuk mengoksidasi styrena dengan menggunakan H₂O₂ sebagai oksidator pada suhu kamar.

20

Latar Belakang Invensi

Propinsi Kalimantan Timur yang mempunyai luas wilayah kurang lebih 211.440 Km² terletak di daerah khatulistiwa antara 11344' bujur timur dan 11900' bujur barat dan 4241 - 225 lintang utara. Propinsi Kalimantan Timur memiliki garis pantai 80.290 Km yang membentang sebelah timur menyusuri pantai laut Sulawesi dan selat Makasar. Propinsi Kalimantan Timur khususnya Samarinda adalah terkenal sebagai daerah sentra industri makanan ringan amplang. Amplang adalah salah satu jajanan berupa kerupuk yang terbuat dari ikan dan memiliki rasa yang gurih.

Umumnya amplang berbentuk lonjong dan kecil sebesar jari tangan. Bahan baku utama untuk pembuatan amplang adalah daging ikan, salah satunya ikan Bellida, sedangkan bagian ikan yang lainnya seperti kepala, tulang, sisik dan kulit ikan terbuang sebagai limbah. Limbah produksi amplang belum dimanfaatkan dan

35

hanya dibuang langsung di laut atau di tempat sampah. Perusahaan
amplang banyak ditemui pada hampir seluruh Kabupaten dan Kota di
propinsi Kalimantan Timur. Khususnya di Kota Samarinda
didapatkan perusahaan amplang sebanyak ±60 perusahaan. Hasil
5 wawancara dengan salah satu pengusaha amplang di Samarinda
mengatakan bahwa apabila dalam satu kali produksi mengolah 300
kg ikan dalam keadaan segar, dihasilkan limbah tulang ikan ±40
kg. Apabila dikalkulasikan secara matematis, jika ada 60
pengusaha amplang, maka limbah tulang ikan yang dihasilkan dalam
10 satu kali produksi sebanyak ±2,4 ton. Dalam sebulan seorang
pengusaha amplang memproduksi sebanyak 5 kali, berarti dalam
satu bulan dihasilkan limbah tulang ikan sebanyak 12 ton dan
dibuang tanpa dimanfaatkan lagi. Hal ini akan berdampak bagi
kesehatan dan lingkungan. Limbah tulang ikan tersebut lama-lama
15 akan menumpuk dan menimbulkan bau tak sedap sehingga dapat
menimbulkan gangguan kesehatan dan gangguan sanitasi lingkungan.

Tulang secara alami terdiri dari 70% mineral anorganik, 20%
bahan organik, dan 10% air. Bahan organik ini sebagian besar
terbuat dari kolagen tipe I, sedangkan mineral anorganik terdiri
20 dari hidroksiapatit berkarbonat (White dan Best 2007; Toppe et
al. 2007). Tulang ikan merupakan limbah perikanan dengan jumlah
yang mencapai 15% dari berat tubuh ikan (Toppe et al. 2007).
Tulang ikan mengandung 60-70% mineral, dengan komponen penyusun
berupa 30% protein kolagen dan sebagian besar bioapatit,
25 termasuk hidroksiapatit, carbonated apatite atau dahlite (Szipak
2011). Toppe et al. (2007) menyatakan bahwa komponen senyawa
anorganik penyusun tulang ikan didominasi senyawa kalsium (Ca)
(135-233 g/kg) dan fosfor (P) (81-113 g/kg) serta sedikit
kandungan Mg, Fe, Zn, dan Cu, dengan ratio Ca/P mendekati 1,67
30 (Joschek et al. 2000). Ukuran dan orde kristal bioapatit tulang
ikan dan mamalia umumnya sama (Kim et al. 1995), yang merupakan
substitusi dari karbonat, biasanya fosfat dan hidroksil
(Pasteris et al. 2004). Noto (2011) menyampaikan bahwa ukuran
kristal bioapatit sangat kecil (~50x25x5 nm), memiliki kandungan
35 hidroksil (OH-) rendah, dan juga kristalinitas yang rendah.

