

**KONTRAK PENELITIAN TAHUN JAMAK  
PENELITIAN DASAR DAN PEMBINAAN/KAPASITAS  
TAHUN ANGGARAN 2021  
Nomor: 590/UN17.L1/PG/2021**

Pada hari ini **Kamis** tanggal **Delapan belas** bulan **Maret** tahun **Dua Ribu Dua Puluh Satu**, kami yang bertandatangan dibawah ini :

- 1. ANTON RAHMADI** : Ketua Lembaga Penelitian dan Pengabdian kepada Masyarakat, Universitas Mulawarman, dalam hal ini bertindak untuk dan atas nama Universitas Mulawarman, yang berkedudukan di Jalan Kerayan no. 1 Kampus Gn. Kelua Samarinda, untuk selanjutnya disebut **PIHAK PERTAMA**;
- 2. MUKHAMAD NURHADI** : Dosen Fakultas Keguruan dan Ilmu Pendidikan Universitas Mulawarman, dalam hal ini bertindak sebagai pengusul dan Ketua Pelaksana Penelitian Tahun Anggaran 2021 untuk selanjutnya disebut **PIHAK KEDUA**.

**PIHAK PERTAMA** dan **PIHAK KEDUA**, secara bersama-sama bersepakat mengikatkan diri dalam suatu Kontrak Penelitian dengan ketentuan dan syarat sebagai berikut:

**PASAL 1  
DASAR HUKUM**

Kontrak penelitian ini berdasarkan kepada :

1. Undang-Undang Republik Indonesia Nomor 17 tahun 2003 tentang Keuangan Negara;
2. Undang-Undang Republik Indonesia Nomor 20 Tahun 2003 tentang Sistem Pendidikan Nasional;
3. Undang-Undang Republik Indonesia Nomor 01 Tahun 2004 tentang Perbendaharaan Negara;
4. Undang-Undang Republik Indonesia Nomor 15 Tahun 2004 tentang Pemeriksaan Pengelolaan dan Tanggung Jawab Keuangan Negara;
5. Undang-Undang Republik Indonesia Nomor 12 Tahun 2012 tentang Pendidikan Tinggi;
6. Undang-Undang Nomor 11 Tahun 2019 tentang Sistem Nasional Ilmu Pengetahuan dan Teknologi;
7. Peraturan Pemerintah Nomor 26 Tahun 2015 tentang Bentuk dan Mekanisme Perguruan Tinggi Negeri Badan Hukum sebagaimana telah diubah dengan Peraturan Pemerintah Nomor 8 Tahun 2020 tentang Perubahan Atas Peraturan Pemerintah Nomor 26 Tahun 2015 tentang Bentuk dan Mekanisme Pendanaan Perguruan Tinggi Negeri Badan Hukum;
8. Peraturan Presiden Nomor 16 Tahun 2018 tentang Pengadaan Barang dan Jasa Pemerintah;



9. Peraturan Presiden Nomor 50 Tahun 2020 tentang Kementerian Riset dan Teknologi;
10. Keputusan Presiden Nomor 113/P Tahun 2019 tentang Pembentukan Kementerian dan Pengangkatan Menteri Kabinet Kerja Periode Tahun 2019-2024;
11. Peraturan Menteri Keuangan Nomor 119/PMK.02/2020 Standar Biaya Masukan Tahun Anggaran 2021;
12. Peraturan Menteri Keuangan Nomor 112/PMK.02/2020 tentang Standar Biaya Keluaran Tahun Anggaran 2021;
13. Peraturan Menteri Keuangan Nomor 203/PMK.05/2020 tentang Tata Cara Pembayaran dan Pertanggungjawaban Anggaran Penelitian Atas Beban Anggaran Pendapatan dan Belanja Negara;
14. Peraturan Menteri Riset, Teknologi dan Pendidikan Tinggi Republik Indonesia Nomor 69 tahun 2016 tentang Tata Cara Pembentukan Komite Penilaian dan/atau Reviewer Penelitian sebagaimana telah diubah dengan Peraturan Menteri Riset, Teknologi dan Pendidikan Tinggi Republik Indonesia Nomor 27 tahun 2019 tentang Perubahan atas Peraturan Menteri Riset, Teknologi dan Pendidikan Tinggi Republik Indonesia Nomor 69 tahun 2016 tentang Pedoman Pembentukan Komite Penilaian dan/atau Reviewer dan Tata Cara Pelaksanaan Penilaian Penelitian dengan Menggunakan Standar Biaya Keluaran;
15. Peraturan Menteri Riset, Teknologi dan Pendidikan Tinggi Republik Indonesia Nomor 20 tahun 2018 tentang Penelitian;
16. Peraturan Menteri Riset, Teknologi dan Pendidikan Tinggi Republik Indonesia Nomor 12 tahun 2019 tentang Bantuan Operasional Perguruan Tinggi Negeri;
17. Peraturan Menteri Riset, Teknologi dan Pendidikan Tinggi Nomor 38 Tahun 2019 tentang Prioritas Riset Nasional Tahun 2020-2024;
18. Keputusan Menteri Riset, Teknologi dan Pendidikan Tinggi Nomor 105/M/KPT/2019 tentang Penggunaan Bantuan Operasional Perguruan Tinggi Negeri Penelitian dan Pengabdian kepada Masyarakat Tahun 2019;
19. Keputusan Menteri Riset dan Teknologi/ Kepala Badan Riset dan Inovasi Nasional Nomor 2/M/KPT/2021 tentang Pejabat Perbendaharaan pada Satuan Kerja Deputy Bidang Penguatan Riset dan Pengembangan Kementerian Riset dan Teknologi/ Badan Riset dan Inovasi Nasional;
20. Keputusan Kuasa Pengguna Anggaran Deputy Bidang Penguatan Riset dan Pengembangan Kementerian Riset, Teknologi, dan Pendidikan Tinggi Nomor 1/E1/KPT/2021 tentang tentang Pejabat Perbendaharaan pada Deputy Bidang Penguatan Riset dan Pengembangan Kementerian Riset dan Teknologi / Badan Riset dan Inovasi Nasional Tahun Anggaran 2021;
21. Keputusan Kuasa Pengguna Anggaran Deputy Bidang Penguatan Riset dan Pengembangan Kementerian Riset dan Teknologi/ Badan Riset dan Inovasi Nasional Nomor 9/E1/KPT/ 2021 tentang Penetapan Pendanaan Penelitian Terapan di Perguruan Tinggi Tahun Anggaran 2021;
22. Kontrak Penelitian Tahun Anggaran 2021 antara Direktorat Riset dan Pengabdian Masyarakat dengan Universitas Muallwarman Nomor 123/SP2H/LT/DRPM/2021 tanggal 18 Maret 2021.

## **PASAL 2**

### **RUANG LINGKUP**

Ruang Lingkup **Kontrak Penelitian** ini meliputi Pelaksanaan Penelitian Terapan Unggulan Perguruan Tinggi dengan judul **"Modifikasi dan Karakterisasi Katalis Titania yang Didukung Karbon Mesopori dari Tulang Ikan Untuk Oksidasi Stirena dengan Hidrogen Peroksida sebagai Oksidan"** dibebankan pada DIPA (Daftar Isian Pelaksanaan Anggaran) Deputy Bidang Penguatan Riset dan Pengembangan Kementerian Riset dan Teknologi/Badan Riset dan Inovasi Nasional Tahun 2021.



### **PASAL 3 JANGKA WAKTU**

- (1) Penelitian dengan judul sebagaimana dimaksud pada Pasal 2 dilaksanakan dalam jangka waktu **2 (Dua) tahun** yang mulai berlaku sejak tahun 2021;
- (2) Keberlanjutan penelitian sebagaimana tercantum dalam Pasal 2 ditentukan berdasarkan hasil penilaian atas capaian tahun berjalan yang dilakukan oleh Komite Penilaian Keluaran Penelitian dan/atau Reviewer Keluaran Penelitian.

### **PASAL 4 HAK DAN KEWAJIBAN**

- (1) **PIHAK PERTAMA** mempunyai kewajiban:
  - a. Memberikan pendanaan penelitian kepada PIHAK KEDUA
  - b. Melakukan pemantauan dan evaluasi
  - c. Mengkoordinir dan bertanggungjawab atas terlaksananya kontrak penelitian yang dilakukan oleh para peneliti
  - d. Memantau pengunggahan ke laman SIMLITABMAS dokumen sebagai berikut :
    1. Revisi proposal penelitian
    2. Surat pernyataan kesanggupan penyusunan laporan penelitian;
    3. Catatan harian pelaksanaan penelitian
    4. Laporan kemajuan pelaksanaan penelitian
    5. Surat Pernyataan Tanggungjawab Belanja (SPTB) atas dana yang telah ditetapkan
    6. Laporan akhir penelitian
    7. Luaran penelitian

**paling lambat tanggal 16 November** tiap tahun Anggaran berjalan.
- (2) **PIHAK PERTAMA** mempunyai hak menerima dokumen dalam bentuk **soft copy** hasil unggahan di laman SIMLITABMAS sebagai berikut:
  - a. Revisi proposal penelitian
  - b. Surat pernyataan kesanggupan penyusunan laporan penelitian;
  - c. Catatan harian pelaksanaan penelitian
  - d. Laporan kemajuan pelaksanaan penelitian
  - e. Surat Pernyataan Tanggungjawab Belanja (SPTB) atas dana yang telah ditetapkan
  - f. Laporan akhir penelitian
  - g. Luaran penelitian
  - h. Profil penelitian, abstrak dan poster sesuai format yang ditentukan.
- (3) **PIHAK KEDUA** mempunyai kewajiban:
  - a. Mengunggah ke laman SIMLITABMAS dokumen sebagai berikut :
    1. Revisi proposal penelitian
    2. Surat pernyataan kesanggupan penyusunan laporan penelitian;
    3. Catatan harian pelaksanaan penelitian
    4. Laporan kemajuan pelaksanaan penelitian
    5. Surat Pernyataan Tanggungjawab Belanja (SPTB) atas dana yang telah ditetapkan

6. Laporan akhir penelitian
  7. Luaran penelitian
  - b. Menyerahkan kepada **PIHAK PERTAMA** Profil penelitian, abstrak dan poster sesuai format yang ditentukan dalam bentuk *soft copy*
  - c. Bertanggungjawab sepenuhnya dalam penggunaan dana penelitian dengan membuat laporan penggunaan anggaran sesuai dana yang telah ditetapkan dan disimpan oleh masing-masing peneliti.
  - d. Menyerahkan rekapitulasi anggaran sebanyak 2 (dua) rangkap disertai dengan fotocopy bukti setor pajak dan peralatan (aset) yang dihasilkan dari kegiatan penelitian kepada **PIHAK PERTAMA**.
  - e. Menyerahkan hasil penelitian kepada **PIHAK PERTAMA** melalui Berita Acara Serah Terima (BAST)
- (4) **PIHAK KEDUA** mempunyai hak memperoleh dana penelitian dari **PIHAK PERTAMA**.

#### **PASAL 5**

#### **TATA CARA PEMBAYARAN DANA PENELITIAN**

- (1) **PIHAK PERTAMA** memberikan pendanaan penelitian sebesar: **Rp 311.995.000,- (Tiga Ratus Sebelas Juta Sembilan ratus Sembilan Puluh Lima Ribu Rupiah)** yang dibebankan kepada DIPA Deputy Bidang Penguatan Riset dan Pengembangan Kementerian Riset dan Teknologi/Badan Riset dan Inovasi Nasional.
- (2) Pendanaan penelitian sebagaimana dimaksud pada ayat (1) dibayarkan oleh **PIHAK PERTAMA** kepada **PIHAK KEDUA** secara bertahap:
  - a. **Rp. 170.810.000,- (Seratus Tujuh Puluh Juta Delapan Ratus Sepuluh Ribu Rupiah)** untuk dana penelitian tahun pertama. **Rp. 0 (Nol Rupiah)** untuk luaran tambahan pada tahun pertama;
  - b. **Rp. 141.185.000,- (Seratus Empat Puluh Satu Juta Seratus Delapan Puluh Lima Ribu Rupiah)** untuk dana penelitian tahun kedua. **Rp. 0 (Nol Rupiah)** untuk luaran tambahan pada tahun kedua;
  - c. **Rp. ,- ( )** untuk dana penelitian. **Rp. 0 (Nol Rupiah)** untuk luaran tambahan pada tahun ketiga.
- (3) Pendanaan penelitian sebagaimana dimaksud pada ayat (2) huruf a, diberikan dengan ketentuan apabila revisi proposal penelitian telah diunggah ke laman SIMLITABMAS.
- (4) Pendanaan penelitian sebagaimana dimaksud pada ayat (2) huruf b dan c, diberikan berdasarkan hasil penilaian atas capaian tahun sebelumnya yang dilakukan oleh Komite Penilaian Keluaran Penelitian dan/atau Reviewer Keluaran Penelitian.
- (5) Biaya luaran tambahan dibayarkan kepada **PIHAK KEDUA** pada bulan **Oktober** tiap tahun
- (6) Apabila luaran tambahan dinyatakan tidak valid oleh Deputy Bidang Penguatan Riset dan Pengembangan Kementerian Riset dan Teknologi/Badan Riset dan Inovasi Nasional sebagaimana dimaksud pasal 4 ayat (1), maka dana luaran tambahan yang sudah diterima harus disetorkan kembali ke kas negara.
- (7) Dana Penelitian sebagaimana dimaksud pada ayat (1) akan dibayarkan oleh **PIHAK PERTAMA** kepada **PIHAK KEDUA** ke rekening sebagai berikut:

Nama	:	MUKHAMAD NURHADI
Nomor Rekening	:	0171485829
Nama Bank	:	BNI



- (8) **PIHAK PERTAMA** tidak bertanggung jawab atas keterlambatan dan/atau tidak terbayarnya sejumlah dana sebagaimana dimaksud pada ayat (1) yang disebabkan karena kesalahan **PIHAK KEDUA** dalam menyampaikan data peneliti, nama bank, nomor rekening, dan persyaratan lainnya yang tidak sesuai dengan ketentuan.

## **PASAL 6 PENGANTIAN KEANGGOTAAN**

- (1) Perubahan terhadap susunan tim pelaksana dan substansi penelitian dapat dibenarkan apabila telah mendapat persetujuan dari Direktur Riset dan Pengabdian Masyarakat Deputy Bidang Penguatan Riset dan Pengembangan.
- (2) Apabila Ketua tim pelaksana penelitian tidak dapat menyelesaikan penelitian atau mengundurkan diri, maka **PIHAK KEDUA** wajib menunjuk pengganti Ketua Tim Pelaksana penelitian yang merupakan salah satu anggota tim setelah mendapat persetujuan dari Direktur Riset dan Pengabdian Masyarakat Deputy Bidang Penguatan Riset dan Pengembangan.
- (3) Dalam hal tidak adanya pengganti ketua tim pelaksana penelitian sesuai dengan syarat ketentuan yang ada, maka penelitian dibatalkan dan dana dikembalikan ke Kas Negara.

## **PASAL 7 PAJAK**

**PIHAK KEDUA** berkewajiban memungut dan menyetor pajak ke kantor pelayanan pajak setempat yang berkenaan dengan kewajiban pajak berupa:

1. pembelian barang dan jasa dikenai PPN sebesar 10% dan PPh 22 sebesar 1,5%;
2. pajak-pajak lain sesuai ketentuan

## **PASAL 8 KEKAYAAN INTELEKTUAL**

- (1) Hak Kekayaan Intelektual yang dihasilkan dari pelaksanaan penelitian diatur dan dikelola sesuai dengan peraturan dan perundang-undangan.
- (2) Setiap publikasi, makalah, dan/atau ekspos dalam bentuk apapun yang berkaitan dengan hasil penelitian ini wajib mencantumkan **Direktorat Riset dan Pengabdian Masyarakat Deputy Bidang Penguatan Riset dan Pengembangan Kementerian Riset dan Teknologi/Badan Riset dan Inovasi** sebagai pemberi dana.
- (3) Hasil penelitian berupa peralatan adalah milik negara dan dapat dihibahkan kepada institusi/lembaga melalui Berita Acara Serah Terima (BAST).

## **PASAL 9 KEADAAN MEMAKSA**

- (1) **PARA PIHAK** dibebaskan dari tanggung jawab atas keterlambatan atau kegagalan dalam memenuhi kewajiban yang dimaksud dalam **Kontrak Penelitian** disebabkan atau diakibatkan oleh peristiwa atau kejadian diluar kekuasaan **PARA PIHAK** yang dapat digolongkan sebagai keadaan memaksa (*force majeure*).
- (2) Peristiwa atau kejadian yang dapat digolongkan keadaan memaksa (*force majeure*) dalam **Kontrak Penelitian** ini adalah bencana alam, wabah penyakit, kebakaran, perang, blokade, peledakan, sabotase, revolusi, pemberontakan, huru-hara, serta



adanya tindakan pemerintah dalam bidang ekonomi dan moneter yang secara nyata berpengaruh terhadap pelaksanaan **Kontrak Penelitian** ini.

- (3) Apabila terjadi keadaan memaksa (*force majeure*) maka pihak yang mengalami wajib memberitahukan kepada pihak lainnya secara tertulis, selambat-lambatnya dalam waktu 7 (tujuh) hari kerja sejak terjadinya keadaan memaksa (*force majeure*), disertai dengan bukti-bukti yang sah dari pihak yang berwajib, dan **PARA PIHAK** dengan itikad baik akan segera membicarakan penyelesaiannya.

#### **PASAL 10 PENYELESAIAN PERSELISIHAN**

- (1) Apabila terjadi perselisihan antara **PIHAK PERTAMA** dan **PIHAK KEDUA** dalam pelaksanaan **Kontrak Penelitian** ini akan dilakukan penyelesaian secara musyawarah dan mufakat
- (2) Dalam hal tidak tercapai penyelesaian secara musyawarah dan mufakat sebagaimana dimaksud pada ayat (1) maka penyelesaian dilakukan melalui proses hukum yang berlaku dengan memilih domisili hukum di Pengadilan Negeri Jakarta Pusat.

#### **PASAL 11 AMANDEMEN KONTRAK**

Apabila terdapat hal lain yang belum diatur atau terjadi perubahan dalam **Kontrak Penelitian** ini, maka akan dilakukan **Amandemen Kontrak Penelitian**.

#### **PASAL 12 SANKSI**

- (1) Apabila sampai dengan batas waktu yang telah ditetapkan untuk melaksanakan Kontrak Penelitian telah berakhir, **PIHAK KEDUA** tidak melaksanakan kewajiban sebagaimana dimaksud dalam Pasal 4 ayat (2), maka **PIHAK KEDUA** dikenai sanksi administratif.
- (2) Sanksi administratif sebagaimana dimaksud pada ayat (1) dapat berupa penghentian pembayaran dan tidak dapat mengajukan proposal penelitian dalam kurun waktu dua tahun berturut-turut.

#### **PASAL 13 LAIN-LAIN**

Dalam hal **PIHAK KEDUA** berhenti dari jabatannya sebelum **Kontrak Penelitian** ini selesai, maka **PIHAK KEDUA** wajib melakukan serah terima tanggung jawabnya kepada pejabat baru yang menggantikannya.

#### **PASAL 14 PENUTUP**

Surat Perjanjian Kontrak Penelitian ini dibuat rangkap 3 (tiga) bermaterai cukup sesuai dengan ketentuan yang berlaku, dan biaya materai dibebankan kepada **PIHAK KEDUA**.



**PIHAK PERTAMA**



**ANTON RAHMADI**  
**NIDN. 0001048001**

**PIHAK KEDUA**

**MUKHAMAD NURHADI**  
**NIDN: 0015046903**





**KONTRAK  
PELAKSANAAN PROGRAM PENELITIAN LANJUTAN  
TAHUN ANGGARAN 2022**

**NOMOR: 297/UN17.L1/HK/2022**

Pada hari ini **Rabu** tanggal **Enam Belas** bulan **Maret** tahun **dua ribu dua puluh dua**, kami yang bertandatangan dibawah ini :

- 1. Anton Rahmadi** : Ketua Lembaga penelitian dan pengabdian kepada masyarakat Universitas Mulawarman, dalam hal ini bertindak untuk dan atas nama Universitas Mulawarman, yang berkedudukan di Jalan Kerayan no. 1 Kampus Gn. Kelua Samarinda, untuk selanjutnya disebut **PIHAK KESATU**;
- 2. Mukhamad Nurhadi** : Dosen Fakultas Keguruan dan Ilmu Pendidikan Universitas Mulawarman, dalam hal ini bertindak sebagai pengusul dan ketua Pelaksanaan Penelitian Tahun Anggaran 2022 untuk selanjutnya disebut **PIHAK KEDUA**.

**PIHAK KESATU** dan **PIHAK KEDUA**, secara bersama-sama selanjutnya disebut **PARA PIHAK**, yang sepakat mengikatkan diri dalam kontrak Pelaksanaan Program Penelitian Lanjutan Tahun Anggaran 2022, dengan ketentuan dan syarat sebagai berikut:

**PASAL 1  
RUANG LINGKUP**

Ruang lingkup kontrak penelitian ini meliputi pelaksanaan kegiatan Penelitian Terapan Unggulan Perguruan Tinggi dengan judul "**Modifikasi dan Karakterisasi Katalis Titania yang didukung Karbon Mesopori dari Tulang Ikan untuk Oksidasi Stirena dengan Hidrogen Peroksida Sebagai Oksidan**" yang dibebankan pada DIPA Direktorat Riset, Teknologi, dan Pengabdian Kepada Masyarakat, Direktorat Jenderal Pendidikan Tinggi, Riset dan Teknologi Kementerian Pendidikan, Kebudayaan Riset dan Teknologi Tahun Anggaran 2022.

**PASAL 2  
NILAI KONTRAK**

- 1) **PIHAK KESATU** memberikan pendanaan penelitian sebesar Rp. **112.948.000,- (Seratus dua belas juta Sembilan ratus empat puluh delapan ribu)** yang dibebankan pada DIPA Direktorat Riset, Teknologi, dan Pengabdian Kepada Masyarakat, Direktorat Jenderal Pendidikan Tinggi, Riset



dan Teknologi Kementerian Pendidikan, Kebudayaan Riset dan Teknologi Tahun Anggaran 2022.