Hidroksiapatit dengan rumus kimia $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ merupakan komponen anorganik utama pada tulang dan gigi (Kehoe, 2008).

Di lain pihak, Kalimantan Timur, khususnya Samarinda, juga terkenal dengan industri di Samarinda. Salah satu limbahnya adalah berupa zat warna sisa yang masih terikut dalam limbah cairnya. Salah satu senyawa adalah styrena. Untuk mengurangi kadar styrena ini sebelum lepas ke perairan, perlu dilakukan pengolahan terlebih dahulu agar tak berdampak negative bagi lingkungan sekitar. Salah satunya adalah dengan melakukan pengolahan air secara fisik, yaitu dengan mengurangi kadar styrena tersebut menggunakan katalis. Katalis yang dapat digunakan yaitu katalis dari tulang ikan Bellida.

Tujuan dari invensi ini adalah menyediakan katalis yang digunakan untuk mengoksidasi styrena dengan bantuan H_2O_2 yang diembankan ke tulang ikan Bellida, yang diimpregnasi dengan nano titania sehingga dihasilkan katalis yang memiliki kapasitas mengoksidasi yang besar, stabil secara kimia, dapat digunakan secara berulang dan ramah lingkungan sehingga dapat diaplikasikan dalam pengolahan limbah cair yang mengandung styrena.

Ringkasan Invensi

Bertitik-tolak dari hal-hal tersebut di atas, dan untuk memberikan hasil yang lebih baik dan lebih sempurna, maka tujuan dari invensi ini adalah untuk menghasilkan katalis yang berasal dari tulang ikan Bellida. Invensi ini diharapkan dapat mengoksidasi styrena. Oksidasi styrena ini diharapkan dapat mengurangi dampak buruk limbah zat warna terhadap lingkungan. Invensi ini terbuat dari bahan dasar tulang ikan Bellida yang telah diaktivasi dengan asam sulfat pekat, diimpregnasi dengan titanium klorida. Metode pembuatan katalis dari tulang ikan Bellida tersebut melalui proses aktivasi, impregnasi dan karbonasi.

Uraian Singkat Gambar

Gambar 1 adalah gambar katalis tulang ikan Bellida;

5 Uraian Lengkap Invensi

Invensi ini berhubungan dengan komposisi dan metode pembuatan katalis selektif senyawa styrena. Katalis ini berasal dari tulang ikan Bellida melalui proses aktivasi, impregnasi dan karbonasi. Katalis ini dibuat bertujuan untuk mengurangi kadar senyawa khususnya styrena dari limbah cair industri tekstil sebelum di lepas ke perairan, sehingga dapat mengurangi dampak negative dari limbah cair industry tekstil sebelum di lepas ke perairan. Pembuatan material katalis pada invensi ini secara prinsip melalui tahapan preparasi, aktivasi, impregnasi dan karbonasi, kemudian diaplikasikan.

Katalis tulang ikan Bellida ini dibuat melalui 4 tahapan khusus, yaitu tahap pertama adalah preparasi. Tahap preparasi ini adalah proses pembersihan tulang ikan Bellida dari daging dan kulit yang masih menempel. Pembersihan ini menggunakan air panas dengan suhu 100°C. Tulang yang sudah bersih kemudian dikeringkan menggunakan oven pada suhu 120°C. Tulang ini kemudian digerus dan diayak dengan menggunakan ayakan 100 mesh. Tahap kedua adalah tahap aktivasi. Tahap aktivasi ini dilakukan dengan merendam serbuk tulang ikan Bellida dengan larutan asam sulfat (H₂SO₄) pekat dengan perbandingan 1:6 (1 gram katalis dalam 6 mL larutan asam sulfat pekat). Perendaman dilakukan selama 24 jam. Setelah diaktivasi, serbuk tulang ikan yang telah diaktivasi dicuci dengan akuades hingga pH larutan netral atau mendekati netral. Tahap ketiga adalah tahap impregnasi. Tahap ini dilakukan dengan merendam katalis tulang ikan Bellida dengan larutan aluminium klorida heksahidrat hingga campuran menjadi kental. Tahap ketiga adalah tahap karbonasi. Tahap karbonasi ini dilakukan dengan cara memasukkan katalis kedalam furnace selama 2 jam pada suhu 500 °C.

Katalis tersebut dikarakterisasi dengan menggunakan spektrofotometer inframerah (IR) menunjukkan bahwa pada material tersebut terdapat gugus O-H stretching dari H₂O, C-O stretching vibrasi dari CO₃²⁻, P-O stretching vibrasi dari PO₄³⁻. Katalis juga dikarakterisasi menggunakan SEM dan XRD. Hasil karakterisasi SEM terlihat bahwa katalis memiliki permukaan yang kasar dan berpori. Hasil karakterisasi menggunakan XRD, diperoleh bahwa terdapat puncak puncak pada $2\theta = 25.9, 31.8, 46.8, 49.6, 53.4$ and 64.4 yang menunjukkan identifikasi adanya struktur kristal hidroksiapatit. Katalis tersebut juga dikarakterisasi menggunakan BET, diperoleh bahwa katalis tersebut memiliki radius pori sebesar $44,1 \text{ \AA}$, volume pori $0,350 \text{ cc/g}$, luas permukaan $158,8 \text{ m}^2/\text{g}$, dan termasuk dalam kategori mesopori. Aplikasi katalis tersebut dilakukan dengan menggunakan metode Batch. Pada penggunaan katalis sebanyak 250 mg terhadap 25 mL larutan senyawa styrena dengan variasi waktu kontak, suhu, pH, dan dosis. Berdasarkan hasil penelitisn diperoleh kesimpulan bahwa katalis tulang ikan Bellida sangat efektif diunakan sebagai katalis untuk menyerap senyawa styrena pada waktu kontak 30 menit , pada suhu $30 \text{ }^\circ\text{C}$ dan pada kondisi pH $6,9$.

Klaim

1. Suatu katalis untuk menyerap senyawa styrena dari larutannya dalam rangka mengurangi kadar zat warna dalam limbah cair sebelum dilepas ke perairan bebas, dimana menggunakan komponen bahan sebagai berikut:
 - a. Biomassa tulang ikan Bellida yang berfungsi sebagai material awal (raw material).
 - b. Asam sulfat (H_2SO_4) sebagai zat pengaktivasi.
 - 10 c. Aluminium klorida hexahidrat ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$) sebagai zat nano yang diimpregnasikan.

2. Suatu katalis untuk menyerap senyawa styrena seperti pada klaim 1, dimana katalis tersebut mengandung gugus-gugus O-H stretching, C-O stretching vibration, P-O stretching vibration.

3. Suatu katalis senyawa styrena seperti pada klaim 1 dan 2, dimana memiliki karakteristik sebagai berikut:
 - 20 a. Berbentuk padatan kristal berukuran 100 mesh, berwarna hitam, memiliki permukaan yang kasar dan berpori.
 - b. Memiliki diameter pori $44,1\text{\AA}$, luas permukaan $158,8\text{ m}^2/\text{g}$, volume pori $0,350\text{ cc/g}$ termasuk dalam kategori mesopori.
 - 25 c. Memiliki puncak-puncak pada $2\theta = 25.9, 31.8, 46.8, 49.6, 53.4$ and 64.4 .
 - d. Mampu menyerap senyawa styrena sebesar pada konsentrasi 100 ppm (0,25 gram katalis dalam 25 mL styrena 100 ppm).
 - 30

4. Suatu metode pembuatan katalis selektif senyawa styrena seperti pada klaim-klaim sebelumnya, dimana memiliki tahapan-tahapan sebagai berikut:

- a. Tulang ikan Bellida dicuci dengan air panas 100 °C.
- b. Tulang ikan Bellida yang telah bersih dikeringkan dengan oven pada suhu 120 °C.
- 5 c. Tulang ikan Bellida kering digerus kemudian diayak menggunakan ayakan 100 mesh.
- d. Serbuk tulang ikan Bellida diaktivasi dengan direndam menggunakan asam sulfat pekat dengan perbandingan 1:6 (1 gram katalis : 6 mL asam sulfat pekat) selama 24 jam.
- 10 e. Serbuk tulang ikan Bellida yang telah diaktivasi kemudian dicuci dengan akuades terus menerus hingga pH mendekati netral.
- f. Serbuk tulang ikan Bellida yang telah diaktivasi kemudian diimpregnasi dengan cara direndam menggunakan $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
- 15 g. Serbuk tulang ikan Bellida yang telah diimpregnasi dikarbonasi menggunakan furnace pada suhu 500°C selama 2 jam.
- h. Serbuk Arang aktif tulang ikan Bellida yang
20 dihasilkan diaplikasikan untuk menyerap senyawa styrena 100 ppm.

25

30

DAFTAR RINCIAN SPJ-PENELITIAN/PENGABDIAN/TAHUN JAMAK/TAHUN TUNGGAL DRPM BRIN

JUDUL : Modifikasi dan Karakterisasi Katalis Titania yang Didukung Karbon Mesopori dari Tulang Ikan untuk Oksidasi Stirena dengan Hidrogen Peroksida sebagai Oksidan

TAHUN 2021

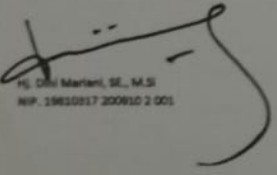
SATUAN KERJA : UNIVERSITAS MULAWARMA

SUB SATUAN KERJA : Lembaga Penelitian dan Pengabdian Kepada Masyarakat (LP2M) Unmul