- 2) Pendanaan pelaksanaan program penelitian dengan nilai kontrak sebagaimana dimaksud pada ayat (1) dibayarkan oleh **PIHAK KESATU** kepada **PIHAK KEDUA** ke rekening sebagai berikut :

Nama : MUKHAMAD NURHADI  
Nomor Rekening : 0171485829  
Nama Bank : BNI

- 3) **PIHAK KESATU** tidak bertanggungjawab atas keterlambatan dan/atau tidak terbayarnya sejumlah dana yang dimaksud pada ayat (1) yang disebabkan oleh kesalahan **PIHAK KEDUA** dalam menyampaikan data berupa nama bank, nomor rekening, dan persyaratan lainnya yang tidak sesuai dengan ketentuan.

### PASAL 3 NILAI DAN TAHAPAN PEMBAYARAN

- 1) Dana pelaksanaan penelitian sebagaimana nilai kontrak yang dimaksud dalam pasal 2 ayat (1) dibayarkan **PIHAK KESATU** kepada **PIHAK KEDUA** secara bertahap melalui mekanisme transfer, dengan ketentuan sebagai berikut :
  - a. Pembayaran tahap pertama sebesar Rp. **79063600,-** (*tujuh puluh sembilan juta enam puluh tiga ribu enam ratus*)
  - b. Pembayaran tahap pertama sebagaimana dimaksud pada huruf a, akan dibayarkan dengan ketentuan apabila revisi proposal penelitian dan surat pernyataan kesanggupan pelaksanaan penelitian telah diunggah ke laman yang ditentukan oleh **PIHAK KESATU**.
  - c. Pembayaran tahap kedua sebesar Rp. **33884400,-** (*tiga puluh tiga juta delapan ratus delapan puluh empat ribu empat ratus*) dibayarkan setelah peneliti mengunggah Surat Pernyataan Tanggung Jawab Belanja (SPTB) ke laman yang ditentukan oleh **PIHAK KESATU** paling lambat tanggal **16 Agustus 2022**
  - d. Apabila pembayaran tahap pertama sebagaimana dimaksud pada huruf a cair setelah tanggal 9 Agustus 2022, **PIHAK KEDUA** mengunggah Surat Pernyataan Tanggung Jawab Belanja (SPTB) ke laman yang ditentukan oleh **PIHAK KESATU** paling lambat 2 (dua) minggu setelah dana cair.
- 2) Keberlanjutan pendanaan penelitian untuk tahun selanjutnya diberikan berdasarkan hasil penilaian atas capaian penelitian tahun sebelumnya yang dilakukan oleh Komite Penilaian Keluaran Penelitian dan/atau Reviewer Keluaran Penelitian
- 3) **PIHAK KEDUA** harus menyampaikan surat pernyataan telah menyelesaikan seluruh pekerjaan yang dibuktikan dengan pengunggahan pada laman yang ditentukan oleh **PIHAK KESATU** paling lambat tanggal **20 November 2022**, dengan melampirkan dokumen sebagai berikut:
  - a. Surat Pernyataan Tanggung Jawab Belanja (SPTB); dan
  - b. Laporan kemajuan pelaksanaan pekerjaan.
- 4) Khusus untuk dana pembayaran 30% yang baru cair setelah tanggal 13 November 2022, **PIHAK KEDUA** mengunggah dokumen sebagaimana dimaksud pada ayat (3) paling lambat 2 (dua) minggu setelah dana dicairkan.

PASAL 4  
JANGKA WAKTU PENYELESAIAN

Jangka waktu penyelesaian penelitian dimulai sejak tanggal 10 Mei hingga 20 November 2022

PASAL 5  
HAK DAN KEWAJIBAN

- 1) **PIHAK KESATU** mempunyai kewajiban :
  - a. Memberikan pendanaan kepada **PIHAK KEDUA**;
  - b. Melakukan pemantauan dan evaluasi;
  - c. Mengkoordinir dan bertanggungjawab atas terlaksananya Kontrak Penelitian yang dilakukan oleh **PIHAK KEDUA**;
  - d. Memantau pengunggah ke laman yang akan diinformasikan oleh **PIHAK KESATU** atas dokumen sebagai berikut:
    1. Revisi proposal penelitian;
    2. Surat pernyataan kesanggupan pelaksanaan penelitian;
    3. Catatan harian pelaksanaan penelitian;
    4. Laporan kemajuan pelaksanaan penelitian;
    5. Surat Pernyataan Tanggungjawab Belanja (SPTB) atas dana penelitian yang telah ditetapkan;
    6. Laporan akhir penelitian (dilaporkan pada tahun terakhir pelaksanaan penelitian); dan
    7. Luaran penelitian
  - e. Melakukan penilaian kemajuan pelaksanaan program penelitian setelah ketua pelaksana mengunggah laporan kemajuan pelaksanaan kegiatan ke laman yang akan diinformasikan oleh **PIHAK KESATU**, dengan berpedoman kepada prinsip-prinsip dan/atau kaidah program penelitian.
- 2) **PIHAK KEDUA** mempunyai kewajiban:
  - a. Mengunggah dokumen ke laman yang akan diinformasikan oleh **PIHAK KESATU**. Dokumen sebagai berikut:
    1. Revisi proposal penelitian;
    2. Surat pernyataan kesanggupan pelaksanaan penelitian;
    3. Catatan harian pelaksanaan penelitian;
    4. Laporan kemajuan pelaksanaan penelitian;
    5. Surat Pernyataan Tanggungjawab Belanja (SPTB) atas dana penelitian yang telah ditetapkan;
    6. Laporan akhir penelitian (dilaporkan pada tahun terakhir pelaksanaan penelitian); dan
    7. Luaran penelitian
  - b. Menyerahkan kepada **PIHAK KESATU** Profil Penelitian, abstrak dan poster sesuai format yang telah ditentukan dalam bentuk softcopy
  - c. Bertanggungjawab sepenuhnya dalam penggunaan dana penelitian dengan membuat laporan penggunaan anggaran sesuai dengan dana yang telah ditetapkan sebanyak 2 rangkap, 1 (satu) rangkap diserahkan kepada **PIHAK KESATU**, 1 (satu) rangkap disimpan oleh masing-masing peneliti
  - d. Menyerahkan rekapitulasi anggaran sebanyak 2 (dua) rangkap disertai dengan fotocopy bukti setor pajak dan peralatan (aset) yang dihasilkan dari kegiatan penelitian kepada **PIHAK KESATU**
  - e. menyerahkan hasil penelitian kepada **PIHAK KESATU** melalui Berita Acara Serah Terima (BAST)



- 3) **PIHAK KESATU** mempunyai hak menerima dokumen dalam bentuk softcopy hasil unggahan di laman yang akan diinformasikan oleh **PIHAK KESATU**. Dokumen sebagai berikut:
  - a. Revisi proposal penelitian;
  - b. Surat pernyataan kesanggupan pelaksanaan penelitian;
  - c. Catatan harian pelaksanaan penelitian;
  - d. Laporan kemajuan pelaksanaan penelitian;
  - e. Surat Pernyataan Tanggungjawab Belanja (SPTB) atas dana penelitian yang telah ditetapkan;
  - f. Laporan akhir penelitian (dilaporkan pada tahun terakhir pelaksanaan penelitian); dan
  - g. Luaran penelitian
  - h. Profil penelitian, abstrak dan poster sesuai format yang ditentukan.
- 4) **PIHAK KEDUA** mempunyai hak memperoleh dana penelitian sesuai nilai yang telah ditetapkan dari **PIHAK KESATU**.

#### PASAL 6 PENGANTIAN KEANGGOTAAN

- 1) Perubahan terhadap susunan tim pelaksana penelitian dapat dibenarkan apabila telah mendapat persetujuan dari Direktorat Riset, Teknologi, dan Pengabdian kepada Masyarakat, Direktorat Jenderal Pendidikan Tinggi, Riset, dan Teknologi.
- 2) Apabila ketua tim pelaksana penelitian tidak dapat menyelesaikan penelitian atau mengundurkan diri, maka **PIHAK KEDUA** wajib menunjuk pengganti ketua tim pelaksana penelitian yang merupakan salah satu anggota tim setelah mendapat persetujuan dari Direktorat Riset, Teknologi, dan Pengabdian kepada Masyarakat, Direktorat Jenderal Pendidikan Tinggi, Riset, dan Teknologi.
- 3) Dalam hal tidak terdapat pengganti ketua tim pelaksana penelitian sesuai dengan syarat dan ketentuan dalam panduan penelitian, maka penelitian dibatalkan dan dana dikembalikan ke Kas Negara.

#### PASAL 7 PAJAK

Ketentuan pengenaan pajak pertambahan nilai dan/atau pajak penghasilan dalam rangka pelaksanaan kegiatan penelitian ini wajib dilaksanakan oleh **PIHAK KEDUA** sesuai dengan ketentuan peraturan perundang-undangan dibidang perpajakan.

#### PASAL 8 KEKAYAAN INTELEKTUAL

- 1) Hak Kekayaan Intelektual yang dihasilkan dari pelaksanaan penelitian diatur dan dikelola sesuai dengan ketentuan peraturan dan perundang-undangan.
- 2) Setiap publikasi, makalah, dan/atau ekspos dalam bentuk apapun yang berkaitan dengan hasil penelitian wajib mencantumkan paling sedikit nama **Kementerian Pendidikan, Kebudayaan, Riset dan Teknologi**.

PASAL 9  
KEADAAN KAHAR

- 1) Apabila terjadi keadaan kahar (*force majeure*) suatu keadaan yang terjadi di luar kehendak **PARA PIHAK** dalam kontrak, dan tidak dapat diperkirakan sebelumnya, sehingga kewajiban yang ditentukan dalam kontrak menjadi tidak dapat dipenuhi, maka **PARA PIHAK** sepakat tidak saling menuntut pelaksanaan pemenuhan ketentuan dalam kontrak penelitian ini.
- 2) Peristiwa atau kejadian yang dapat digolongkan keadaan kahar (*force majeure*) sebagaimana dimaksud pada ayat (1) meliputi bencana alam, wabah penyakit, kebakaran, perang, blockade, peledakan, sabotase, revolusi, pemberontakan, huru-hara, serta adanya tindakan pemerintah dalam bidang ekonomi dan moneter yang secara nyata berpengaruh terhadap pelaksanaan kontrak penelitian ini.
- 3) Apabila terjadi keadaan kahar (*force majeure*) sebagaimana dimaksud pada ayat (2), maka pihak yang mengalami wajib memberitahukan kepada pihak lainnya secara tertulis, selambat-lambatnya dalam waktu 7 (tujuh) hari kerja sejak terjadinya keadaan kahar (*force majeure*), disertai dengan bukti-bukti yang sah dari pihak-pihak yang berwajib, dan **PARA PIHAK** dengan itikad baik akan segera membicarakan penyelesaiannya.

PASAL 10  
PENYELESAIAN PERSELISIHAN

- 1) Dalam hal terjadi perselisihan atau perbedaan penafsiran terkait kontrak penelitian ini, **PARA PIHAK** sepakat untuk menyelesaikannya secara musyawarah dan mufakat.
- 2) Dalam hal musyawarah dan mufakat sebagaimana dimaksud pada ayat (2) tidak tercapai, **PARA PIHAK** sepakat untuk menyelesaikannya melalui Pengadilan Negeri Jakarta Pusat.

PASAL 11  
AMANDEMEN KONTRAK

Apabila terdapat hal lain yang belum diatur atau terjadi perubahan dalam Kontrak Penelitian ini, maka akan dilakukan amandemen Kontrak Penelitian.

PASAL 12  
SANKSI

- 1) Apabila sampai dengan batas waktu yang telah ditetapkan untuk melaksanakan Kontrak Penelitian telah berakhir, **PIHAK KEDUA** tidak melaksanakan kewajiban sebagaimana dimaksud dalam Pasal 6 ayat (2), maka **PIHAK KEDUA** dikenai sanksi administratif.
- 2) Apabila kemudian hari terbukti bahwa judul-judul proposal yang diajukan pada program penelitian sebagaimana dimaksud dalam pasal 1 ditemukan adanya duplikasi dan/atau ditemukan adanya ketidakjujuran/itikad buruk yang tidak sesuai dengan kaidah ilmiah, maka kegiatan penelitian tersebut dinyatakan batal dan **PIHAK KEDUA** dikenai sanksi administratif.



- 3) Sanksi administratif sebagaimana dimaksud pada ayat (1) dan (2) dapat berupa penghentian pembayaran dan/atau Ketua Tim Pelaksana Penelitian tidak dapat mengajukan proposal penelitian dalam kurun waktu 2 (dua) tahun berturut-turut.

PASAL 13  
PENUTUP

Kontrak Penelitian ini dibuat dan ditandatangani oleh **PARA PIHAK** dalam rangkap 3 (tiga) asli bermaterai yang biayanya dibebankan kepada **PIHAK KEDUA**, untuk tiap-tiap PIHAK dan memiliki kekuatan hukum yang sama.

PIHAK KESATU,



Anton Rahmadi  
NIP. 198004012005011001

PIHAK KEDUA,

MUKHAMAD NURHADI  
NIP. 196904151994121002

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**

<b>Judul Penelitian</b>	: MODIFIKASI DAN KARAKTERISASI KATALIS TITANIA YANG DIDUKUNG KARBON MESOPORI DARI TULANG IKAN UNTUK OKSIDASI STIRENA DENGAN HIDROGEN PEROKSIDA SEBAGAI OKSIDAN
<b>Kode&gt;Nama Rumpun Ilmu</b>	: 774 / Pendidikan Kimia
<b>Ketua Peneliti</b> 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 : <a href="mailto:nurhadi1969@yahoo.co.id">nurhadi1969@yahoo.co.id</a>
<b>Anggota Peneliti (1)</b> a. Nama Lengkap b. NIDN c. Perguruan tinggi	: Dr. Teguh Wirawan, M.Si : 0020026903 : Universitas Mulawarman
<b>Anggota Peneliti (2)</b> a. Nama Lengkap b. NIDN c. Perguruan tinggi	: Ratna Kusumawardani, S.Si, M.Pd : 0022028306 : Universitas Mulawarman
<b>Lama Penelitian</b> <b>Penelitian tahun ke</b> <b>Biaya Tahun Berjalan ke 1</b>	: 2 Tahun : 1 : Rp. 170.810.000,-

Samarinda, November 2021

Mengetahui,  
Dekan,Prof. 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

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



## 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  $\text{TiO}_2/\text{CFB}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CFB}$  dan  $\text{CuO}/\text{CFB}$ . 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 ( $\text{TiO}_2$ ) 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 ( $\text{TiO}_2$ )



- Membuat katalis titania ( $\text{TiO}_2$ ) yang didukung karbon mesopori tulang ikan melalui proses impregnasi.
- Mengkarakterisasi katalis menggunakan FTIR, XRD, SEM-EDX, dan Adsorpsi-desorpsi gas nitrogen.
- Memanfaatkan katalis titania ( $\text{TiO}_2$ ) 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 ( $\text{TiO}_2$ ) dalam reaksi oksidasi stirena dengan hidrogen peroksida sebagai oksidan. Pemakaian karbon mesopori dari tulang ikan sebagai pendukung katalis titania ( $\text{TiO}_2$ ) 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

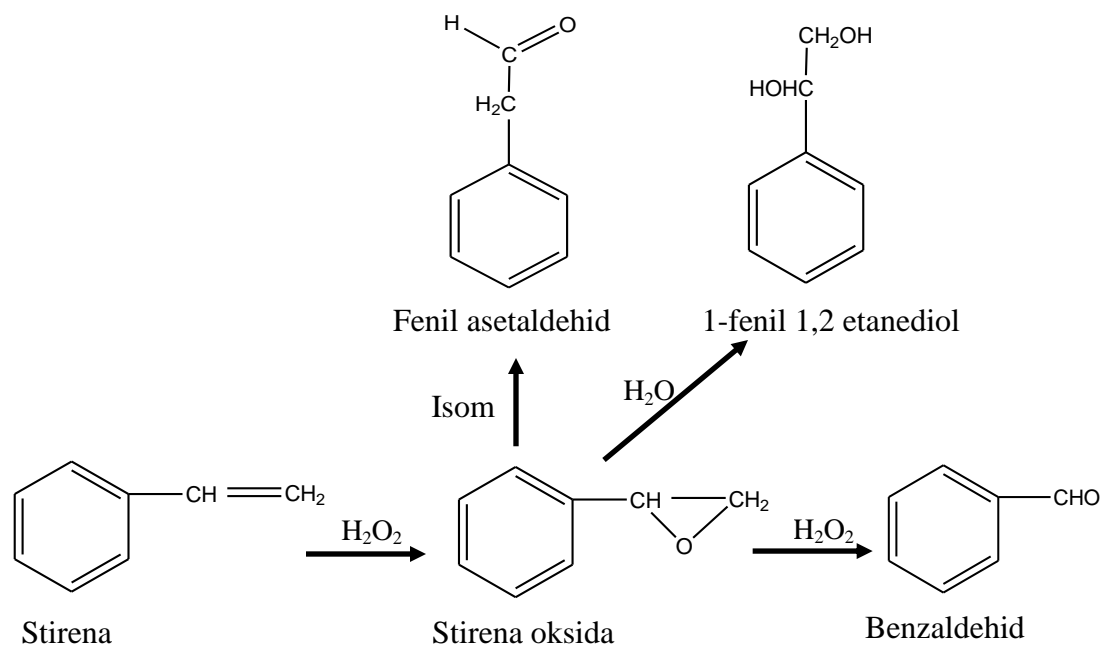


reaksi kimia tanpa menggunakan katalis. Katalis adalah merupakan bahan yang menukarkan bahan yang direaksikan menjadi hasil reaksi atau produk, melalui rute reaksi dengan energi peaktifan serendah mungkin. Hanya sejumlah kecil katalis diperlukan dalam reaksi kimia tetapi dapat memberi hasil reaksi yang 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  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KMnO}_4$ , 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.

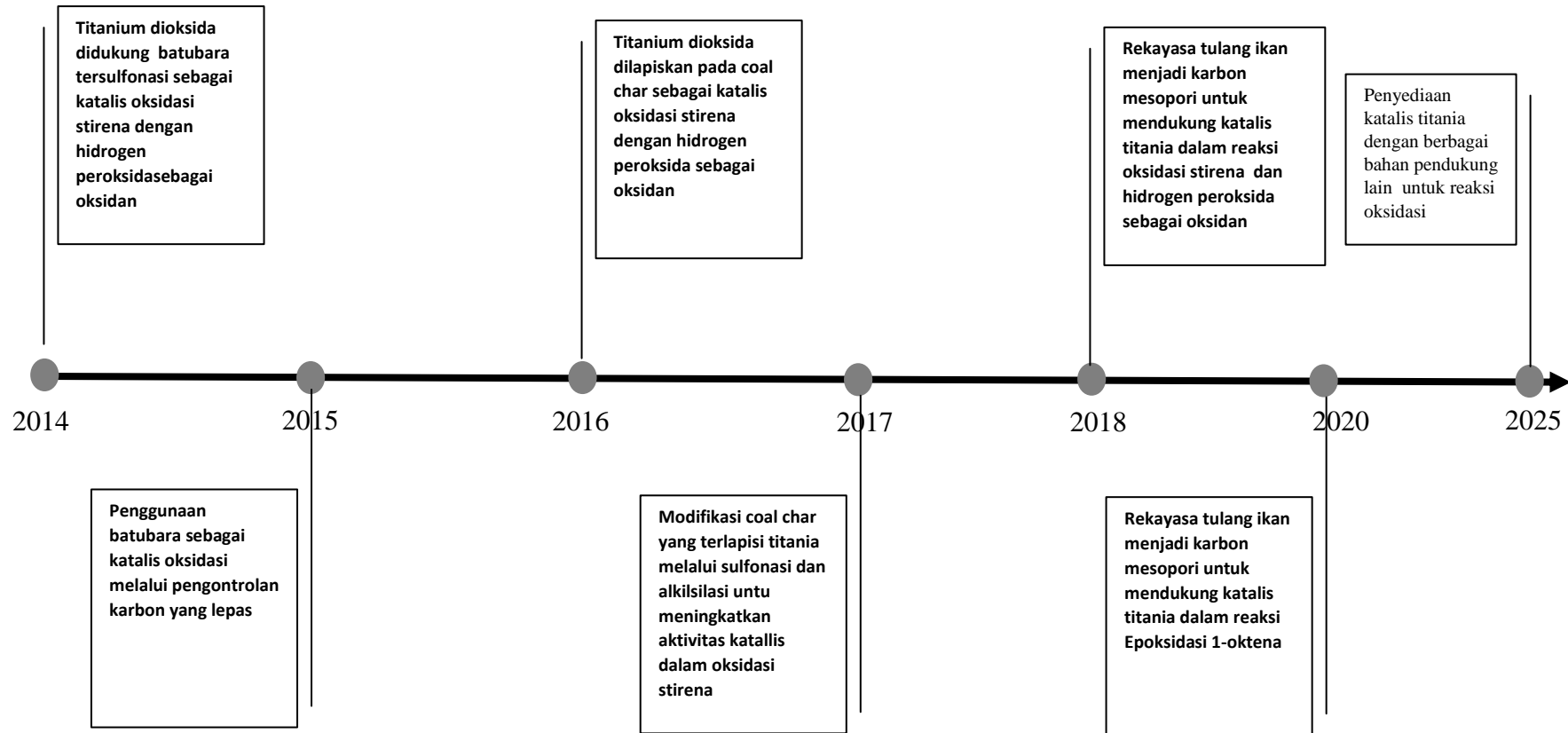


**Gambar 2.1** Mekanisme reaksi oksidasi stirena dengan  $H_2O_2$ , menggunakan asetonitril [5].

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<sub>TM</sub> 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  $2\text{ cm}^{-1}$ , 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  $2\theta$ , dari  $2^\circ$  sampai  $60^\circ$  pada kenaikan secara berangsur-angsur  $0.05^\circ$  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<sup>-1</sup>. 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<sub>TM</sub> 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 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> akueus (30%, Merck) sebagai pengoksida. Stirena (5 mmol, Aldrich), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 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<sub>TM</sub> 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  $2\text{ cm}^{-1}$ , pengimbasan 10 s, pada 20 °C.

Kristalinitas daripada sampel katalis dianalisis menggunakan Bruker AXS Advance D8 sinar-X difraktometer (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  $2\theta$ , dari  $2^\circ$  sampai  $60^\circ$  pada kenaikan secara berangsur-angsur  $0.05^\circ$  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<sup>-1</sup>. Dua parameter, yaitu konversi stirena (%) dan selektifitas produk (%) dihitung dengan merujuk pada penelitian sebelumnya [25-26].