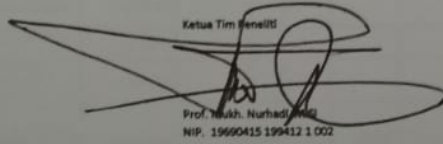
No.	MRAK	BUKTI			URAIAN	PENERIMA	RINCIAN PAJAK					DOKUMEN PENDUKUNG				
		Tgl Transaksi	Tgl Dibukukan	No			JUMLAH (Termasuk Pajak)	PPN	PPH 21	PPH 22	PPH 23	Tgl Bayar	ID Billing	NTPN	Type	Nomor
Belanja Bahan Hasil Paket (525112)																
1	525112	29 March 2021	15 September 2021	001	Pembelian Bahan Kimia	CV Sari Utama	11.294.000	1.026.727		154.009		20 November 2021	025810916883140; 025810918475137	10F9E008F988025A4; 9686C87LUGA051C1	20 November 2021	75000-91/2021/816490; 75000-91/2021/816464
2	525112	1 April 2021	15 September 2021	002	Pembelian ATK	ATK Sinar Mulia	2.885.500	238.530		64.409		20 November 2021	25810919489057; 025810919940155	E300A4E7LUGA1QV4V1; 678BA4EQL889E01B	20 November 2021	75000-91/2021/816465; 75000-91/2021/816466
3	525112	5 April 2021	15 September 2021	003	Pembelian perlengkapan Penelitian	MIRI Chemical & Reagen	6.254.000	625.400		168.858		23 November 2021	25811446467124; 025811446880044	1796AC08F8P1L2DF; A4E7667LUGP05HEC	23 November 2021	002819598027; 002819596521
4	525112	5 April 2021	15 September 2021	004	Pembelian ATK	ATK Sinar Mulia	1.118.200									
5	525112	9 June 2021	15 September 2021	005	Pembelian APD	MIRI Chemical & Reagen	4.782.500	478.250		129.128		20 November 2021	025810921590146; 025810922060020	988C858858HNE3C2; 8886C00NF80CE37K	20 November 2021	75000-91/2021/816467; 75000-91/2021/816468
6	525112	7 June 2021	15 September 2021	006	Pembelian perlengkapan Penelitian	CV Sari Utama	8.051.000	731.909		109.786		20 November 2021	025810922469142; 025810923506099	3545E1P8EB6Q3P6; 8182680GTLEUPIDJ	20 November 2021	75000-91/2021/816469; 75000-91/2021/816470
7	525112	5 July 2021	15 September 2021	007	Pembelian ATK	ATK Sinar Mulia	600.000									
8	525112	5 July 2021	15 September 2021	008	Alusades	MIRI Chemical & Reagen	1.000.000									
9	525112	8 July 2021	15 September 2021	009	Pembelian perlengkapan Penelitian	MIRI Chemical & Reagen	8.702.000	791.091		237.827		06 Desember 2021	025913362859037; 025913364004068	8447A678QV63EH0T; 925057436889GLF74	06 Desember 2021	751184-04/2021/830587; 751184-04/2021/830588
10	525112	1 September 2021	15 September 2021	010	Alusades	MIRI Chemical & Reagen	1.000.000									
11	525112	9 October 2021	9 October 2021	011	Alusades	MIRI Chemical & Reagen	1.000.000									
12	525112	1 November 2021	1 November 2021	012	ATK FGD	Berkat Swalayan Grosir ATK	1.917.000									
13	525112	17 November 2021	17 November 2021	013	Pembelian Perlengkapan Penelitian	cv Lintang Abadi Nusantara	1.620.000									
14	525112	17 November 2021	17 November 2021	014	Pembelian Bahan Kimia	PT Permata Duri Tungal Abadi (NPWP 02.134.664.8-725.000)	49.390.000	4.490.000		673.500		20 November 2021	025910924761031; 025810926396077	C06880T4V0R5DRU7; 0076967LUGA80-OLD	20 November 2021	75000-91/2021/816471; 75000-91/2021/816472
Belanja Barang dan Jasa Lainnya (525119)																
15	525119	29 March 2021	15 September 2021	015	Biaya Karakterisasi XRF-Hellum 1 sampel	Lab Mineral dan Material Maju, UM (NPWP. 001734672652000)	175.000				3.500	20 November 2021	25810927689068	1FC97748DQ2M279C	20 November 2021	75000-91/2021/816473
16	525119	31 March 2021	15 September 2021	016	Biaya Publikasi Paper JCTM	PKP UNS	6.500.000									
17	525119	2 April 2021	15 September 2021	017	Paket Data Internet Kuota 25gb	Sasa Cell	1.280.000									
18	525119	5 April 2021	15 September 2021	018	Konsumsi Pengumpulan Data	Neel Kebuli Emak Ruk	3.150.000			94.500		06 Desember 2021	25913370617148	1527538B54UE988	06 Desember 2021	751184-04/2021/830589
19	525119	10 April 2021	15 September 2021	019	Sewa Furnace dan Sentrifuge	Cathelie Chemical	8.000.000	800.000		288.000		20 November 2021	025810941595139; 025810942119002	78008ADGTUYNH3L; A205D1PEREPC2Q	20 November 2021	75000-91/2021/816474; 75000-91/2021/816475
20	525119	22 April 2021	15 September 2021	020	Pengiriman Sampel	TIRI	41.000									
21	525119	9 May 2021	15 September 2021	021	Biaya Karakterisasi TEM 4 sampel	Lab TEM, UGM	4.000.000	400.000		144.000		20 November 2021	025810942843079; 025810943953042	9585800TLNHTL4V; A584E1PERE8466	20 November 2021	75000-91/2021/816476; 75000-91/2021/816477
22	525119	4 May 2021	15 September 2021	022	Paket Data Internet Kuota 25gb	Sasa Cell	1.280.000									
23	525119	11 May 2021	15 September 2021	023	Biaya Karakterisasi SEM-EDX 11 sampel	Lab Mineral dan Material Maju, UM (NPWP. 001734672652000)	5.500.000	500.000		100.000		20 November 2021	025810944570206; 025810945180106	1F88F58850D8C9Q; 71366588E30DL0EA	20 November 2021	75000-91/2021/816478; 75000-91/2021/816479
24	525119	11 May 2021	15 September 2021	024	Biaya Karakterisasi FTIR 11 sampel	Lab Mineral dan Material Maju, UM	2.200.000	200.000		40.000		20 November 2021	025810945867135; 025810946098022	730B14EQU82JVC1; 8C28F1PERE7608A	20 November 2021	75000-91/2021/816480; 75000-91/2021/816481
25	525119	25 May 2021	15 September 2021	025	Seminar Internasional ICOSMEE's	PKP UNS	500.000									
26	525119	31 May 2021	15 September 2021	026	Konsumsi Pengumpulan Data	Depur Pak Kumis	2.905.000			87.130		06 Desember 2021	25.913.366.898.042	581831PnQ896A6J2	06 Desember 2021	751184-04/2021/830580
27	525119	2 June 2021	15 September 2021	027	Paket Data Internet Kuota 25gb	Sasa Cell	1.280.000									
28	525119	14 June 2021	15 September 2021	028	Konsumsi Pengumpulan Data	Neel Kebuli Emak Ruk	3.150.000			94.500		06 Desember 2021	25913368512183	88AA32M0L268P15	06 Desember 2021	751184-04/2021/830588
29	525119	22 June 2021	15 September 2021	029	Pengiriman Sampel	TIRI	35.000									
30	525119	23 June 2021	15 September 2021	030	Biaya Karakterisasi XRD 11 sampel	Lab Mineral dan Material Maju, UM (NPWP. 001734672652000)	2.730.000	230.000		30.000		20 November 2021	0258109467180098; 025810946947034	0C825748DQ787826; 25A3230E6J8MPTU0	20 November 2021	75000-91/2021/816482; 75000-91/2021/816483