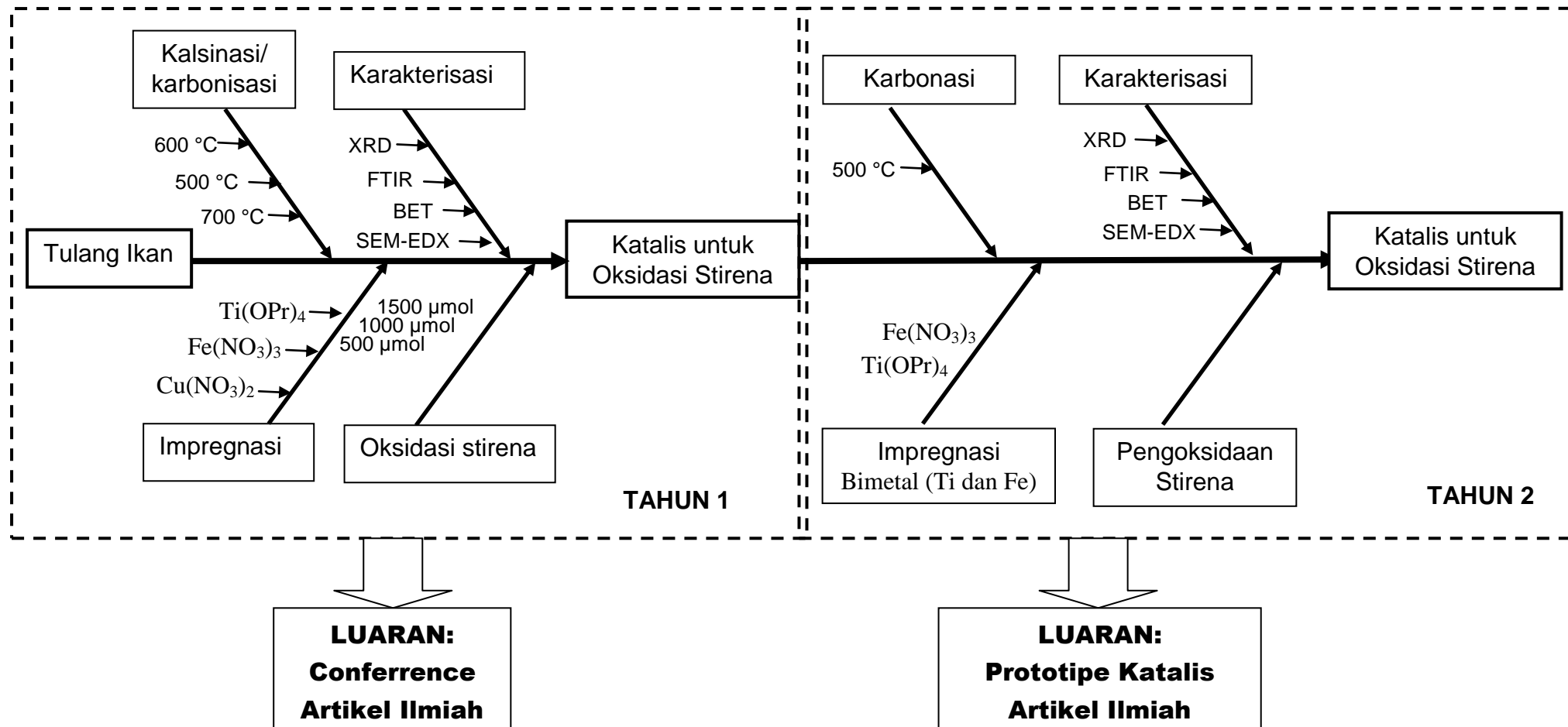
$$\text{Konversi stirena (\%)} = \frac{(\text{mol awal} - \text{mol akhir})}{(\text{mol awal})} \times 100\%$$

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

### 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 $\text{TiO}_2$ – 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  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Berbagai upaya telah dilakukan, antara lain bahan mesopori penyangga logam [2-6], bahan karbon penyangga logam [7, 8] dan oksida logam komponen tunggal seperti  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [9] dan  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [10]. Namun, katalis tersebut pada umumnya melibatkan metode preparasi yang rumit, biaya produksi yang tinggi, dan tidak ramah lingkungan.

Titanium dioksida ( $\text{TiO}_2$ ) 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  $\text{TiO}_2$  [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].

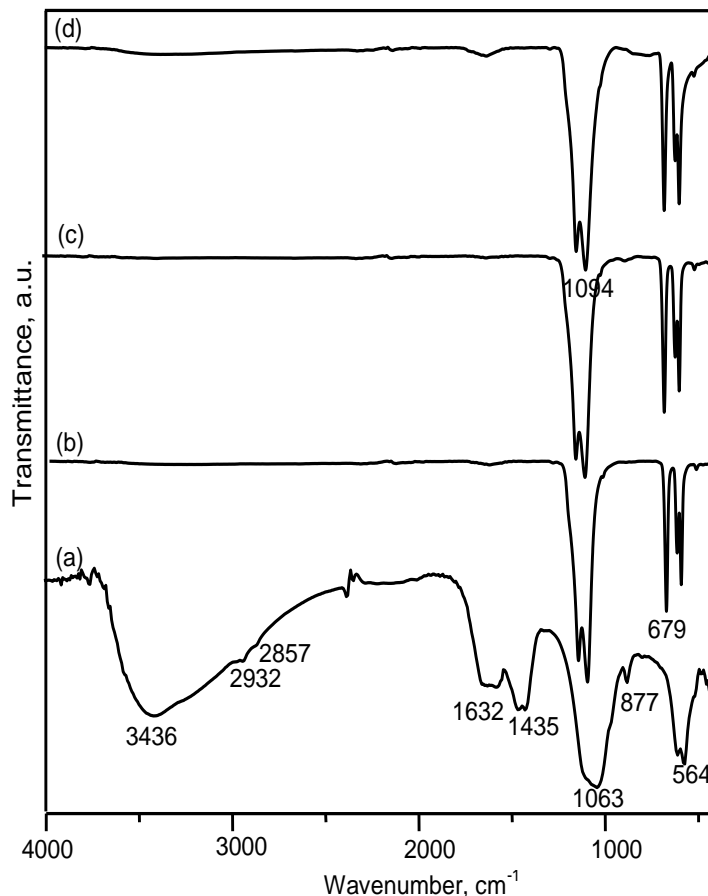
Di sini, kami telah mengembangkan katalis oksidasi heterogen, kombinasi titania sebagai situs katalitik aktif dan tulang ikan yang diturunkan dari mesopori karbon sebagai pendukung katalis. Sistem katalis ini, titania didukung tulang ikan yang diturunkan dari mesopori karbon, memiliki keunggulan seperti 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 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) dan tembaga. Oksidasi stirena dengan  $\text{H}_2\text{O}_2$  berair sebagai oksidan digunakan sebagai model reaksi.

## 4.2. Hasil dan Pembahasan

### 4. 2.1 Sifat-sifat fisik

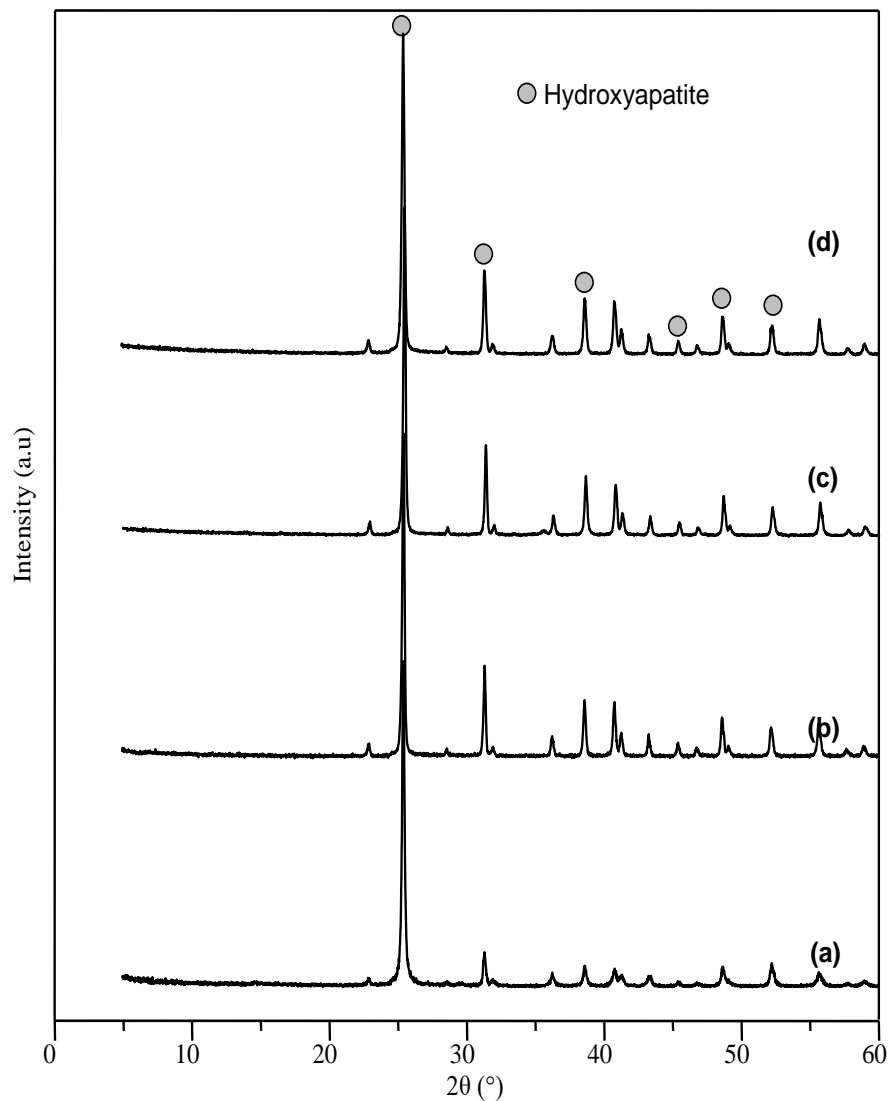
Gambar 1 menunjukkan spektrum FTIR dari (a) CFB, (b)  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CFB}$ , (c)  $\text{CuO}/\text{CFB}$  dan (d)  $\text{TiO}_2/\text{CFB}$ . Spektrum IR CFB menunjukkan puncak adsorpsi pada  $3436\text{ cm}^{-1}$ , dan  $1632\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan peregangan O-H. Vibrasi ulur C-O, yang berkorelasi dengan substitusi ion karbonat ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) dalam kisi kristal, diselidiki oleh pita serapan pada  $1435\text{ cm}^{-1}$  dan  $877\text{ cm}^{-1}$ . Pita serapan pada  $1063\text{ cm}^{-1}$  dan  $564\text{ cm}^{-1}$  ditetapkan pada vibrasi ulur P-O dalam gugus ion fosfat ( $\text{PO}_4^{3-}$ ). Munculnya gugus ion karbonat ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) dan ion fosfat ( $\text{PO}_4^{3-}$ ). merupakan bukti adanya hidroksiapatit. Pada katalis  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CFB}$ ,  $\text{CuO}/\text{CFB}$ , dan  $\text{TiO}_2/\text{CFB}$ , hidroksiapatit ditetapkan oleh pita serapan  $1094\text{ cm}^{-1}$  dan  $591\text{ cm}^{-1}$ , yang mengindikasikan adanya vibrasi ulur P-O pada gugus ion fosfat ( $\text{PO}_4^{3-}$ ). Peregangan O-H diselidiki oleh pita serapan pada  $672\text{ cm}^{-1}$ . Setelah impregnasi logam (Fe, Cu, Ti) dan dilanjutkan dengan proses kalsinasi, pita serapan pada  $3436\text{ cm}^{-1}$  yang terindikasi sebagai O-H regangan menurun drastis.





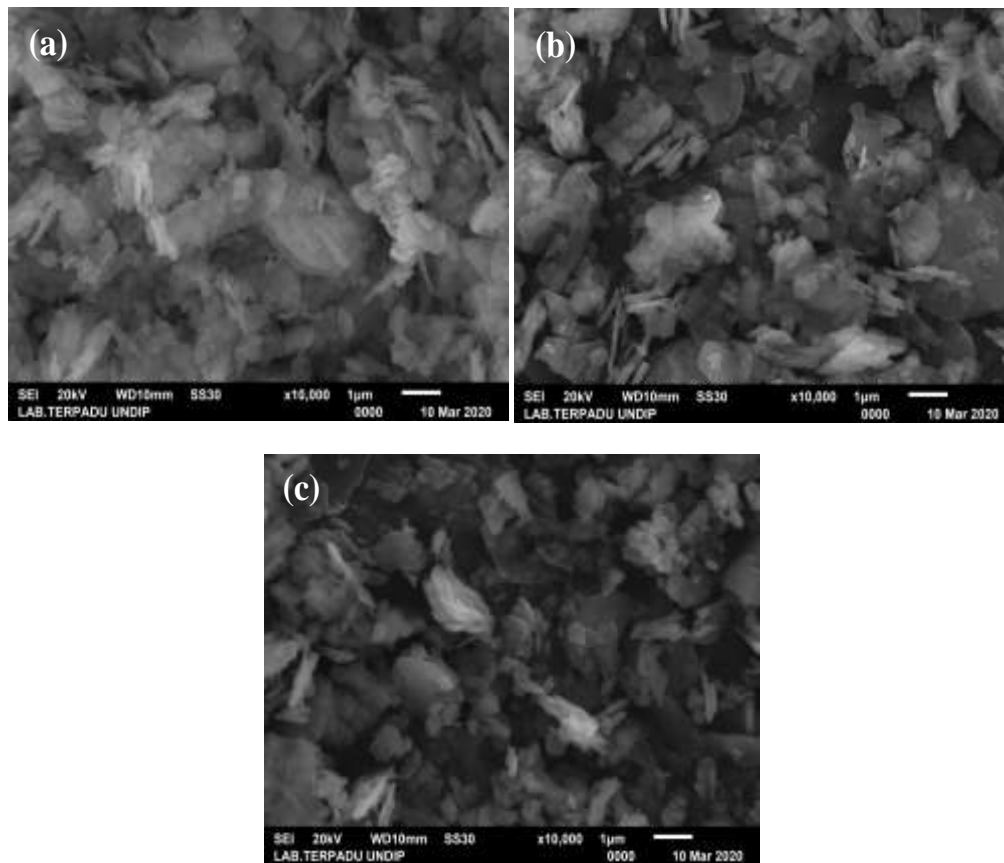
**Gambar. 1.** FTIR spectra dari (a) CFB, (b) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CFB, (c) CuO/CFB and (d) TiO<sub>2</sub>/CFB

Pola XRD pada Gambar 2 menggambarkan kristalinitas katalis CFB, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CFB, CuO/CFB, dan TiO<sub>2</sub>/CFB. CFB menunjukkan kristalinitas rendah, tetapi sebaliknya kristalinitas tinggi ditunjukkan oleh katalis Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CFB, CuO/CFB dan TiO<sub>2</sub>/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 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO dan TiO<sub>2</sub> 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)  $\text{CuO}/\text{CFB}$  and (d)  $\text{TiO}_2/\text{CFB}$

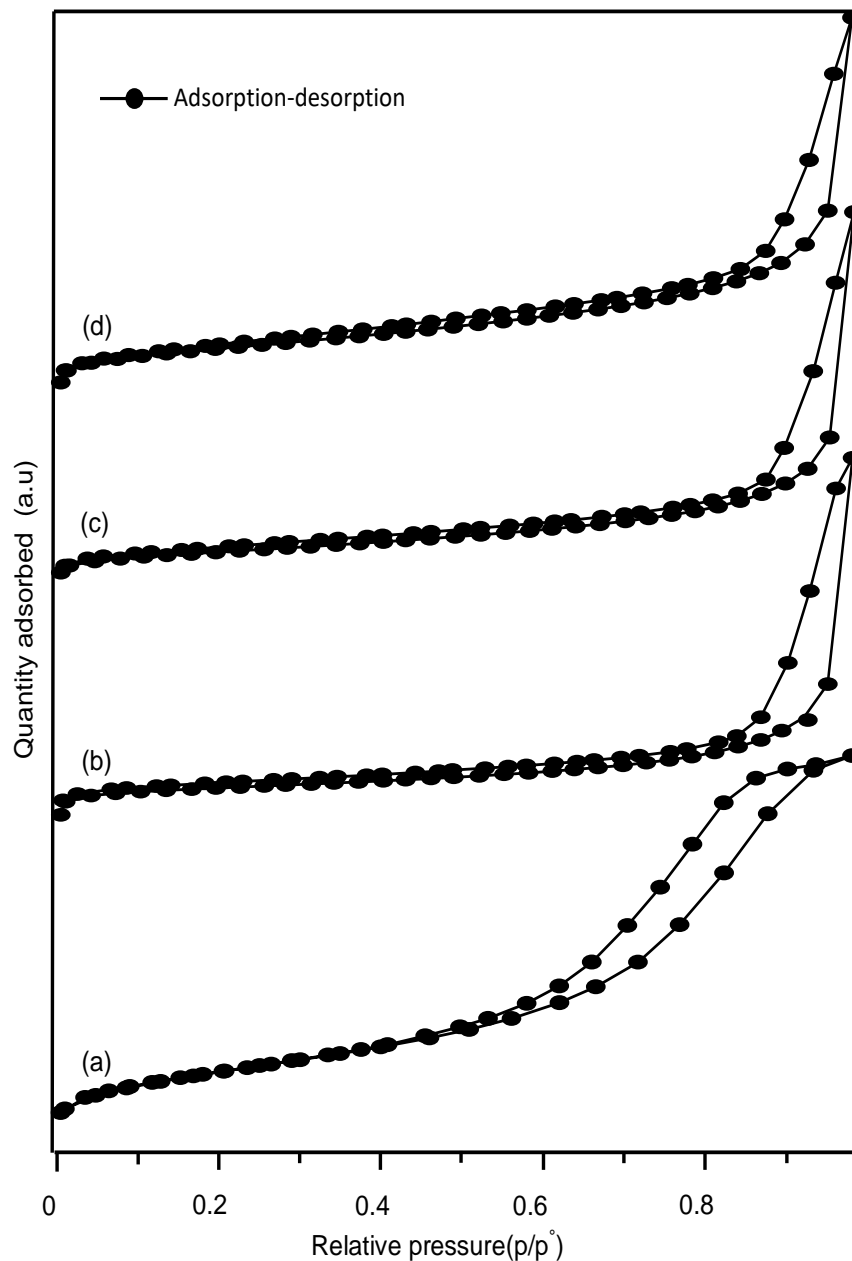
Gambar SEM katalis  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CFB}$ ,  $\text{CuO}/\text{CFB}$ , dan  $\text{TiO}_2/\text{CFB}$  ditunjukkan pada Gambar 3. Semua katalis memiliki morfologi permukaan yang kasar. Hasil EDX (Tabel 1) menggambarkan bahwa semua katalis didominasi oleh banyak unsur seperti C, O, S, dan 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)  $\text{CuO}/\text{CFB}$  and (c)  $\text{TiO}_2/\text{CFB}$

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

Element	Wt%		
	$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CFB}$	$\text{CuO}/\text{CFB}$	$\text{TiO}_2/\text{CFB}$
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)  $\text{CuO}/\text{CFB}$  and (d)  $\text{TiO}_2/\text{CFB}$

Gambar 4 menunjukkan isoterm adsorpsi-desorpsi nitrogen dari CFB,  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CFB}$ ,  $\text{CuO}/\text{CFB}$  dan  $\text{TiO}_2/\text{CFB}$ . 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,  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CFB}$ ,  $\text{CuO}/\text{CFB}$ , dan  $\text{TiO}_2/\text{CFB}$  diperoleh dari analisis adsorpsi-desorpsi nitrogen. Data selengkapnya disajikan pada Tabel 2. Distribusi ukuran pori CFB,  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CFB}$ ,  $\text{CuO}/\text{CFB}$ , dan



TiO<sub>2</sub>/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 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, 0,350 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup> untuk CFB; 7,610 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, 0,039 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup> untuk Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CFB; 7,337 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, 0,038 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup> untuk CuO/CFB dan 13,790 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, 0,053 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup> untuk TiO<sub>2</sub>/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, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CFB, CuO/CFB and TiO<sub>2</sub>/CFB catalysts

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

#### 4. 2.2. Aktivitas Katalitik

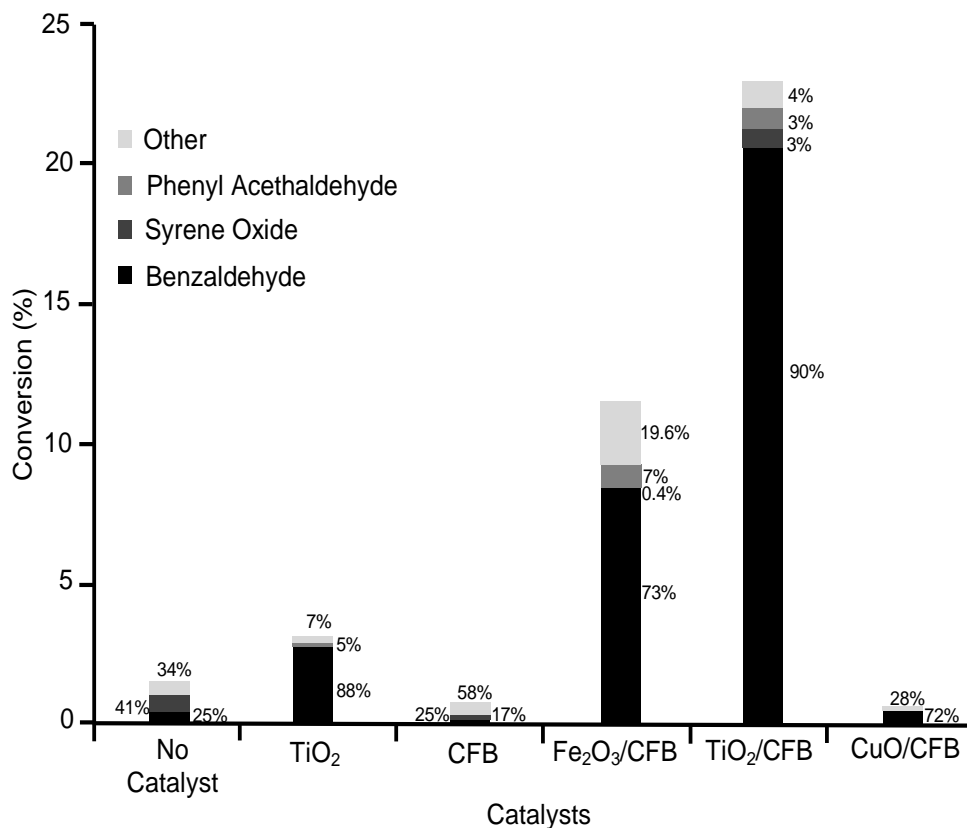
Histogram hasil oksidasi styrene dengan katalis H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sebagai oksidan yang dikatalisis oleh katalis TiO<sub>2</sub>, CFB, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CFB, CuO/CFB, dan TiO<sub>2</sub>/CFB ditunjukkan pada Gambar 5. Konversi styrene pada blanko (tanpa katalis), TiO<sub>2</sub>, CFB, katalis Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CFB, CuO/CFB dan TiO<sub>2</sub>/CFB adalah 1,43; 3.16; 0,41; 11.59; 0,49 dan 22,99%, masing-masing. Jika dibandingkan dengan katalis TiO<sub>2</sub> dan CFB, kinerja katalitik katalis Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CFB (TON = 23,18) dan TiO<sub>2</sub>/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 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> berair sebagai oksidan. Sebaliknya, kinerja katalitik CuO/CFB lebih rendah dari TiO<sub>2</sub> dan hampir sama dengan dukungan katalis CFB. Hal ini membuktikan bahwa oksida tembaga tidak aktif dalam oksidasi stirena dengan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sebagai oksidator. Hal ini mungkin karena H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> telah teradsorpsi ke permukaan katalitik CuO/CFB tetapi lambat dalam dekomposisi H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> membentuk •OH radikal[18-20] Hal ini menunjukkan bahwa, berdasarkan konversi produk, katalis TiO<sub>2</sub>/CFB adalah yang terbaik dibandingkan kepada yang lain. Seseorang menganggap bahwa Ti<sup>4+</sup> dalam katalis TiO<sub>2</sub>/CFB memiliki jumlah

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

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

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

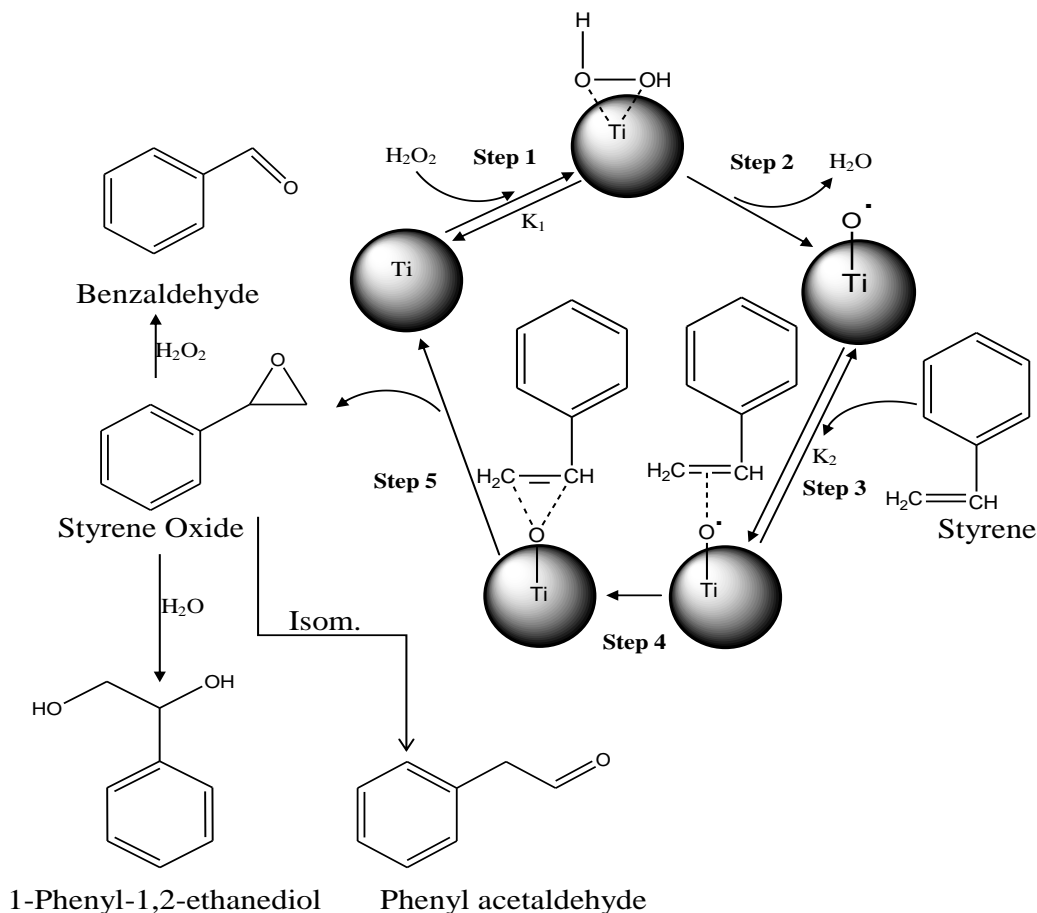


**Gambar 5.** Perbandingan aktivitas katalis dari tanpa katalis, TiO<sub>2</sub>, CFB, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CFB, TiO<sub>2</sub>/CFB dan CuO/CFB.

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

Percobaan kinetika seri oksidasi stirena oleh H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dilakukan pada suhu kamar dengan pelarut asetonitril. Skema mekanisme reaksi stirena dengan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, untuk menghasilkan benzaldehida sebagai produk utama, diilustrasikan pada Gambar. 6. Reaksi konversi katalitik ini melibatkan lima langkah: (1) Pada tahap pra-kesetimbangan, TiO<sub>2</sub>/CFB bereaksi dengan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub>/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]:

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

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

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

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



konstraksi katalis dari katalis  $\text{TiO}_2/\text{CFB}$  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  $\text{H}_2\text{O}_2$  sebagai oksidan pada  $\text{TiO}_2/\text{CFB}$  disajikan pada Tabel 3. Berdasarkan hasil percobaan, oksidasi stirena pada katalis  $\text{TiO}_2/\text{CFB}$  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 TiO<sub>2</sub>/CFB catalysts

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

(**condition:** 5mmol styrene = 0.5806 mL; 5mmol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 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 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> berair dalam penelitian ini. Ditemukan bahwa kombinasi titania (TiO<sub>2</sub>) dan tulang ikan yang diturunkan karbon memberikan aktivitas katalitik tertinggi dibandingkan dengan Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CFB dan CuO/CFB. Konversi dan selektivitas stirena dan benzaldehida terhadap TiO<sub>2</sub> adalah 3,16% dan 88,3%; CFB adalah 0,41% dan 17,4%; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CFB adalah 11,59% dan 73,15%; CuO/CFB adalah 0,49% dan 72,42%; dan TiO<sub>2</sub>/CFB adalah 22,99% dan 90,1%. Aktivitas katalitik TiO<sub>2</sub>/CFB tertinggi dipengaruhi oleh sifat elektronik Ti<sup>4+</sup> dan luas permukaan katalis yang tinggi. Kinetika oksidasi stirena oleh H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> memenuhi orde pertama dengan konstanta laju  $k = 8,1 \times 10^{-4}$  menit<sup>-1</sup>.

### Pustaka

- [1] Ito, S., Kon, Y., Nakashima, T., Hong, D., Konno, H., Ino, D., Sato, K. (2019). Titania-Catalyzed H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 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 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 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-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> 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 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 ( $\text{TiO}_2$ ) 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  $\text{TiO}_2$  [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],  $\text{TiO}_2$  bermuatan arang batubara [7],  $\text{TiO}_2$  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  $\text{km}^2$  [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 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CFB}$ ,  $\text{CuO}/\text{CFB}$ , dan  $\text{TiO}_2/\text{CFB}$ , 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  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 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  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 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  $\text{H}_2\text{O}_2$  berair.

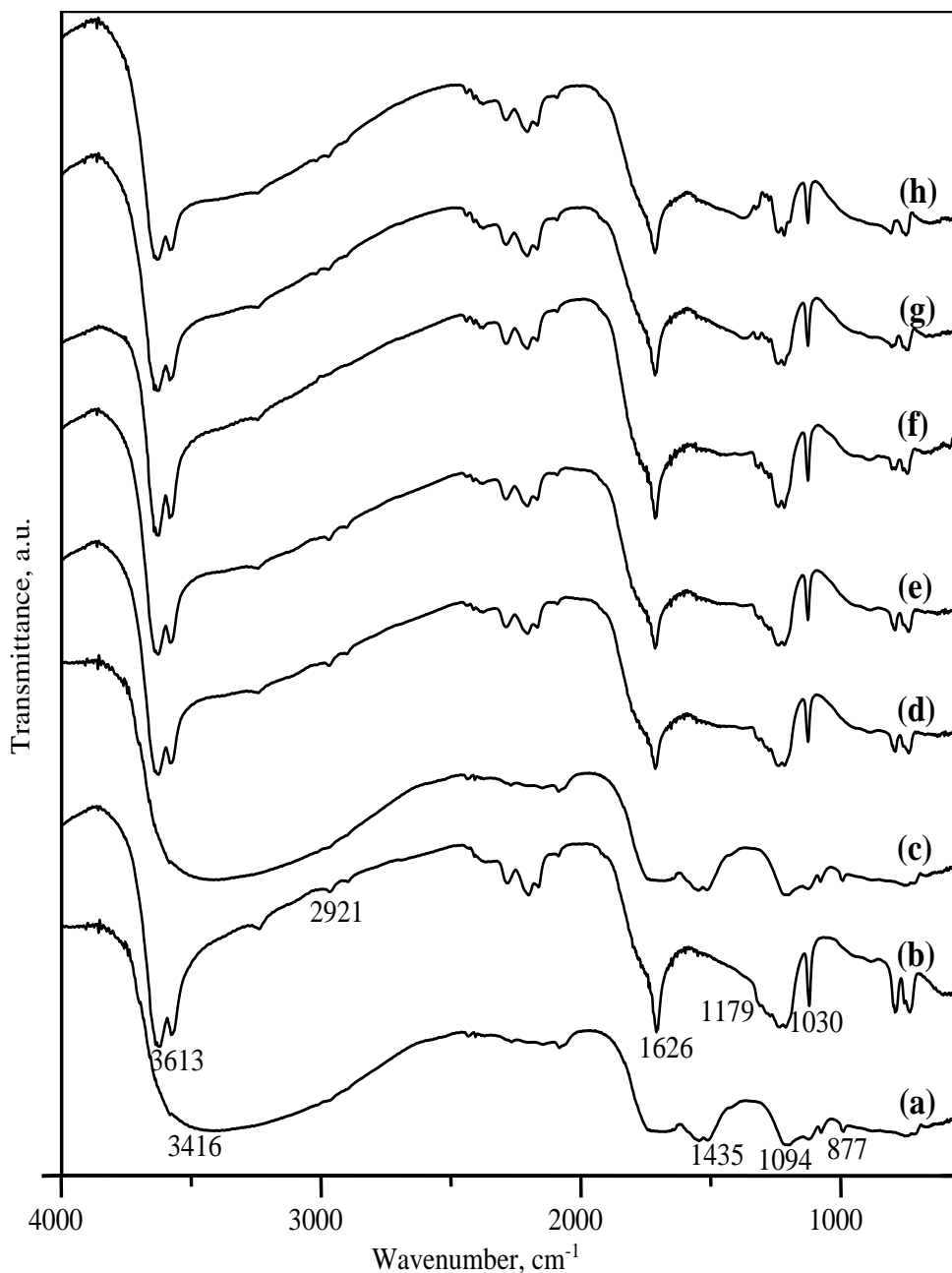
## 5.2. Hasil dan Pembahasan

### 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  $\text{cm}^{-1}$  dan ditunjukkan pada Gambar 1. Semua spektrum menunjukkan puncak serapan sekitar 3200–3600  $\text{cm}^{-1}$  dan 1626  $\text{cm}^{-1}$  diberi peregangan O-H yang mungkin dikaitkan dengan molekul air yang teradsorpsi. Puncak serapan pada 2921  $\text{cm}^{-1}$  dikaitkan dengan mode peregangan simetris dan asimetris dari C-H aromatik dan alifatik. Adanya hidroksiapatit pada semua sampel dibuktikan dengan munculnya gugus ion karbonat ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) dan ion fosfat ( $\text{PO}_4^{3-}$ ). Ion



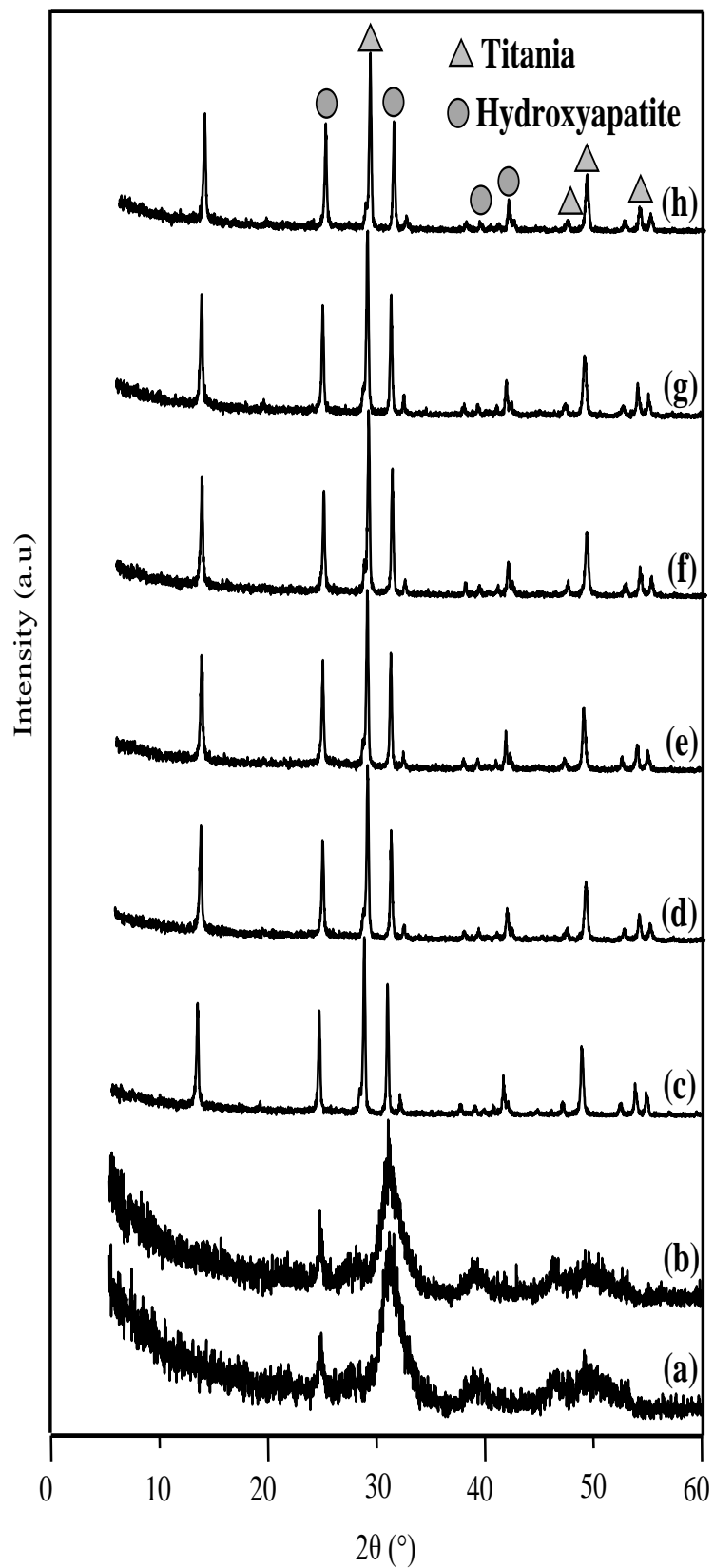
karbonat ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) yang terdiri dari regangan C–O, menunjukkan pita serapan pada kisaran  $1050\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$  dan  $877\text{ cm}^{-1}$ . Gugus ion fosfat ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) yang berkorelasi dengan vibrasi ulur P–O dibuktikan dengan adanya pita serapan pada  $1094\text{ cm}^{-1}$ . Gugus fungsi yang dihasilkan dari proses sulfonasi diilustrasikan pada Gambar 1 (b, d–h) puncak serapan ditunjukkan pada  $1179$  dan  $1030\text{ cm}^{-1}$ . Pita serapan di dekat  $1179\text{ cm}^{-1}$  disebabkan oleh getaran simetris jembatan S–O–Si [27]. Puncak serapan mendekati  $1030\text{ cm}^{-1}$  merepresentasikan mode regangan simetris S=O dan frekuensi deformasi  $\text{SO}_2$  yang menunjukkan adanya perlekatan gugus  $\text{SO}_3\text{H}$  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) TiO<sub>2</sub> (500)/CFB500, (d) TiO<sub>2</sub>(500)/SCFB500, (e) TiO<sub>2</sub>(500)/SCFB600, (f) TiO<sub>2</sub>(500)/SCFB700, (g) TiO<sub>2</sub>(1000)/SCFB500 and (h) TiO<sub>2</sub>(1500)/SCFB500

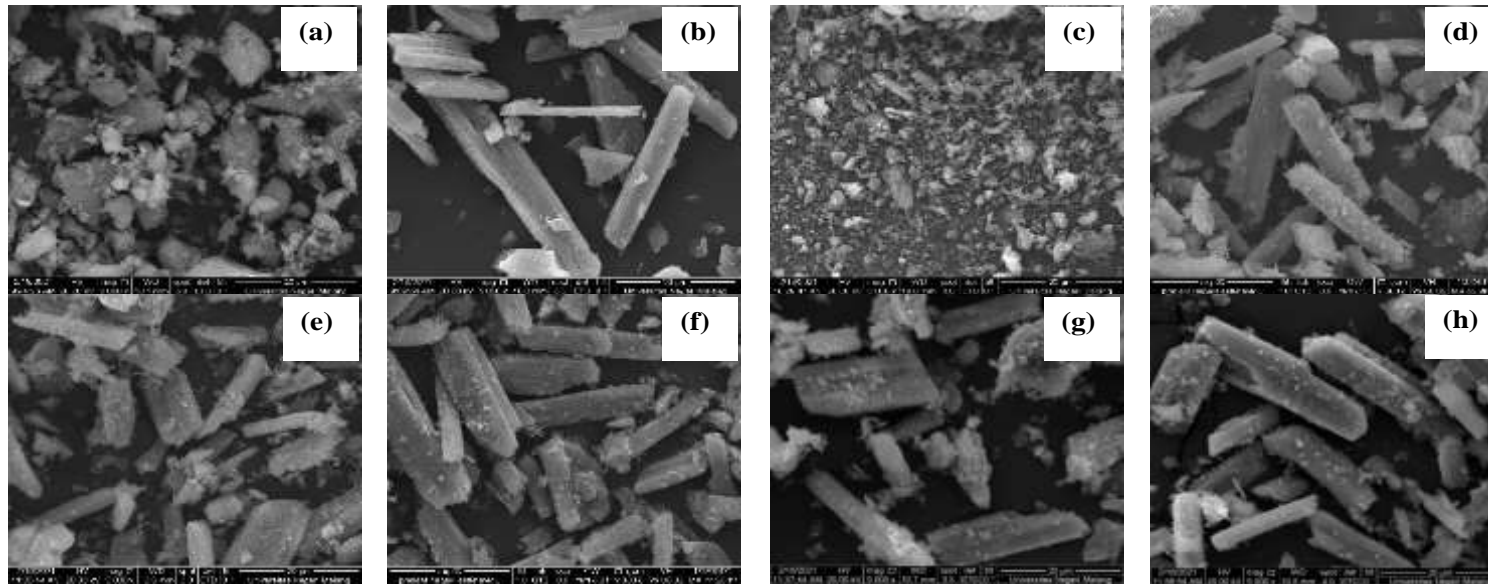
Gambar 2 menunjukkan pola kristalinitas XRD (a) CFB500, (b) SCFB500, (c) TiO<sub>2</sub>(500)/CFB500, (d) TiO<sub>2</sub>(500)/SCFB500, (e) TiO<sub>2</sub>(500)/SCFB600, (f) TiO<sub>2</sub>(500)/SCFB700, (g) TiO<sub>2</sub>(1000)/SCFB500 dan (h) TiO<sub>2</sub>(1500)/SCFB500 katalis. Gambar 2 (a) dan (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)  $\text{TiO}_2$  (500)/CFB500, (d)  $\text{TiO}_2$ (500)/SCFB500, (e)  $\text{TiO}_2$ (500)/SCFB600, (f)  $\text{TiO}_2$ (500)/SCFB700, (g)  $\text{TiO}_2$ (1000)/SCFB500 and (h)  $\text{TiO}_2$ (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  $\text{TiO}_2/\text{SCFB}$ , 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.