32	525119	28 June 2021	15 September 2021	O81	Konsumsi Pengumpulan Data	Dapur Pak Kurnis	2.905.000													
33	525119	3 July 2021	15 September 2021	O82	Paket Data Internet Kuota 25gb	Sasa Cell	1.260.000													
34	525119	5 July 2021	15 September 2021	O33	Konsumsi Pengumpulan Data	Nasi Kebuli Emak Ruk	1.150.000													
35	525119	9 July 2021	15 September 2021	O34	Biaya Karakterisasi GC 6 sampel	Lab Uji (NPWP 01140540542001)	300.000													
36	525119	9 July 2021	15 September 2021	O85	Biaya Karakterisasi GC 13 sampel	Lab Uji (NPWP 01140540542001)	690.000													
36	525119	29 July 2021	15 September 2021	O86	Biaya Karakterisasi BET 11 sampel	UNNES (NPWP. 001733518503000)	4.400.000	400.000												
37	525119	29 July 2021	15 September 2021	O87	Biaya Karakterisasi GC 30 sampel	UNNES (NPWP. 001733518503000)	1.800.000													
38	525119	8 August 2021	15 September 2021	O38	Paket Data Internet Kuota 25gb	Sasa Cell	1.260.000													
39	525119	9 August 2021	15 September 2021	O39	Konsumsi Pengumpulan Data	Warung Sejati	2.785.000													
40	525119	1 September 2021	15 September 2021	O40	Paket Data Internet Kuota 25gb	Sasa Cell	1.260.000													
41	525119	6 September 2021	15 September 2021	O41	Konsumsi Pengumpulan Data	Warung Sejati	2.785.000													
42	525119	9 October 2021	9 October 2021	O42	Paket Data Internet Kuota 25gb	Sasa Cell	1.260.000													
43	525119	11 October 2021	11 October 2021	O43	Konsumsi Pengumpulan Data	Dapur Pak Kurnis	2.905.000													
44	525119	8 November 2021	8 November 2021	O44	Konsumsi FGD	Nasi Kebuli Emak Ruk	1.330.000													
45	525119	17 November 2021	17 November 2021	O45	Pembuatan Laporan	Suwandi Copy	1.000.000													
Jumlah							170.810.000	10.931.907	2.247.861	800.500										

Bendahara Pengeluaran Pembantu
LP2M Umum


Dwi Mariani, SE., M.Si
NIP. 19830817 200910 2 001

Ketua Tim Benelit


Prof. Nuha Nurhadi
NIP. 19690415 199412 1 002