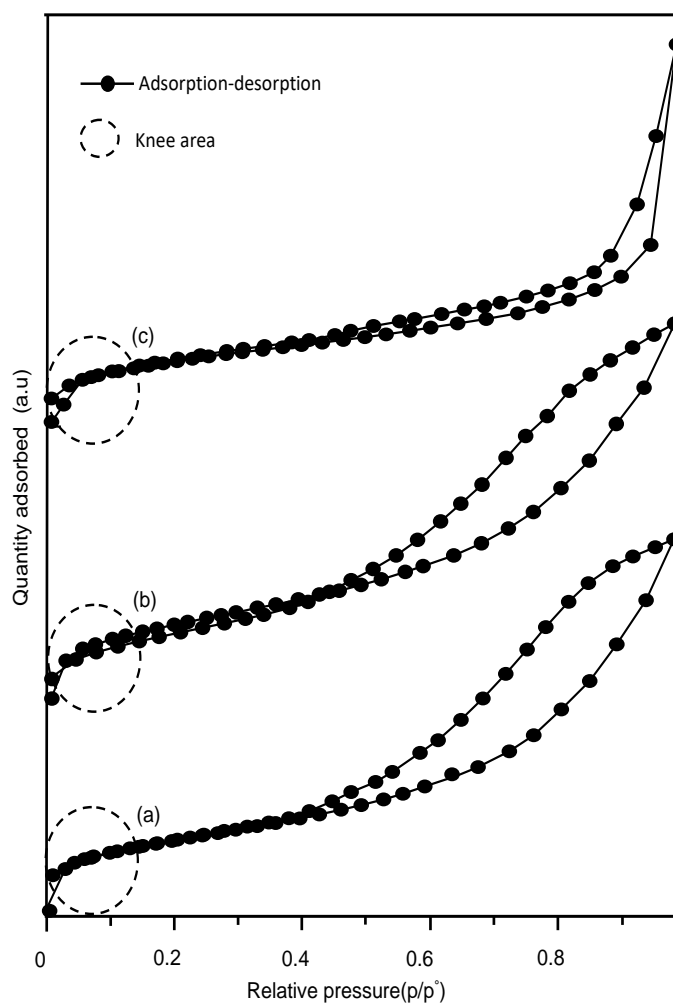
**Gambar 3.** SEM Image of (a) CFB500, (b) SCFB500, (c) TiO<sub>2</sub>(500)/CFB500, (d) TiO<sub>2</sub>(500)/SCFB500, (e) TiO<sub>2</sub>(500)/SCFB600, (f) TiO<sub>2</sub>(500)/SCFB700, (g) TiO<sub>2</sub>(1000)/SCFB500 and (h) TiO<sub>2</sub>(1500)/SCFB500



**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 <sub>2</sub> (500)/CFB500	38.82	37.28	-	-	-	6.82	13.61	2.98	-
TiO <sub>2</sub> (500)/SCFB500	32.39	33.72	-	-	-	-	17.61	1.65	14.63
TiO <sub>2</sub> (500)/SCFB600	24.50	34.98	-	-	-	-	22.41	0.98	17.14
TiO <sub>2</sub> (500)/SCFB700	30.95	36.28	-	-	-	-	17.47	0.98	14.32
TiO <sub>2</sub> (1000)/SCFB500	41.52	33.32	-	-	-	-	13.73	1.31	10.12
TiO <sub>2</sub> (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 <sup>2</sup> /g)	Pore Volume (cm <sup>3</sup> /g)	Mean pore size (nm)
CFB500	106.4	0.249	4.7
SCFB500	6.8	0.0147	4.3
TiO <sub>2</sub> (500)/CFB500	1347.1	2.5	3.7
TiO <sub>2</sub> (500)/SCFB500	13.9	0.0350	5.0
TiO <sub>2</sub> (500)/SCFB600	15.4	0.0339	4.4
TiO <sub>2</sub> (500)/SCFB700	19.6	0.0389	4.0
TiO <sub>2</sub> (1000)/SCFB500	23.3	0.0352	3.0
TiO <sub>2</sub> (1500)/SCFB500	33.1	0.0540	3.3

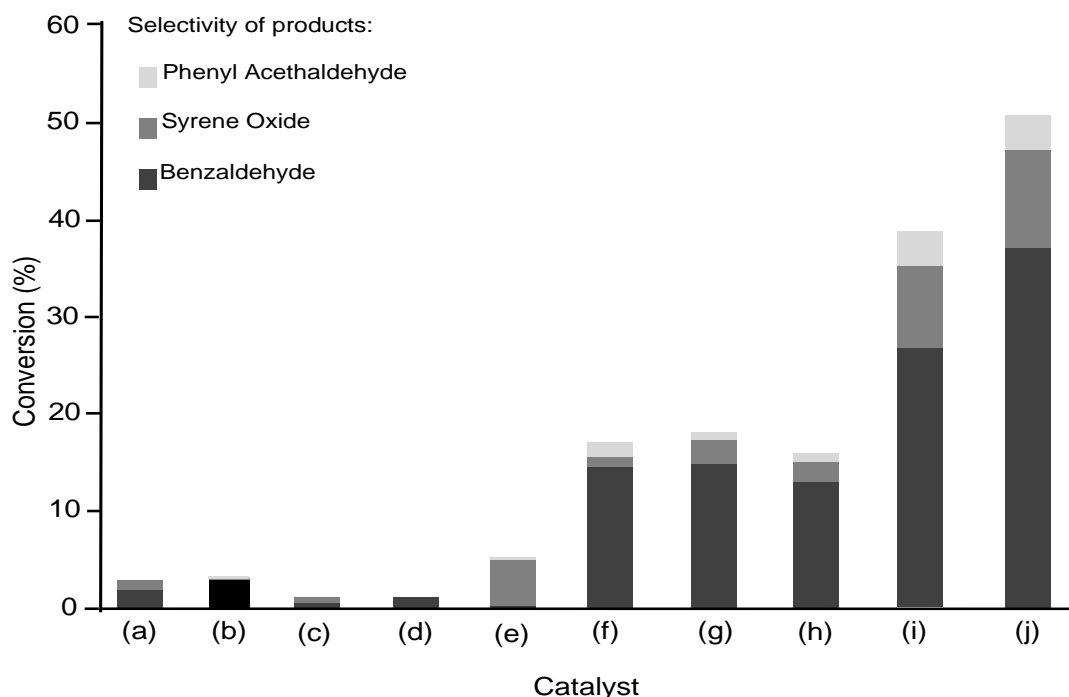
### 5. 3.2. Aktivitas Katalisis

Hasil oksidasi stirena dengan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sebagai oksidan yang dikatalisis oleh TiO<sub>2</sub>, CFB500, SCFB500, TiO<sub>2</sub>(500)/CFB500, TiO<sub>2</sub>(500)/SCFB500, TiO<sub>2</sub>(500)/SCFB600, TiO<sub>2</sub>(500)/SCFB700, TiO<sub>2</sub>(1000)/SCFB500 dan TiO<sub>2</sub>(1500)/SCFB500 dapat dilihat pada histogram Gambar 5 dan Tabel 3. Konversi styrene tanpa katalis, TiO<sub>2</sub>, CFB500, SCFB500, TiO<sub>2</sub>(500)/CFB500, TiO<sub>2</sub>(500)/SCFB500, TiO<sub>2</sub>(500)/SCFB600, TiO<sub>2</sub>(500)/SCFB700, TiO<sub>2</sub>(1000)/SCFB500 dan TiO<sub>2</sub>(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 TiO<sub>2</sub>, CFB500, SCFB500, TiO<sub>2</sub>(500)/CFB500, dan TiO<sub>2</sub>(500)/SCFB500 sebagai katalis. Konversi stirena dari katalis logam (TiO<sub>2</sub>) dan katalis pendukung (CFB500, dan SCFB500) dalam oksidasi stirena menunjukkan aktivitas yang lebih rendah daripada titania yang didukung karbon tulang ikan (TiO<sub>2</sub>(500)/CFB500, dan TiO<sub>2</sub>(500)/SCFB500). Pengaruh proses sulfonasi pada pendukung katalis dapat ditunjukkan ketika TiO<sub>2</sub>(500)/CFB500, dan TiO<sub>2</sub>(500)/SCFB500 digunakan sebagai katalis. Proses sulfonasi menjadi pendukung katalis dapat meningkatkan konversi dan selektivitas stirena, yang dibuktikan dengan konversi stirena dan selektivitas terhadap TiO<sub>2</sub>(500)/SCFB500) masing-masing adalah 17,1% dan 86,0%; sedangkan TiO<sub>2</sub>(500)/CFB500 masing-masing hanya memberikan 5,3% dan 3,0%. Gugus sulfonat adalah gugus polar untuk adsorpsi H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 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].

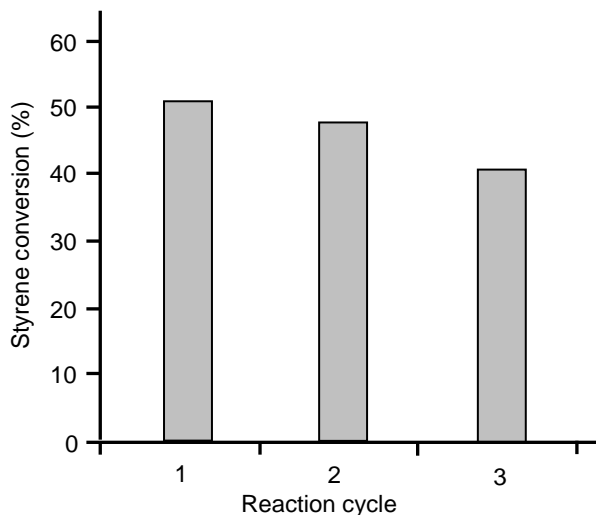
**Table 3** Aktivitas katalisis dari katalis dalam oksidasi stirena dengan 30%  $H_2O_2$  sebagai oksidant

Catalyst	Conversion <sup>a</sup> (%)	Selectivity <sup>b</sup> (%)			TON <sup>c</sup>
		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)  $\text{TiO}_2$ , (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%  $\text{H}_2\text{O}_2$  (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%  $\text{H}_2\text{O}_2$  (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  $\text{H}_2\text{O}_2$  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 ( $\text{min}^{-1}$ );  $C_i$  adalah konsentrasi stirena setelah waktu oksidasi  $t$  ( $\text{mol cm}^{-3}$ );  $[\text{catalyst}]$  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<sup>-1</sup>. 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 TiO<sub>2</sub>(1500)/SCFB500

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

(condition: 5mmol styrene = 0.5806 mL; 5mmol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 0.5107 mL; Acetonitrile = 4.5 mL and catalyst = 100 mg)

Energi aktivasi (E) oksidasi stirena dengan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sebagai oksidator pada TiO<sub>2</sub>(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 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sebagai oksidator pada katalis TiO<sub>2</sub>(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 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 M) dapat mengubah bentuk partikulat CFB500 menjadi bentuk kubus SCFB500. Terlepas dari luas permukaan TiO<sub>2</sub>/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 (TiO<sub>2</sub>) 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 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 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  $\text{TiO}_2(500)/\text{SCFB500}$ ,  $\text{TiO}_2(500)/\text{SCFB600}$  dan  $\text{TiO}_2(500)/\text{SCFB700}$  digunakan sebagai katalis. Banyaknya titania yang terimpregnasi pada karbon dapat mempengaruhi aktivitas katalitik pada oksidasi stirena dengan  $\text{H}_2\text{O}_2$  sebagai oksidator. Pengaruh jumlah titania dapat dibuktikan dengan peningkatan konversi stirena dari 17,1 menjadi 51,1% ketika  $\text{TiO}_2(500)/\text{SCFB500}$ ,  $\text{TiO}_2(1000)/\text{SCFB500}$  dan  $\text{TiO}_2(1500)/\text{SCFB500}$  digunakan sebagai katalis. Kinetika oksidasi stirena oleh  $\text{H}_2\text{O}_2$  sebagai oksidator mengikuti orde pertama dengan konstanta laju 0,000512, 0,00299 dan 0,00339 menit<sup>-1</sup>. 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<sup>-1</sup>. Energi aktivasi yang menyertai reaksi oksidasi stirena pada  $\text{TiO}_2(1500)/\text{SCFB500}$  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  $\text{H}_2\text{O}_2$  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%  $\text{H}_2\text{O}_2$  over  $\text{Mn}^{2+}$ -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  $\text{TiO}_2$ -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  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@$  hollow@ mesoporous  $\text{TiO}_2$  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 TiO<sub>2</sub>-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 TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> 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 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> 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/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 TiO<sub>2</sub>-Carbon Mesoporous-Derived from Fish Bones in Styrene Oxidation with Aqueous Hydrogen Peroxide as an Oxidant

Mukhamad Nurhadi<sup>1,\*</sup>, Ratna Kusumawardani<sup>1</sup>, Teguh Wirawan<sup>2</sup>, S. Sumari<sup>3</sup>, Sin Yuan Lai<sup>4</sup>, Hadi Nur<sup>5,6</sup>

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

<sup>2</sup>Chemistry Department, Universitas Mulawarman, Kampus Gunung Kelua, Samarinda, 75119, East Kalimantan, Indonesia.

<sup>3</sup>Chemistry Department, Universitas Negeri Malang, Jl Semarang 5, Malang, 65145, Indonesia.

<sup>4</sup>School 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.

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

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

Received: 10<sup>th</sup> December 2020; Revised: 3<sup>rd</sup> February 2021; Accepted: 4<sup>th</sup> February 2021

Available online: 25<sup>th</sup> February 2021; Published regularly: March 2021



## Abstract

The catalytic performance of titania-supported carbon mesoporous-derived from fish bones (TiO<sub>2</sub>/CFB) has been investigated in styrene oxidation with aqueous H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. The preparation steps of (TiO<sub>2</sub>/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 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as an oxidant at room temperature for 24 h. Its catalytic activity was compared with Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CFB, CuO/CFB, TiO<sub>2</sub>, and CFB catalysts. It is demonstrated that the catalytic activity of TiO<sub>2</sub>/CFB catalyst has the highest compared to Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CFB, CuO/CFB, TiO<sub>2</sub>, and CFB catalysts in the oxidation of styrene with styrene conversion ~23% and benzaldehyde selectivity ~90%. Kinetics of TiO<sub>2</sub>/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 TiO<sub>2</sub>-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  $TiO_2(B)$  [11,12]. Anatase and rutile were commonly used in the oxidation reaction due to commercial availability, large amounts of reactive oxygen species like hydroxyl ( $\bullet OH$ ) radicals, hydroperoxy radicals ( $\bullet OOH$ ) and superoxide ( $\bullet O_2^-$ ) 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  $\mu\text{mol}$ , 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  $\mu\text{mol}$ , 10 mL, Merck) and Iron (III) nitrate nonahydrate (500  $\mu\text{mol}$ , 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  $Fe_2O_3/CFB$ .

### 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  $Cu\ K\alpha$  ( $\lambda = 1.5406\text{ \AA}$ ) radiation and range of  $2\theta$  ( $^\circ$ ) 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.

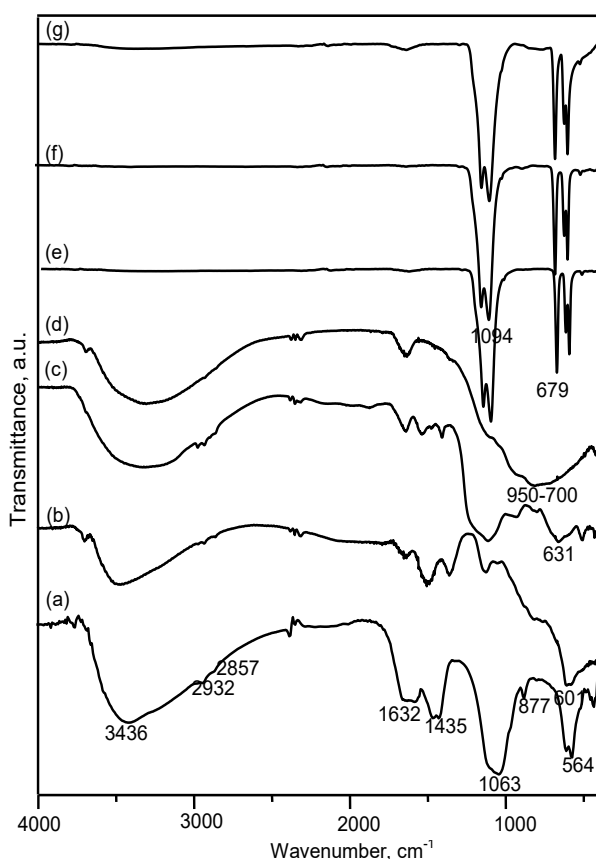
### 3. Results and Discussions

#### 3.1 Physical Properties of Catalysts

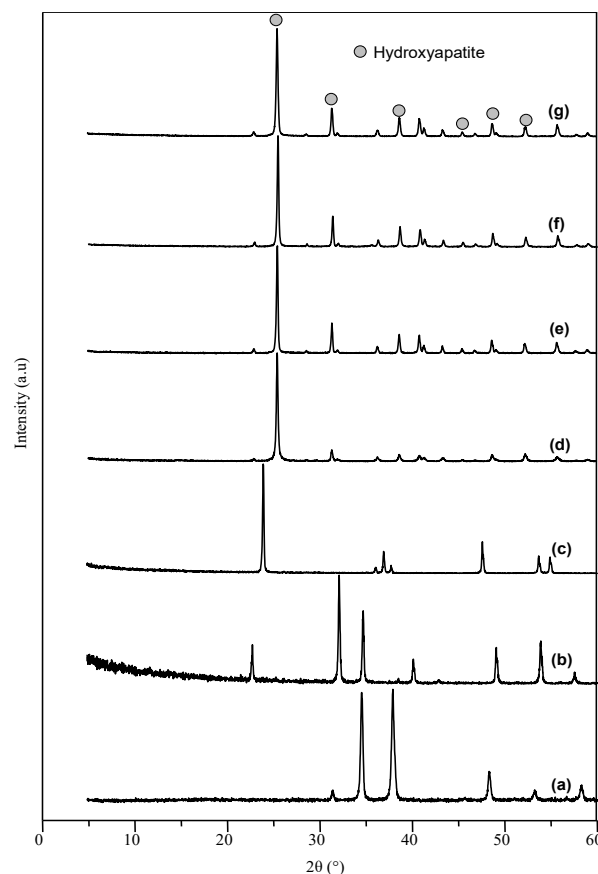
Figure 1 shows the FTIR spectra of (a) CFB, (b) CuO, (c)  $Fe_2O_3$ , (d)  $TiO_2$ , (e)  $Fe_2O_3/CFB$ , (f) CuO/CFB and (g)  $TiO_2/CFB$ . The IR spectra of CFB show the absorption peaks at  $3436\text{ cm}^{-1}$ , and  $1632\text{ cm}^{-1}$  which indicating the O–H stretching. The C–O stretching vibration, which correlated to carbonate ion ( $CO_3^{2-}$ ) substitution in the crystal lattice, was investigated by the absorption bands at  $1435\text{ cm}^{-1}$  and  $877\text{ cm}^{-1}$  [17,18]. The absorption bands at  $1063\text{ cm}^{-1}$  and  $564\text{ cm}^{-1}$  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  $Fe_2O_3/CFB$ , CuO/CFB, and  $TiO_2/CFB$  catalysts, hydroxyapatite was assigned by the absorption band  $1094\text{ cm}^{-1}$  and  $591\text{ cm}^{-1}$ , 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  $672\text{ cm}^{-1}$ . After the impregnation of metal (Fe, Cu, Ti) and followed by the calcination process, the absorption band at  $3436\text{ cm}^{-1}$  [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  $631\text{ cm}^{-1}$ , 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)  $Fe_2O_3/CFB$ , (f) CuO/CFB,



**Figure 1.** FTIR spectra of (a) CFB, (b) CuO, (c)  $Fe_2O_3$ , (d)  $TiO_2$ , (e)  $Fe_2O_3/CFB$ , (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)  $Fe_2O_3/CFB$ , (f) CuO/CFB and (g)  $TiO_2/CFB$ .

and (g) TiO<sub>2</sub>/CFB catalysts. The CFB shows the low crystallinity, but otherwise, the high crystallinity was shown by Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CFB, CuO/CFB and TiO<sub>2</sub>/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 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 35.5 and 38.9 for CuO and

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

The SEM images of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CFB, CuO/CFB, and TiO<sub>2</sub>/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, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CFB, CuO/CFB and TiO<sub>2</sub>/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, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CFB, CuO/CFB, and TiO<sub>2</sub>/CFB were obtained from the nitrogen adsorption-desorption analysis. The complete data are listed in Table 2. The pore size distribution of CFB, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CFB, CuO/CFB, and TiO<sub>2</sub>/CFB indicates the presence of uniform mesopores such as 4.4, 10.2, 10.4, and 7.7 nm, respectively. The

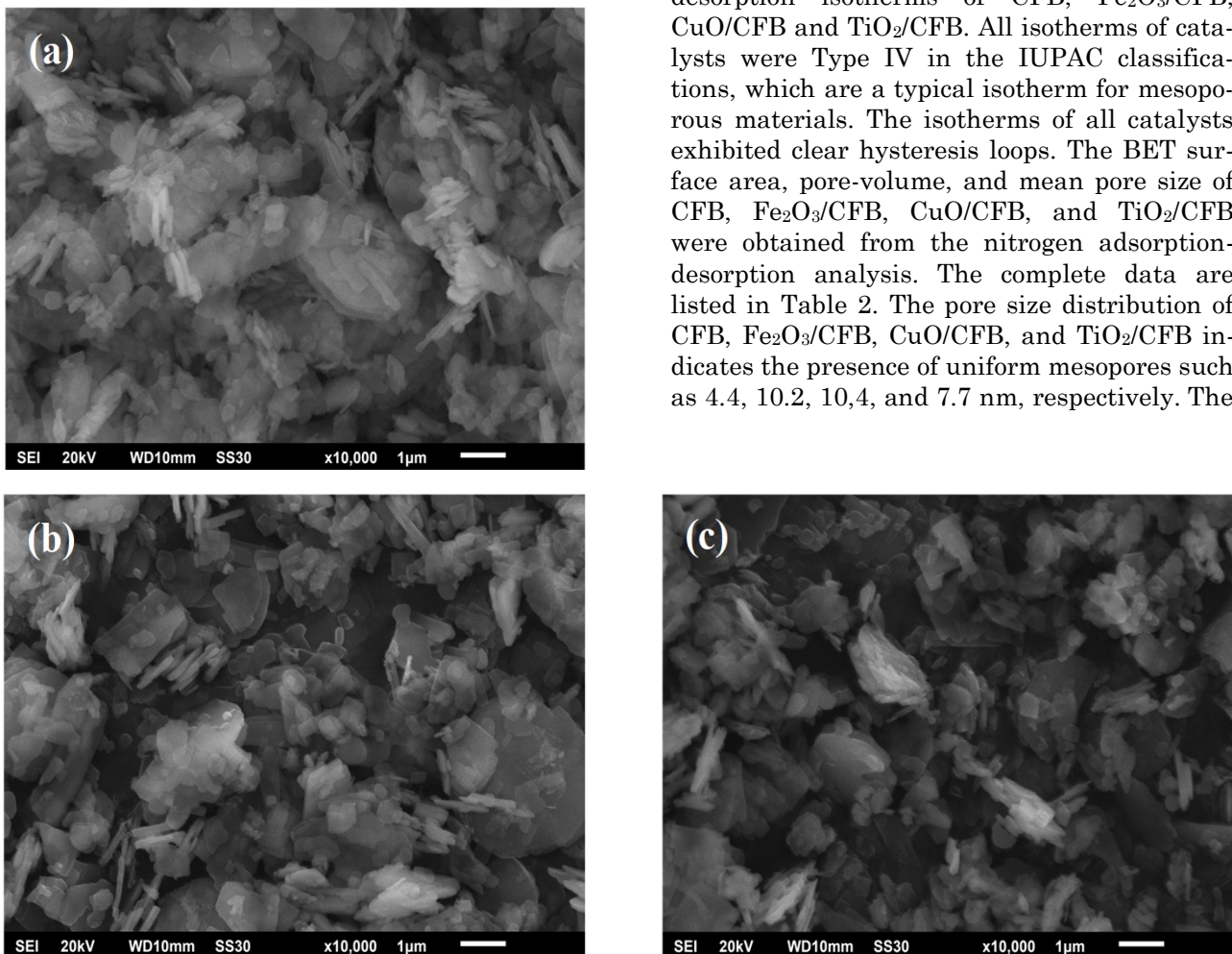


Figure 3. SEM images of (a) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CFB, (b) CuO/CFB and (c) TiO<sub>2</sub>/CFB.

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

Element	Wt%		
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CFB	CuO/CFB	TiO <sub>2</sub> /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	-

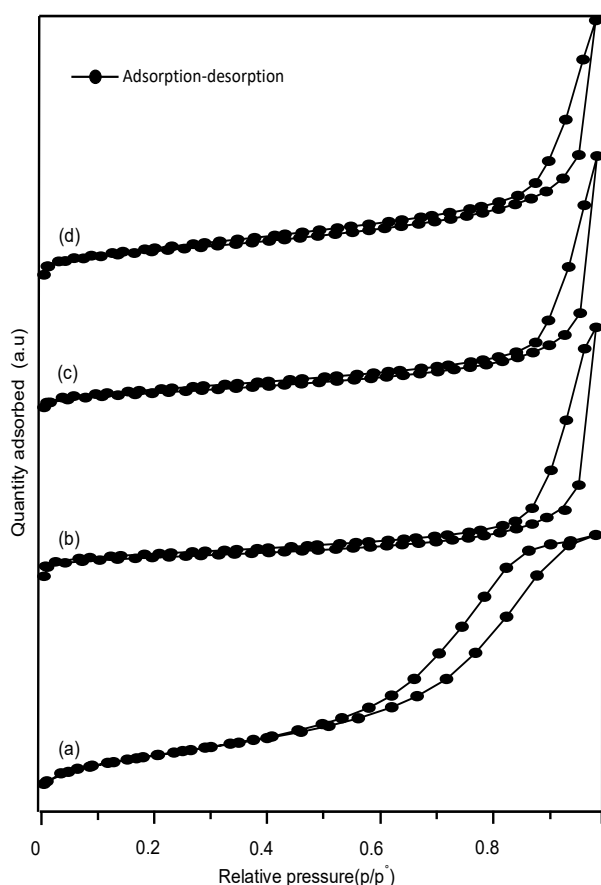
BET surface area and pore volume showed the following values:  $158.8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $0.350 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  for CFB;  $7.610 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $0.039 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  for  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CFB}$ ;  $7.337 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $0.038 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  for  $\text{CuO}/\text{CFB}$  and  $13.790 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $0.053 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  for  $\text{TiO}_2/\text{CFB}$ , 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

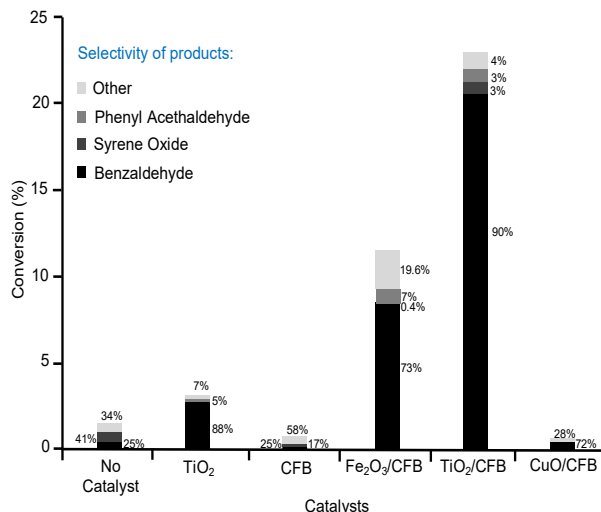
The histogram of product yields from styrene oxidation with  $\text{H}_2\text{O}_2$  as oxidant catalyzed by  $\text{TiO}_2$ , CFB,  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CFB}$ ,  $\text{CuO}/\text{CFB}$ , and  $\text{TiO}_2/\text{CFB}$  catalysts are shown in Figure 5. The styrene conversion over blank (without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

lyst),  $\text{TiO}_2$ , CFB,  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CFB}$ ,  $\text{CuO}/\text{CFB}$  and  $\text{TiO}_2/\text{CFB}$  catalysts are 1.43; 3.16; 0.41; 11.59; 0.49 and 22.99%, respectively. If compared to  $\text{TiO}_2$  and CFB catalysts, the catalytic performance of  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CFB}$  (TON = 23.18) and  $\text{TiO}_2/\text{CFB}$  (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  $\text{H}_2\text{O}_2$  as an oxidant. Otherwise, the catalytic performance of  $\text{CuO}/\text{CFB}$  is lower than  $\text{TiO}_2$  and almost the same with CFB catalyst support. It proves that the copper oxide was not active in the styrene oxidation with  $\text{H}_2\text{O}_2$  as an oxidant. This might due to the  $\text{H}_2\text{O}_2$  has adsorbed onto the catalytic surface of  $\text{CuO}/\text{CFB}$  but slow in  $\text{H}_2\text{O}_2$  decomposition to form  $\cdot\text{OH}$  radicals [19–21] It is demonstrated that, based on product conversion, the  $\text{TiO}_2/\text{CFB}$  catalyst is the best compared to the others. One considers that the  $\text{Ti}^{4+}$  in  $\text{TiO}_2/\text{CFB}$  catalyst has a higher amount of the electron vacancies in *d* orbital compared to  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$ . So,  $\text{Ti}^{4+}$  ions in  $\text{TiO}_2/\text{CFB}$  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)  $\text{CuO}/\text{CFB}$  and (d)  $\text{TiO}_2/\text{CFB}$ .



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

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

Samples	BET surface area ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Pore Volume ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	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
$\text{CuO}/\text{CFB}$	7.337	0.0381	10.39
$\text{TiO}_2/\text{CFB}$	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)

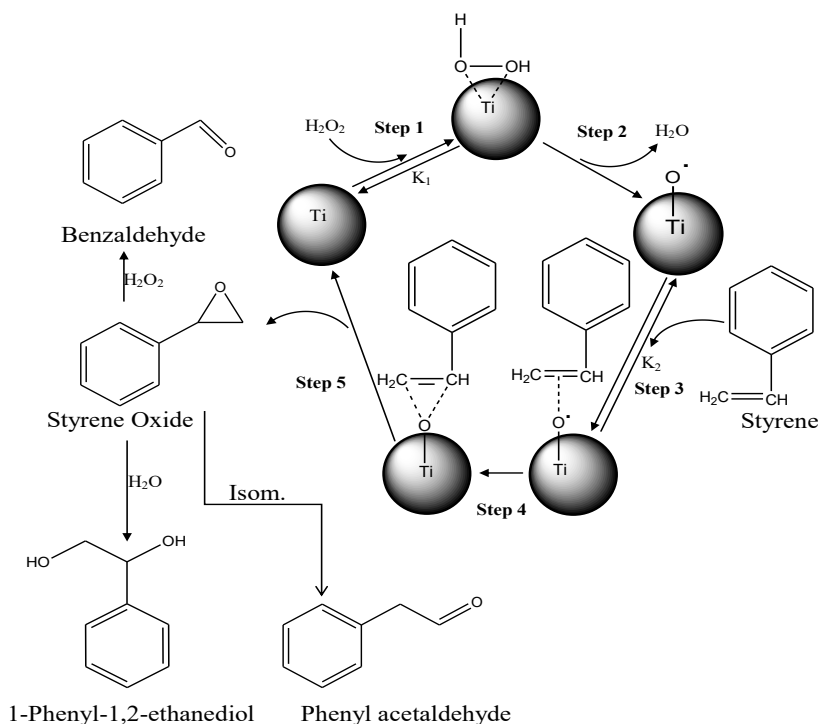


Figure 6. Reaction scheme of the styrene oxidation with  $H_2O_2$  as oxidant [23,24].



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  $\pi$ -bonded transient species; (4) Titanium(IV) oxo radicals transfer its oxygen to styrene by giving metalloepoxy intermediate species; (5) Titanium(IV) species in TiO<sub>2</sub>/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<sup>-3</sup>.s<sup>-1</sup>);  $k$  is the reaction rate constant (min<sup>-1</sup>);  $C_i$  is styrene concentration after oxidation time  $t$  (mol.cm<sup>-3</sup>); [catalyst] is concentration of TiO<sub>2</sub>/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]<sub>T</sub> 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]<sub>T</sub>/ $r_i$  vs 1/[styrene]. The kinetics data obtained from styrene oxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as oxidant onto TiO<sub>2</sub>/CFB are recorded in Table 3. Base on the experiment results, the styrene oxidation onto TiO<sub>2</sub>/CFB catalyst at room temperature obeys a first-order reaction model with the correlation coefficients R<sup>2</sup> ~ 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 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in this research. It is found that the combination of titania (TiO<sub>2</sub>) and carbon-derived fish bones gave the highest catalytic activity compared to Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CFB and CuO/CFB. The conversion and selectivity of styrene and benzaldehyde over TiO<sub>2</sub> was 3.16% and 88.3%; CFB is 0.41% and 17.4%; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CFB is 11.59% and 73.15%; CuO/CFB is 0.49% and 72.42%; and TiO<sub>2</sub>/CFB is 22.99% and 90.1%. The highest catalytic activity of TiO<sub>2</sub>/CFB was influenced by the electronic properties of Ti<sup>4+</sup> and the high surface area of the catalyst. The kinetic of styrene oxidation by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub>/CFB catalysts.

Catalyst	Time (min)					First order	
	0	60	120	240	360	R <sup>2</sup>	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )
$x$	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 <sub>2</sub> /CFB	$\frac{\partial x}{\partial t}$	0	2.65 × 10 <sup>-4</sup>	1.675 × 10 <sup>-4</sup>	1.608 × 10 <sup>-4</sup>	1.291 × 10 <sup>-4</sup>	

(condition: 5mmol styrene = 0.5806 mL; 5mmol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 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 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 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 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 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-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> 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 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 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 Rumahnya yang Djadi x Kinetic Study of Styrene Oxidation 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/10.9797/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 Kusumawardani<sup>1</sup>, Muhamad Nurhadi<sup>1</sup>, Teguh Wirawan<sup>2</sup>, Anton Prasetyo<sup>1</sup>, Nabila Nur Agustri<sup>3</sup>, Sri Yuni Lili<sup>4</sup>, Hadi Nur<sup>5,7</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemical Education, Universitas Mulawarman, Kampus Gunung Kelua, Samarinda, 75119, East Kalimantan, Indonesia  
<sup>2</sup>Chemistry Department, Universitas Mulawarman, Kampus Gunung Kelua, Samarinda, 75119, East Kalimantan, Indonesia  
<sup>3</sup>Chemistry 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 Rumahnya yang Djadi x Kinetic Study of Styrene Oxidation x (278) WhatsApp x (162 belum dibaca) - nurhadi19: x

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

AWAL MAIL BERITA KEUANGAN OLARAHAGA 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](mailto: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 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 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 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sebagai oksidator pada suhu kamar.

20

#### **Latar Belakang Invensi**

Propinsi Kalimantan Timur yang mempunyai luas wilayah kurang lebih 211.440 Km<sup>2</sup> 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 (Szapak  
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  $\text{H}_2\text{O}_2$  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**

10 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  
15 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.

20 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  
25 merendam serbuk tulang ikan Bellida dengan larutan asam sulfat ( $H_2SO_4$ ) 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  
30 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  
35 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 H<sub>2</sub>O, C-O stretching vibrasi dari CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, P-O stretching vibrasi dari PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>. 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 2θ = 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 Å, volume pori 0,350 cc/g, luas permukaan 158,8 m<sup>2</sup>/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 °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.	MAB	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
<b>Belanja Bahan Hasil Paket (525112)</b>																
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	10F9E008F9880E5A4; 9686C871JGAC01C1	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	E300A4E7JG41QVY1; 678BA4E2JL898E01B	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	1796AC08F8P1229F; A4E7667JLQF05HEC	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	986C8586SHNE5C2; 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	354561P8RE6Q3P6; 8182680G7LEUPDIJ	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	8447A67M0Vn3EH0T; 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; 0076967JG480-OLD	20 November 2021	75000-91/2021/816471; 75000-91/2021/816472
<b>Belanja Barang dan Jasa Lainnya (525119)</b>																
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 UMS	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; A205D1PIREPC2Q	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	958580GTLNHTLJV; A584E1PIRE8494	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	730B14E2UB2JVC1; 8C28F1PIRE7609A	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 UMS	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	581831PhQ896A12	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	88AA32M01L26BPL5	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; 25A3230E0JAMPTU0	20 November 2021	75000-91/2021/816482; 75000-91/2021/816483





Research Article

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

Ratna Kusumawardani<sup>1</sup>, Mukhamad Nurhadi<sup>1,\*</sup>, Teguh Wirawan<sup>2</sup>, Anton Prasetyo<sup>3</sup>, Nabila Nur Agusti<sup>3</sup>, Sin Yuan Lai<sup>4,5</sup>, Hadi Nur<sup>6,7</sup>

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

<sup>2</sup>Chemistry Department, Universitas Mulawarman, Kampus Gunung Kelua, Samarinda, 75119, East Kalimantan, Indonesia.

<sup>3</sup>Chemistry Department, Faculty Science and Technology, Universitas Islam Negeri Maulana Malik Ibrahim Malang, Jalan Gajayana 50 Malang, 65144, Indonesia.

<sup>4</sup>School of Energy and Chemical Engineering, Xiamen University Malaysia, Selangor Darul Ehsan 43900, Malaysia.

<sup>5</sup>College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China.

<sup>6</sup>Department of Chemistry, Universitas Negeri Malang, Malang 65145, Indonesia.

<sup>7</sup>Center of Advanced Materials for Renewable Energy (CAMRY), Universitas Negeri Malang, Jl. Semarang No. 5, Malang 65145, Indonesia.

Received: 10<sup>th</sup> December 2021; Revised: 22<sup>nd</sup> January 2022; Accepted: 24<sup>th</sup> January 2022

Available online: 31<sup>st</sup> January 2022; Published regularly: March 2022



## Abstract

The kinetic evaluation of titania supported sulfonated fish bone-derived carbon (TiO<sub>2</sub>/SFBC) as a catalyst in styrene oxidation by aqueous hydrogen peroxide was carried out. The catalysts were prepared by carbonation of fish-bone powder at varying temperatures 500, 600 and 700 °C, respectively for 2 h, followed by sulfonation with sulfuric acid (1M) for 24 h and impregnated by varied titania concentration 500, 1000 and 1500 μmol. The physical properties of catalysts were characterized using Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-Ray (SEM-EDX) and the nitrogen adsorption-desorption analysis. The catalytic activity result showed that TiO<sub>2</sub>/SFBC can be used as a potential catalyst in styrene oxidation. Worth noting that the sulfonation process has not only transformed the TiO<sub>2</sub>/FBC particulates (without sulfonation) to cuboid-shaped TiO<sub>2</sub>/SFBC (with sulfonation) but also contributed to the high selectivity of benzaldehyde. On the other hand, carbonization at different temperatures has an indistinct effect on catalytic performance due to their similar surface areas. The styrene conversion rate responded positively with the increasing amount of titania in the functionalized composites. The styrene oxidation by aqueous H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> unraveled the first-order reaction with the activation energy of ~63.5 kJ.

Copyright © 2022 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:** Styrene oxidation; titania; fishbone-derived carbon; carbonization; sulfonation

**How to Cite:** R. Kusumawardani, M. Nurhadi, T. Wirawan, A. Prasetyo, N.N. Agusti, S.Y. Lai, H. Nur (2022). Kinetic Study of Styrene Oxidation over Titania Catalyst Supported on Sulfonated Fish Bone-derived Carbon. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 17(1), 194-204 (doi: 10.9767/bcrec.17.1.13133.194-204)

**Permalink/DOI:** <https://doi.org/10.9767/bcrec.17.1.13133.194-204>

## 1. Introduction

In academic research and industrial fine chemicals synthesis, styrene oxidation is an in-

dispensable reaction because of its commercialized products, including styrene oxide, benzaldehyde or phenylacetaldehyde. Benzaldehyde is the main product of styrene oxidation that is widely manufactured in many commercial products, such as perfume materials, anthelmintics,

\* Corresponding Author.

Email: nurhadi1969@yahoo.co.id (M. Nurhadi);  
Telp.: +62 81346482251; Fax: +62 541 743929



epoxy resins, plasticizers, drugs, sweeteners, chiral pharmaceuticals, pesticides, and epoxy paints [1–3]. Due to these commercial commodities, innumerable researchers have taken vast efforts to find catalysts that could increase the product yield of benzaldehyde resulted from styrene oxidation. One of the extensively used catalysts is titania-based catalysts [4–7].

Titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) or titania is a very well-researched material that exhibits high efficiency in the oxidation reaction due to its structural stability, biocompatibility, optical and electrical properties. In nature, titania can be found in four polymorphs of minerals form such as rutile, anatase, and brookite and titanium dioxide (B) or  $\text{TiO}_2$  (B) [7,8]. Anatase and rutile are 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  $\text{TiO}_2$  surface [9]. However, styrene oxidation using titania could only give low product yields if it is used without any catalyst supports [10,11].

Fabrication titania by impregnation onto a variety of supports has been investigated in styrene oxidation. These catalysts are carbon-coated titania [12,13], Coal char-loaded  $\text{TiO}_2$  [10], Coal char-loaded  $\text{TiO}_2$  by sulfonation and alkylsilylation [11], TS-1 zeolite [14], Ti-MCM-41 [15], Ti-LHMS-3 [16], V-Ti-MCM-41 and Nb-Ti-MCM-4 [17], Titanium Dioxide-Supported Sulfonated Low Rank Coal [18]. Despite being high catalytic activity and selectivity, these catalysts customarily involve complicated preparation method and economically infeasible for extensive applications.

Indonesia is the largest archipelagic country in the world with a sea area of 5.8 million  $\text{km}^2$  [19] and the largest fishery potential in the world with a potential of 67 million tons/year [20]. In 2014, Indonesia was the second-largest producer of aquaculture in the world, just ranked behind China [21]. Regardless of the fisheries and aquacultures have vastly developed, the large production of fish waste could cause the environmental issue. By taking this into consideration, valorization of fish waste into value-added commodities, such as bioactive peptides, collagen, enzymes, chitosan, and so forth, has been advocated [22]. In recent years, fish waste has been used as catalysts in biodiesel production [23–25].

Prompted by simple preparation methods and cost-effective raw materials, our research team first adopted facile impregnation synthesis using carbonized fishbone waste as the sup-

port for metals ( $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CFB}$ ,  $\text{CuO}/\text{CFB}$ , and  $\text{TiO}_2/\text{CFB}$ , CFB = carbon-derived fish bone) in styrene oxidation [4]. In this research, we utilized a similar approach to synthesize the catalyst, whilst focusing more on the parameters, consisting of the temperature of carbonization, with and without the addition of  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , and concentration of titania. In detail, the fishbone supports were prepared by carbonation for 2 hours at varying temperatures, 500, 600 and 700 °C; Subsequently, sulfonation (1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) to the carbonized powder for 24 h; Lastly, impregnation of titania (500, 1000 and 1500  $\mu\text{mol}$ ) with fishbone-derived hydroxyapatite. The effects of carbonization, sulfonation and titania concentration were studied to understand the structure-properties relationships of the catalyst. Since a catalyst can open a new reaction pathway with lower activation energy, the kinetic performance of the catalysts was evaluated via styrene oxidation in the presence of an aqueous  $\text{H}_2\text{O}_2$  oxidant.

## 2. Materials and Methods

### 2.1 Carbonation Process

Carbon-containing hydroxyapatite was prepared from the waste of fish bones that was collected from many food companies around Samarinda, East Kalimantan, Indonesia. The fish bone powder was carbonized in a furnace at varied temperatures (500, 600, and 700 °C) for 2 h to form carbon. The fish bone-derived carbon is labeled as FBC(T), where T is the carbonation temperature. For example, FBC500 is the fish bone-derived carbon that is prepared via the carbonation process at 500 °C for 2 h.

### 2.2 Sulfonation Process

The sulfonation process to the FBC500 was carried out by adding 10 mL of sulfuric acid (1 M; JT Beker) per gram of sample. The mixture was stirred at room temperature for 24 h and washed with distillate water to remove any loosely bound acid and it was dried at 110 °C overnight. FBC500 which has sulfonated is indicated as sulfonated fish bone-derived carbon (SFBC500).

### 2.3 Titania Impregnation

The titania impregnation process was obtained from the previous research [4]. Every 1 gram carbon was impregnated by titanium(IV) isopropoxide (500  $\mu\text{mol}$ , Sigma Aldrich) that was immersed in 10 mL acetone (Merck) and stirred until all of the acetone solvents completely evaporated. The residual acetone was

removed from the carbon sample by washing with ethanol (Merck) and subsequently dried at 110 °C overnight. The carbon sample was impregnated and labeled as TiO<sub>2</sub>(x)/FBC(T), x = concentration of TiO<sub>2</sub> and T = temperature of carbonization. For example, TiO<sub>2</sub>(500)/FBC500 was generated from fish bone-derived carbon that was prepared by carbonation process at 500 °C for 2 h and the resultant was impregnated by titanium(IV) isopropoxide (500 μmol). The codes of all samples can be listed in Table 1.

#### 2.4 Samples Characterization

A series of samples were characterized, including TiO<sub>2</sub>(500)/FBC500, TiO<sub>2</sub>(500)/SFBC500, TiO<sub>2</sub>(500)/SFBC600, TiO<sub>2</sub>(500)/SFBC700, TiO<sub>2</sub>(1000)/SFBC500 and TiO<sub>2</sub>(1500)/SFBC500, to investigate the structure-activity relationships between the catalysts and the styrene oxidation. The samples were characterized by using FTIR, XRD, SEM-EDX and BET adsorption-desorption. FTIR spectrometer (IR-Prestige-21 Shimadzu) with a spectral resolution of 2 cm<sup>-1</sup>, scans 10 s, at temperature 20 °C and range of wavenumber from 400 to 4000 cm<sup>-1</sup> was used to identify the functional groups in the catalyst. The crystallinity and phase content of the catalyst was analyzed using XRD instrument (Phillips PANalytical X'Pert PRO) with the Cu-K<sub>α</sub> (λ = 1.5406 Å) radiation as the diffracted monochromatic beam at 40 kV and 40 mA and the pattern was scanned in the 2θ ranges between 7° and 60° at a step 0.03° and step time 1 s. The SEM-EDX (FEI Inspect S50) instrument with an accelerating voltage of 15 kV was used to determine the surface morphology and element containing the catalyst. The nitrogen adsorption-desorption isotherms were measured at bath temperature 77.3 K and outgas tempera-

ture 300.0 °C using a Quantachrome NovaWin instrument version 11.0.

#### 2.5 Catalytic Activity Test

The catalysts were tested by styrene oxidation reaction with aqueous hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) as an oxidant. The catalytic reactions procedure was conducted according to the previous research. All reactions were performed by mixing styrene (Merck; 5 mmol), 30% aqueous H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Merck; 5 mmol), acetonitrile (Merck; 4.5 mL), and catalyst (100 mg) with stirring for 24 h at room temperature. The products were then separated from the catalysts by centrifugation. A portion of the resulting liquid mixture was withdrawn and analyzed by GC-2010 Shimadzu-gas chromatograph equipped with a SH-Rxi-5ms column (30 m x 0.25 mmID x 0.25 μm df), serial 1652111, a flame ionization detector (FID) and nitrogen as the carrier gas. The temperatures of the injector and detector were programmed at 250 and 260 °C, respectively. The temperature of the column oven was programmed to increase from 80 to 140 °C, at a rate of 10 °C/ min.

### 3. Results and Discussion

#### 3.1 Physical Properties

The FTIR spectra of (a) FBC500, (b) SFBC500, (c) TiO<sub>2</sub>(500)/FBC500, (d) TiO<sub>2</sub>(500)/SFBC500, (e) TiO<sub>2</sub>(500)/SFBC600, (f) TiO<sub>2</sub>(500)/SFBC700, (g) TiO<sub>2</sub>(1000)/SFBC500 and (h) TiO<sub>2</sub>(1500)/SFBC500 were measured in 400–4000 cm<sup>-1</sup> and are shown in Figure 1. All spectra show absorption peaks around 3200–3600 cm<sup>-1</sup> and 1626 cm<sup>-1</sup> are assigned the O–H stretching which might be attributed to adsorbed water molecules. The absorption peaks at 2921 cm<sup>-1</sup> were attributed to the symmetric and asymmetric stretching mode of the

Table 1. Codes and treatments done to the samples.

Samples	Type of treatment	Time of sulfonation (h)	Temperature of carbonation (°C)	Time of carbonation (h)	Titanium impregnation (μmol)
No catalyst	-	-	-	-	-
TiO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-
FBC500	-	-	500	2	-
SFBC500	Sulfonation	24	500	2	-
TiO <sub>2</sub> (500)/FBC500	-	24	500	2	500
TiO <sub>2</sub> (500)/SFBC500	Sulfonation	24	500	2	500
TiO <sub>2</sub> (500)/SFBC600	Sulfonation	24	600	2	500
TiO <sub>2</sub> (500)/SFBC700	Sulfonation	24	700	2	500
TiO <sub>2</sub> (1000)/SFBC500	Sulfonation	24	500	2	1000
TiO <sub>2</sub> (1500)/SFBC500	Sulfonation	24	500	2	1500

aromatic and aliphatic C–H. The presence of hydroxyapatite in all samples was proven by the appearance of carbonate ion ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) and phosphate ion ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) groups [26–31]. The carbonate ion ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) which comprised of C–O stretching, showed the absorption band at around  $1050\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$  and  $877\text{ cm}^{-1}$ . The phosphate ion ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) groups that correlated with the P–O stretching vibration was proven by the absorption bands at  $1094\text{ cm}^{-1}$ . The functional group resulted from the sulfonation process is illustrated in Figure 1 (b, d–h) the absorption peaks exhibited at  $1179$  and  $1030\text{ cm}^{-1}$ . The absorption bands near  $1179\text{ cm}^{-1}$  are due to symmetric vibrations of S–O–Si bridges [32]. The absorption peak near  $1030\text{ cm}^{-1}$  represents S=O symmetric stretching mode and the  $\text{SO}_2$  deformation frequency that indicate the presence  $\text{SO}_3\text{H}$  groups attachment on the surface [10,33]. The absorption peak of titania impregnation can be observed in Figure 1 (c–h). The presence of titania in the catalyst samples can be proven by the presence of absorption peaks around  $900\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ , which indicated the local stretching mode of  $[\text{TiO}_4]$  and/or  $[\text{O}_3\text{TiOH}]$  and titanyl  $[\text{Ti}=\text{O}]$  vibration [34–36]. But the absorption band of Ti–O in this FTIR spectra is indistinct, which is attributed to the

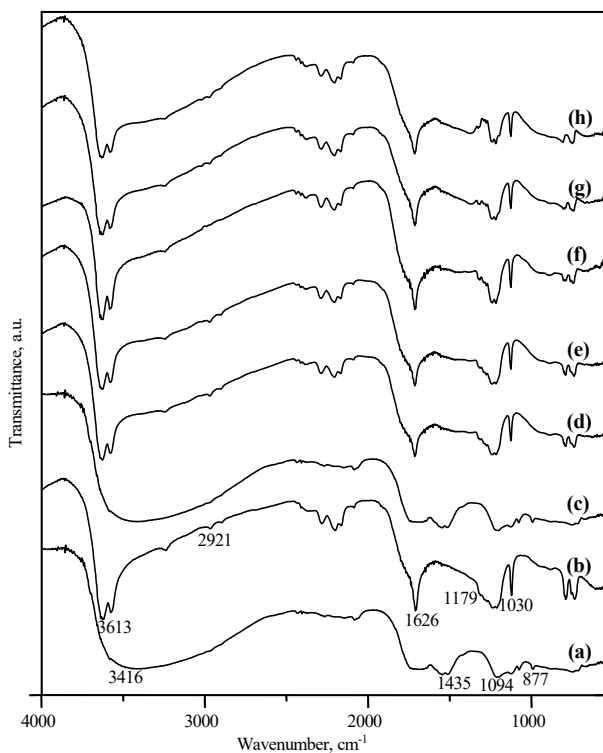


Figure 1. FTIR spectra of (a) FBC500, (b) SFBC500, (c)  $\text{TiO}_2$  (500)/FBC500, (d)  $\text{TiO}_2$ (500)/SFBC500, (e)  $\text{TiO}_2$ (500)/SFBC600, (f)  $\text{TiO}_2$ (500)/SFBC700, (g)  $\text{TiO}_2$ (1000)/SFBC500 and (h)  $\text{TiO}_2$ (1500)/SFBC500.

small amount of titania impregnated onto the sulfonated carbon-derived fish bone.

Figure 2 shows the crystallinity of XRD pattern (a) FBC500, (b) SFBC500, (c)  $\text{TiO}_2$ (500)/FBC500, (d)  $\text{TiO}_2$ (500)/SCFB500, (e)  $\text{TiO}_2$ (500)/SCFB600, (f)  $\text{TiO}_2$ (500)/SFBC700, (g)  $\text{TiO}_2$ (1000)/SFBC500 and (h)  $\text{TiO}_2$ (1500)/SFBC500 catalysts. Figures 2(a) and (b) show that FBC500 and SFBC500 catalysts consist the hydroxyapatite which is investigated by the diffraction peaks at  $2\theta = 25.8, 32.0,$  and  $39.5$ . Both XRD patterns prove that the sulfonation process did not influence the crystallinity of both catalysts. Figure 2 (c) and (d) could be used to investigate the influence of titania impregnation onto FBC500 and SFBC500 to crystallinity properties. Both XRD patterns show that  $\text{TiO}_2$ (500)/FBC500 and  $\text{TiO}_2$ (500)/SFBC500 catalysts have the same crystallinity. The effect of varying carbonation

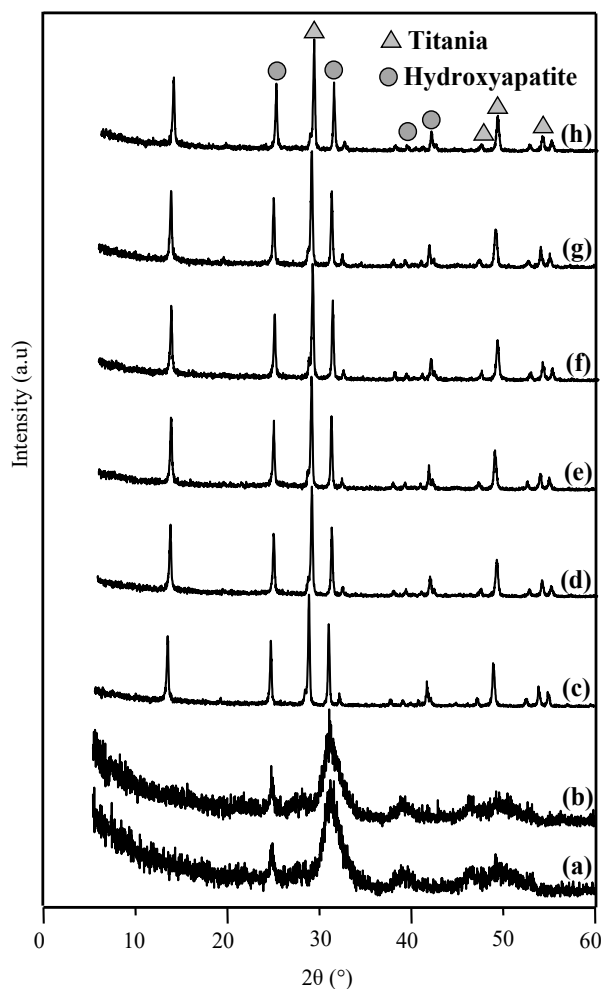


Figure 2. XRD pattern of (a) FBC500, (b) SFBC500, (c)  $\text{TiO}_2$  (500)/FBC500, (d)  $\text{TiO}_2$ (500)/SFBC500, (e)  $\text{TiO}_2$ (500)/SFBC600, (f)  $\text{TiO}_2$ (500)/SFBC700, (g)  $\text{TiO}_2$ (1000)/SFBC500 and (h)  $\text{TiO}_2$ (1500)/SFBC500.

temperature of fishbones as support titania catalyst can be shown in Figures 2(d), (e) and (f). The effect of the amount of titania when the impregnation process on the crystallinity properties was investigated from Figure 2(d), (g) and (h). All XRD patterns (c) – (h) show the same crystallinity properties, which were dominated by the diffraction peaks at  $2\theta = 29.5, 31.7, 32.9, 42.3,$  and  $52.8$  that correlated with the hydroxyapatite and at  $2\theta = 25.6, 38.5, 47.7, 49.2, 54.0$  and  $55.2$  that assigned to titania [36–38].

The SEM images of (a) FBC500, (b) SFBC500, (c)  $\text{TiO}_2(500)/\text{FBC500}$ , (d)  $\text{TiO}_2(500)/\text{SFBC500}$ , (e)  $\text{TiO}_2(500)/\text{SFBC600}$ , (f)  $\text{TiO}_2(500)/\text{SFBC700}$ , (g)  $\text{TiO}_2(1000)/\text{SFBC500}$ , and (h)  $\text{TiO}_2(1500)/\text{SFBC500}$  catalysts are exhibited in Figure 3. It is interesting to note that the effects of the sulfonation process are illustrated in Figures 3 (a) and (b). The irregular shape of (a) FBC500 could be transformed into a cuboid shape after sulfonation, which is labeled as (b) SFBC500. Figures 3 (a) and (c) depict the difference of with and without titania impregnation on FBC500. The roughened sur-

face by titania deposition can be seen in Figure 3 (c), but less degree of roughness is found in Figure 3 (a). The titania deposited onto cuboid-shaped SFBC500 shows the robustness of the impregnation process in the preparation of  $\text{TiO}_2/\text{SFBC}$ , which is exhibited in Figure 3 (b) and (d) – (h). The existence of S and Ti in EDX data (Table 2) proves that the implementation of the sulfonation and titania impregnation process. It showed the difference between FBC500 and SFBC500, whereby the SFBC500 showed no detection of Na, Mg, P and Si elements. It might be attributed to the sulfonation process that has caused the leaching of Na, Mg, P and Si elements. Additionally, EDX data also showed a similar leaching phenomenon on  $\text{TiO}_2(500)/\text{FBC500}$ , in which the impregnation process might cause the leaching of Na, Mg and Si elements.

Figure 4 shows the nitrogen adsorption-desorption isotherms of (a) FBC500, (b)  $\text{TiO}_2(500)/\text{FBC500}$ , and (c)  $\text{TiO}_2(500)/\text{SFBC500}$ . All isotherms of samples were Type IV in the IUPAC classifications. The typical isotherm was mesoporous materials which were proven

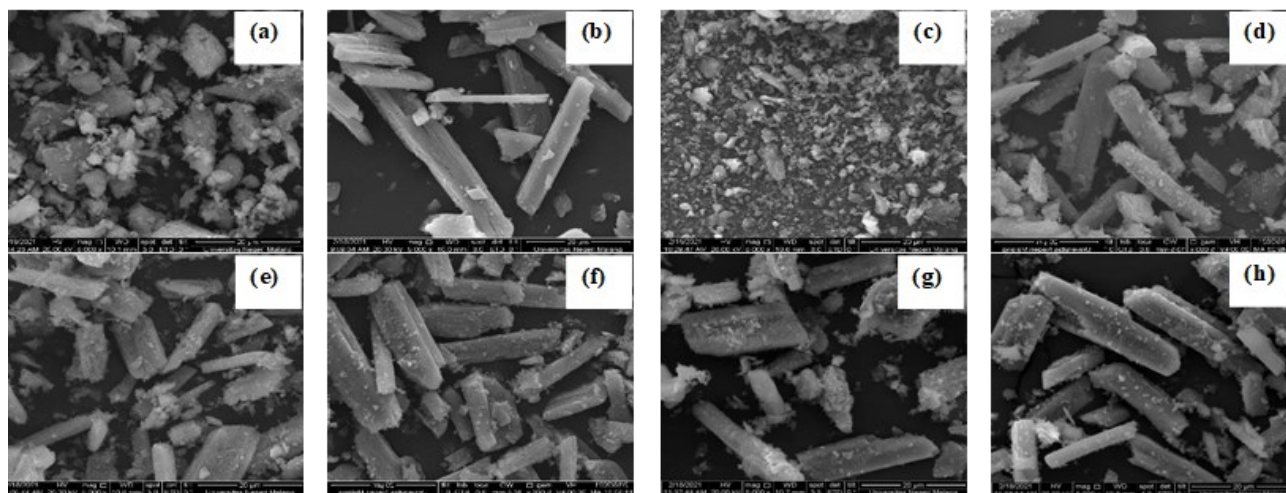


Figure 3. SEM Image of (a) FBC500, (b) SFBC500, (c)  $\text{TiO}_2(500)/\text{FBC500}$ , (d)  $\text{TiO}_2(500)/\text{SFBC500}$ , (e)  $\text{TiO}_2(500)/\text{SFBC600}$ , (f)  $\text{TiO}_2(500)/\text{SFBC700}$ , (g)  $\text{TiO}_2(1000)/\text{SFBC500}$  and (h)  $\text{TiO}_2(1500)/\text{SFBC500}$ .

Table 2. Elements analysis of catalysts using SEM-EDX.

Catalysts	Elements concentration (wt%)								
	C	O	Na	Mg	Si	P	Ca	Ti	S
FBC500	20.55	34.34	1.71	0.63	0.44	12.91	28.91	0.52	-
SFBC500	10.31	33.45	-	-	-	-	30.96	0.31	24.97
$\text{TiO}_2(500)/\text{FBC500}$	38.82	37.28	-	-	-	6.82	13.61	2.98	-
$\text{TiO}_2(500)/\text{SFBC500}$	32.39	33.72	-	-	-	-	17.61	1.65	14.63
$\text{TiO}_2(500)/\text{SFBC600}$	24.50	34.98	-	-	-	-	22.41	0.98	17.14
$\text{TiO}_2(500)/\text{SFBC700}$	30.95	36.28	-	-	-	-	17.47	0.98	14.32
$\text{TiO}_2(1000)/\text{SFBC500}$	41.52	33.32	-	-	-	-	13.73	1.31	10.12
$\text{TiO}_2(1500)/\text{SFBC500}$	35.37	34.33	-	-	-	-	16.15	2.00	12.15

by the knee area. The sulfonation and titania impregnation process do not influence the type of mesoporous properties. The sulfonation process only influenced the hysteresis loops that become narrow. It correlated to decrease surface area after the sulfonation process. The BET surface area, pore-volume, and mean pore size of FBC500, SFBC500, TiO<sub>2</sub>(500)/FBC500, TiO<sub>2</sub>(500)/SFBC500, TiO<sub>2</sub>(500)/SFBC600, TiO<sub>2</sub>(500)/SFBC700, TiO<sub>2</sub>(1000)/SFBC500 and TiO<sub>2</sub>(1500)/SFBC500 were obtained from the nitrogen adsorption-desorption analysis. The complete data are listed in Table 3. The pore size distribution of all samples is more than 2

nm, indicating the presence of uniform mesopores. The BET surface area and pore volume showed the following values; 106.4 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, 0.249 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> for FBC500; 6.8 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, 0.0147 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> for SFBC500. In this phenomenon the sulfonation process can dissolve the small particles evidenced by SEM images, whereby the small particles (Figure 3(a)) are transformed into cuboid shape (Figure 3(b)), thus decreasing the BET surface area and pore volume. On the other hand, titanium impregnation SFBC could increase the BET surface area and pore volume, as shown in Table 3. The surface area and pore volume are listed as such: 6.8 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, 0.0147 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> for SFBC500; and 13.9 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, 0.0350 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> for TiO<sub>2</sub>(500)/SFBC500. An increase amount of titanium impregnated onto the support can sequentially increase the BET surface area and pore volume, as indicated with 13.9 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, 0.035 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> for TiO<sub>2</sub>(500)/SFBC500; 23.3 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, 0.0352 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> for TiO<sub>2</sub>(1000)/SFBC500; and 33.1 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, 0.0540 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> for TiO<sub>2</sub>(1500)/SFBC500.

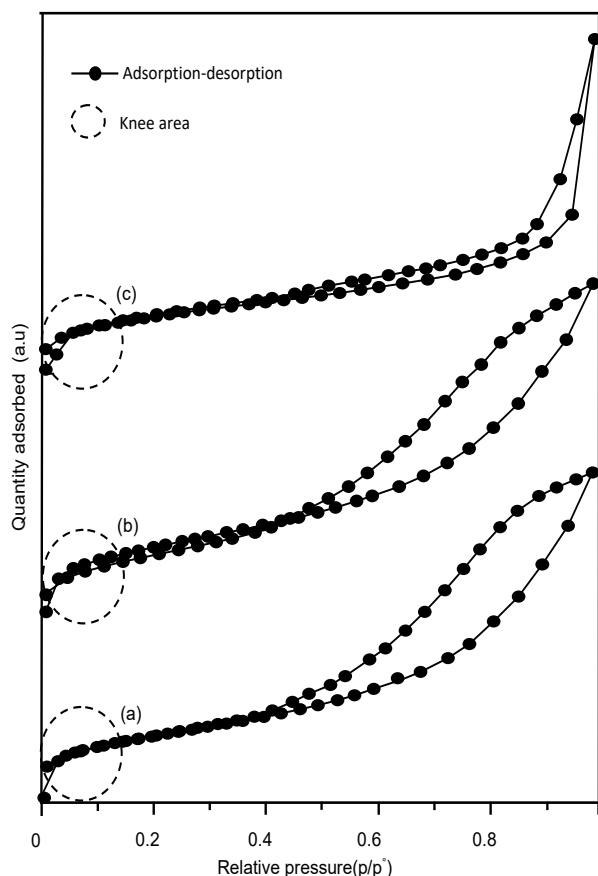


Figure 4. The physisorption isotherms of (a) FBC500, (b) TiO<sub>2</sub> (500)/FBC500, and (c) TiO<sub>2</sub>(500)/SFBC500.

### 3.2 Catalytic Activity

The yields of styrene oxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as oxidant catalyzed by TiO<sub>2</sub>, FBC500, SFBC500, TiO<sub>2</sub>(500)/FBC500, TiO<sub>2</sub>(500)/SFBC500, TiO<sub>2</sub>(500)/SFBC600, TiO<sub>2</sub>(500)/SFBC700, TiO<sub>2</sub>(1000)/SFBC500 and TiO<sub>2</sub>(1500)/SFBC500 catalysts can be shown in histogram of Figure 5. The styrene conversion over no catalyst, TiO<sub>2</sub>, FBC500, SFBC500, TiO<sub>2</sub>(500)/FBC500, TiO<sub>2</sub>(500)/SFBC500, TiO<sub>2</sub>(500)/SFBC600, TiO<sub>2</sub>(500)/SFBC700, TiO<sub>2</sub>(1000)/SFBC500 and TiO<sub>2</sub>(1500)/SFBC500 catalysts are 2.9; 3.2; 0.3; 0.2; 5.3; 17.1; 18.5; 16.0; 38.9 and 51.1%, respectively. The role of catalyst support can be proven by styrene conversion of TiO<sub>2</sub>, FBC500, SFBC500, TiO<sub>2</sub>(500)/FBC500, and TiO<sub>2</sub>(500)/SFBC500 as catalysts. The styrene conversion of metal catalyst (TiO<sub>2</sub>) and support catalyst (FBC500, and SFBC500) in styrene oxidation showed lower activity than titania supported fish bone-derived carbon

Table 3. Physical properties of the catalysts.

Samples	BET surface area (m <sup>2</sup> /g)	Pore Volume (cm <sup>3</sup> /g)	Mean pore size (nm)
FBC500	106.4	0.249	4.7
SFBC500	6.8	0.0147	4.3
TiO <sub>2</sub> (500)/FBC500	13.8	0.0532	7.7
TiO <sub>2</sub> (500)/SFBC500	13.9	0.0350	5.0
TiO <sub>2</sub> (500)/SFBC600	15.4	0.0339	4.4
TiO <sub>2</sub> (500)/SFBC700	19.6	0.0389	4.0
TiO <sub>2</sub> (1000)/SFBC500	23.3	0.0352	3.0
TiO <sub>2</sub> (1500)/SFBC500	33.1	0.0540	3.3

$\text{TiO}_2(500)/\text{FBC500}$ , and  $\text{TiO}_2(500)/\text{SFBC500}$ . The effect of the sulfonation process on catalyst support can be shown when  $\text{TiO}_2(500)/\text{FBC500}$ , and  $\text{TiO}_2(500)/\text{SFBC500}$  were used as catalysts. The sulfonation process to catalyst support can increase the styrene conversion and benzaldehyde selectivity, which proven by styrene conversion and benzaldehyde selectivity over  $\text{TiO}_2(500)/\text{SFBC500}$  was 17.1% and 86.0%, respectively; while  $\text{TiO}_2(500)/\text{FBC500}$  gave only 5.3% and 3.0%, respectively. A sulfonate group is a polar group for  $\text{H}_2\text{O}_2$  adsorption while carbonized hydroxyapatite is a nonpolar group for styrene adsorption. By lowering the mass transfer resistance, titania (the catalytic active sites) could convert styrene to benzaldehyde after both styrene and  $\text{H}_2\text{O}_2$  adsorbed nearby. The varying carbonization temperature of catalyst support showed similar catalytic conversion in this study, evidenced by  $\text{TiO}_2(500)/\text{SFBC500}$ ,  $\text{TiO}_2(500)/\text{SFBC600}$ , and  $\text{TiO}_2(500)/\text{SFBC700}$  gave 17.1%, 18.5%, and 16%, respectively. An insignificant increase of surface area resulted in less impregnation of titania active sites onto the support surface. The effect of the varying amount of metal titanium that impregnated onto catalyst support can be investigated based on the styrene conversion when  $\text{TiO}_2(500)/\text{SFBC500}$ ,  $\text{TiO}_2(1000)/\text{SFBC500}$  and  $\text{TiO}_2(1500)/\text{SFBC500}$  were used as catalysts. The increasing of the amount of metal titanium as the active site from 500 to 1500  $\mu\text{mol}$  in the catalyst can in-

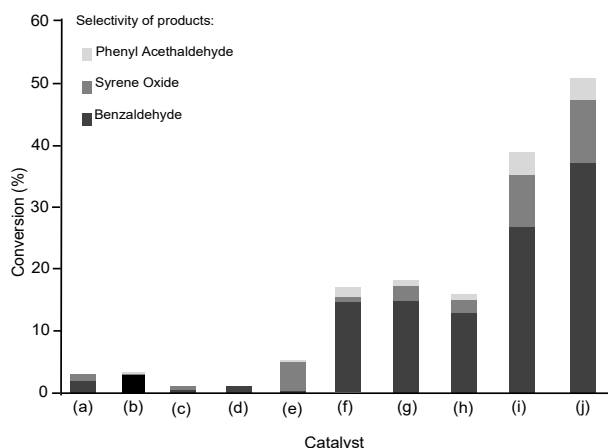


Figure 5. Comparison of catalytic performance of (a) no catalyst, (b)  $\text{TiO}_2$ , (c) FBC500, (d) SFBC500, (e)  $\text{TiO}_2(500)/\text{FBC500}$ , (f)  $\text{TiO}_2(500)/\text{SFBC500}$ , (g)  $\text{TiO}_2(500)/\text{SFBC600}$ , (h)  $\text{TiO}_2(500)/\text{SFBC700}$ , (i)  $\text{TiO}_2(1000)/\text{SFBC500}$  and (j)  $\text{TiO}_2(1500)/\text{SFBC500}$  catalysts in the oxidation of styrene (5 mmol), 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  (5 mmol) and catalyst (50 mg) at room temperature for 24 h.

crease styrene conversion from 17.1 to 51.1%. This result is in agreement with the previous research when styrene oxidation with  $\text{H}_2\text{O}_2$  as an oxidant was catalyzed with titanium dioxide-supported sulfonated low-rank coal [18].

In order to check the reusability and stability of the catalyst which have been created,  $\text{TiO}_2(1500)/\text{SFBC500}$  catalyst was selected for the assessment.  $\text{TiO}_2(1500)/\text{SFBC500}$  catalyst was recovered and recycled for further reaction. The spent catalyst was washed with ethanol and then centrifuged thrice and drying at 110  $^\circ\text{C}$  in a vacuum oven overnight. The styrene conversion was used as a basis to compare every reaction cycle. As shown in Figure 6, it is seen that the decreasing of the styrene conversion for the respective first, second and third reaction cycles, *i.e.* 51.1, 48.4 and 40.8%. The decreasing of the styrene conversion might be due to the physical detachment of some catalyst powder during mechanical stirring. Moreover, another possible explanation for decreasing of the activity is the leaching out of titania active sites of the pores during the washing process by ethanol solvent [11,39]. The selectivity of benzaldehyde for the first, second, and third cycles are almost similar, *i.e.* 70.8, 70.1, and 75.6%, respectively. It is because the sulfonate groups of  $\text{TiO}_2(1500)/\text{SFBC500}$  are still accessible for the high selectivity of benzaldehyde at room temperature. The effectiveness of sulfonate group to achieve high selectivity of benzaldehyde is evidenced in Figure 5(d), *i.e.* ~100% benzaldehyde selectivity. This can be explained that low concentration of titania en-

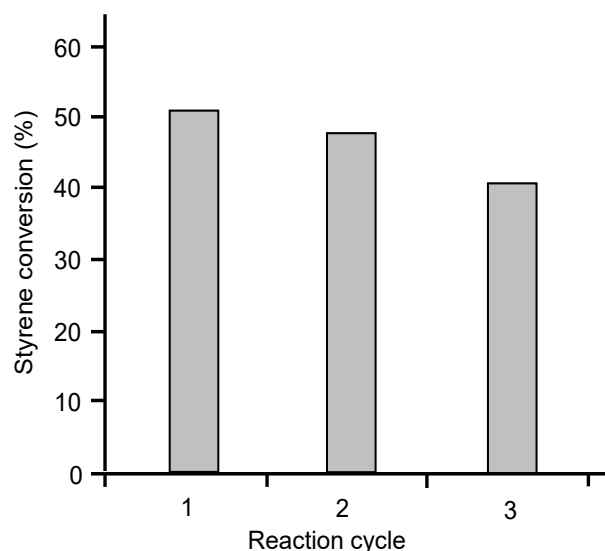


Figure 6. The reuse of  $\text{TiO}_2(1500)/\text{SFBC500}$  catalysts in the oxidation of styrene (5 mmol), 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  (5 mmol) and catalyst (100 mg) at room temperature for 24 h.

hances benzaldehyde selectivity. Nonetheless, the role of titania cannot be neglected as it could increase the conversion rate of styrene.

### 3.3 Kinetic Model: the Power-rate Law

The power-rate law is chosen as a kinetic model to determine the rate constant ( $k$ ) and reaction behavior of a reaction using a function of temperature and concentration. A series kinetic experiment of styrene oxidation by  $H_2O_2$  was performed at various temperatures (303, 313 and 323 K) with acetonitrile as solvent. The power-rate law can be represented as [40,41]:

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

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

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

where,  $r_i$  is the reaction rate of the styrene oxidation ( $\text{mol.cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$ );  $k$  is the reaction rate constant ( $\text{min}^{-1}$ );  $C_i$  is styrene concentration after oxidation time  $t$  ( $\text{mol.cm}^{-3}$ );  $[catalyst]$  is the concentration of  $TiO_2(1500)/SFBC500$  catalyst and  $K_1$  and  $K_2$  are pre-equilibrium constants of the step in the Schema.

If the total catalyst concentration is expressed as  $[catalyst]_T$  and considering the steady-state approach, which includes the con-

centration of all the intermediate catalyst species, the power-rate law can be given as:

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

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

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

The value of rate constant  $k$  was determined of the intercept from the plot of  $[catalyst]_T/r_i$  vs  $1/[styrene]$ .

The kinetic data obtained from styrene oxidation with  $H_2O_2$  as oxidant onto  $TiO_2(1500)/SFBC500$  are shown in Table 4. Base on the experiment results, the styrene oxidation over  $TiO_2(1500)/SFBC500$  catalyst follows first-order reaction model. The rate constant ( $k$ ) at 303, 313, and 323 K were reported as 0.000512, 0.00299, and 0.00339  $\text{min}^{-1}$ , respectively. The value of the rate constant can be used to predict the rate of reaction. Higher the rate constant, faster is the reaction rate. In details, it can be concluded that the rate of styrene oxidation increases with the reaction temperature.

The activation energy ( $E$ ) of styrene oxidation with  $H_2O_2$  as oxidant in the presence of  $TiO_2(1500)/SFBC500$  was investigated with the Arrhenius law, which the equation is written as [42]:

Table 4. First order kinetics of styrene oxidation onto  $TiO_2(1500)/SCFB500$  catalysts.

Temp. (K)		Time (min)						Rate constant of First Order, $k$ ( $\text{min}^{-1}$ )	Activation Energy, $E_a$ (kJ)
		0	30	60	120	180	240		
303	$x$	0	0.0063	0.0465	0.0083	1100	0.1118	5.12×10 <sup>-4</sup>	
	$C_i$	0.8944	0.8882	0.8479	0.8211	0.7844	0.7826		
	$\frac{\partial x}{\partial t}$	0	2.08×10 <sup>-4</sup>	7.75×10 <sup>-4</sup>	6.93×10 <sup>-5</sup>	6.11×10 <sup>-4</sup>	4.66×10 <sup>-4</sup>		
313	$x$	0	0.0152	0.0814	0.1091	0.1368	0.1583	2.99×10 <sup>-3</sup>	63.485
	$C_i$	0.8944	0.8792	0.8131	0.7853	0.7576	0.7361		
	$\frac{\partial x}{\partial t}$	0	5.07×10 <sup>-4</sup>	1.36×10 <sup>-3</sup>	9.09×10 <sup>-4</sup>	7.60×10 <sup>-4</sup>	6.59×10 <sup>-4</sup>		
323	$x$	0	0.0465	0.0733	0.0787	0.1234	0.1816	3.39×10 <sup>-3</sup>	
	$C_i$	0.8944	0.8479	0.8211	0.8157	0.771	0.7129		
	$\frac{\partial x}{\partial t}$	0	1.55×10 <sup>-3</sup>	1.22×10 <sup>-3</sup>	6.56×10 <sup>-4</sup>	6.86×10 <sup>-4</sup>	7.56×10 <sup>-4</sup>		

(Conditions: 5 mmol styrene = 0.5806 mL; 5 mmol  $H_2O_2$  = 0.5107 mL; Acetonitrile = 4.5 mL and catalyst = 100 mg).



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

where  $k$ ,  $A$  and  $\exp[-E/(RT)]$  are rate constant, frequency factor and the Boltzmann expression for the fraction of systems having energy in excess of the value  $E$  (the fraction of the reactant molecules), respectively.

Equation (7) can be rearranged to linear form as:

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

The plotting  $\ln k$  against  $1/T$  with the slope is  $-E/R$ , so that the activation energy can be calculated. The activation energy of styrene oxidation with  $H_2O_2$  as oxidant onto  $TiO_2(1500)/SFBC500$  was 63.485 kJ.

It is interesting to compare the activation energy of titania sulfonated fish bone-derived carbon with the results of other studies. In general, the activation energy of chemical reactions in the presence of a solid catalyst in liquid-phase oxidation of styrene with hydrogen peroxide is in the range of 20-80 kJ [43]. The results obtained in this research work are in agreement with these results, suggesting that a low-cost fish bone-derived carbon can be used as a catalyst.

#### 4. Conclusions

The styrene oxidation by  $H_2O_2$  oxidant over titania fish bone-derived carbon has been demonstrated in this research. The sulfonation with  $H_2SO_4$  (1 M) can transform the particulate shape of FBC500 into the cuboid shape of SFBC500. The catalysts surface area was not the determinant in this catalytic reaction. Regardless of the smaller surface area of  $TiO_2/SBFC$ , the titania impregnation and fish bone-derived carbon sulfonation improved styrene conversion and gave high benzaldehyde selectivity. The impregnation titania ( $TiO_2$ ) onto fish bone-derived carbon changed the physical properties and catalytic activity. The amorphous structure of FBC and SFBC were changed to crystalline structure after the impregnation of titania. Higher the amount of titania impregnated onto sulfonated fish bone-derived carbon, higher the catalytic oxidation of styrene by  $H_2O_2$ . Increasing of the carbonization temperature of sulfonated fish bone-derived carbon barely affected the catalytic activity. The kinetic data of styrene oxidation by  $H_2O_2$  followed the first-order reaction model, whereby the reaction rate increases with increasing of reaction temperature. The activation energy of the styrene oxidation reaction

over  $TiO_2(1500)/SFBC500$  catalyst was reported as 63.5 kJ, falling within the range of other typical catalysts. To advocate the green materials synthesis and economic sustainability, this research work successfully demonstrated the styrene oxidation by engineered low-cost fish bone catalysts.

#### Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge research grant Direktorat Riset dan Pengabdian Masyarakat Deputy Bidang Penguatan Riset dan Pengembangan Kementerian Riset dan Teknologi/Badan Riset dan Inovasi TA. 2021 by contract number: 590/UN17.L1/PG/2021.

#### References

- [1] Aberkouks, A., Mekkaoui, A.A., Boualy, B., Houssame, S.E., Ali, M.A., Firdoussi, L.E. (2018). Selective Oxidation of Styrene to Benzaldehyde by Co-Ag Codoped ZnO Catalyst and  $H_2O_2$  as Oxidant. *Adv. Mater. Sci. Eng.*, 2018, 7. DOI: 10.1155/2018/2716435
- [2] Qi, B., Lu, X.H., Zhou, D., Xia, Q.H., Tang, Z.R., Fang, S.Y., Pang, T., Dong, Y.L., (2010). Catalytic epoxidation of alkenes with 30%  $H_2O_2$  over  $Mn^{2+}$ -exchanged zeolites. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 322(1–2), 73-79. DOI: 10.1016/j.molcata.2010.02.019
- [3] Zhan, W., Guo, Y., Wang, Y., Guo, Y., Liu, Y.X., Wang, Y., Zhang, Z., 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
- [4] Nurhadi, M., Kusumawardani, R., Wirawan, T., Sumari, S., Yuan, L.S., Nur, H. (2021). Catalytic Performance of  $TiO_2$ -Carbon Mesoporous Derived from Fish Bones in Styrene Oxidation with Aqueous Hydrogen Peroxide as an Oxidant. *Bull. Chem. React. Eng. Catal.*, 16(1), 88-96. DOI: 10.9767/bcrec.16.1.9729.88-96
- [5] Liu, L., He, W., Fang, Z., Yang, Z., Guo, K., Wang, Z. (2020). From Core-Shell to Yolk-Shell: Improved Catalytic Performance toward  $CoFe_2O_4@Hollow@Mesoporous TiO_2$  toward Selective Oxidation of Styrene. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 59(45), 19938–19951. DOI: 10.1021/acs.iecr.0c03884
- [6] Sakthivel, B., Josephine, D.S.R., Sethuraman, K., Dhakshinamoorthy, A. (2018). Oxidation of styrene using  $TiO_2$ -graphene oxide composite as solid heterogeneous catalyst with hydroperoxide as oxidant. *Catal. Commun.*, 108, 41-45. DOI: 10.1016/j.catcom.2018.01.029

- [7] Milovac, D., Weigand, I., Kovačić, M., Ivanković, M., Ivanković, H. (2018). Highly porous hydroxyapatite derived from cuttlefish bone as TiO<sub>2</sub> catalyst support. *Proces. Appl. Ceramics*, 12(2), 136-142. DOI: 10.2298/PAC1802136M.
- [8] 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(2-3), 209-219. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.01.040
- [9] Ito, S., Kon, Y., Nakashima, T., Hong, D., Konno, H., Ino, D., Sato, K. (2019). Titania-Catalyzed H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Thermal Oxidation of Styrenes to Aldehydes. *Molecules*, 24(14), 1-9. DOI: 10.3390/molecules24142520
- [10] 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. *Inter. J. Chem. Reactor Eng.*, 15(1), 45-55. DOI: 10.1515/ijcre-2016-0088.
- [11] Nurhadi, M. (2017). Modification of Coal Char-loaded TiO<sub>2</sub> 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/brec.12.1.501.55-61
- [12] 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: 10.1016/j.cej.2012.08.041
- [13] Lubis, S. (2013). Porous Carbon-Coated Titania Prepared by In-Situ Polymerization of Styrene and Its Catalytic and Photocatalytic Activities Oxidation of Alkenes. *Ph.D. Dissertation*, Department of Chemistry Science, Universiti Teknologi Malaysia.
- [14] Zhuang, J., Ma, D., Yan, Z., Liu, X., Han, X., Bao, X., Zhang, Y., Guo, X., Wang, X. (2004). Effect of acidity in TS-1 zeolites on product distribution of the styrene oxidation reaction. *Appl. Catal. A-Gen.*, 258(1), 1-6. DOI: 10.1016/j.apcata.2003.06.002
- [15] Lin, K., Pescarmona, P.P., Houthoofd, K., Liang, D., Van Tendeloo, G., Jacobs, P.A. (2009). Direct room-temperature synthesis of methyl-functionalized Ti-MCM-41 nanoparticles and their catalytic performance in epoxidation. *J. Catal.*, 263(1), 75-82. DOI: 10.1016/j.jcat.2009.01.013
- [16] Modak, A., Nandi, M., Bhaumik, A. (2012). Titanium containing periodic mesoporous organosilica as an efficient catalyst for the epoxidation of alkenes. *Catal. Today*, 198(1), 45-51. DOI: 10.1016/j.cattod.2012.03.074
- [17] Parvulescu, V., Anastasescu, C., Constantin, C., Su, B.L. (2003). 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). *Catal. Today*, 78(1-4), 477-485. DOI: 10.1016/S0920-5861(02)00330-9
- [18] Nurhadi, M., Efendi, J., Ling, L.S., Mahlia, T.M.I., Siong, H.C., Yuan, L.S., Chandren, S., Nur, H. (2014). Titanium Dioxide-Supported Sulfonated Low Rank Coal as Catalysts in the Oxidation of Styrene with Aqueous Hydrogen Peroxide. *J. Teknologi*, 69(5), 71-79. DOI: 10.11113/jt.v69.3208.
- [19] Dwiwarno, N., Setyawanta, L.T., Saraswati, R. (2021). Sustainability Management and Planning of Coastal Areas and Small Islands to Ensure Environmental Justice for Fishermen Communities. *J. Environ. Treat. Tech*, 9(1), 117-121. DOI: 10.47277/JETT/9(1)121 .
- [20] Fishery and Aquaculture Country Profiles. Indonesia. Country Profile Fact Sheets. Fisheries and Aquaculture Division (July 2014). Citing Internet sources (3 Feb 2022) URL: <https://www.fao.org/fishery/en/facp/idn?lang=en>.
- [21] Halim, D., Juanri, J. (31 August 2016). Indonesia's aquaculture industry: Key sectors for future growth. Citing Internet sources (accessed on 3 February 2022) URL <https://www.ipsos.com/en/indonesias-aquaculture-industry-key-sectors-future-growth#:~:text=In%20fact%2C%20it%20is%20estimated,0.4%25%20over%20a%20similar%20period.>
- [22] Coppola, D., Lauritano, C., Esposito, F.P., Riccio, G., Rizzo, C., Pascale, D. (2021). Fish waste: From problem to valuable resource. *Marine Drugs*, 19, 116. DOI: 10.3390/md19020116
- [23] Chinglenthoba, C., Das, A., Vandana, S. (2020). Enhanced biodiesel production from waste cooking palm oil, with NaOH-loaded Calcined fish bones as the catalyst. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 27(13), 15925-15930. DOI: 10.1007/s11356-020-08249-7
- [24] Manaf, I.S.A., Yi, C.J., Ab. Rahim, M.H., Maniam, G.P. (2019). Utilization of waste fish bone as catalyst in transesterification of RBD palm oil. *Mater. Today: Proceedings*, 19, 1294-1302. DOI: 10.1016/j.matpr.2019.11.140

- [25] Jeremiah, P.A., Jalil, A.A., Olutoye, M.A. (2019). Heterogeneous catalyst application in biodiesel production: Needs to focus on cost effective and reusable catalysts. *IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng.*, 808, 012013. DOI: 10.1088/1757-899X/808/1/012013
- [26] Chakraborty, R., RoyChowdhury, D. (2013). Fish bone derived natural hydroxyapatite-supported copper acid catalyst: Taguchi optimization of semibatch oleic acid esterification. *Chem. Eng. J.*, 215–216, 491–499. DOI: 10.1016/j.cej.2012.11.064.
- [27] Patel, S., Han, J., Qiu, W., Gao, W. (2015). Synthesis and characterisation of mesoporous bone char obtained by pyrolysis of animal bones, for environmental application. *J. Environ. Chem. Eng.*, 3, 2368-2377. DOI: 10.1016/j.jece.2015.07.031.
- [28] Yin, T., Park, J.W., Xiong, S. (2015). Physico-chemical properties of nano fish bone prepared by wet media milling *LWT - Food Sci. Technol.*, 64(1), 367-373. DOI: 10.1016/j.lwt.2015.06.007
- [29] Zayed, E.M., Sokker, H.H., Albishri, H.M., Farag, A.M. (2013). Potential use of novel modified fishbone for anchoring hazardous metal ions from their solutions. *Ecol. Eng.*, 61, 390-393. DOI: 10.1016/j.ecoleng.2013.09.010
- [30] Szpak, P. (2011). Fish bone chemistry and ultrastructure: implications for taphonomy and stable isotope analysis. *J. Archaeol. Sci.*, 38(12), 3358-3372. DOI: 10.1016/j.jas.2011.07.022
- [31] Boutinguiza, M., Poua, J., Comesaña, R., Lusquiños, F., Carlos, A.d., Leóna, B. (2012). Biological hydroxyapatite obtained from fish bones. *Mater. Sci. Eng.: C*, 32(3), 478-486. DOI: 10.1016/j.msec.2011.11.021
- [32] Poh, N.E., Nur, H., Muhid, M.N.M., Hamdan, H. (2006). Sulphated AIMCM-41: Mesoporous solid Brønsted acid catalyst for dibenzoylation of biphenyl. *Catal. Today*, 114(2-3), 257-262. DOI: 10.1016/j.cattod.2006.01.010
- [33] Peng, L., Philippaerts, A., Ke, X., Van Noyen, J., De Clippel, F., Van Tendeloo, G., Jacobs, P.A., Sels, B.F. (2010). Preparation of sulfonated ordered mesoporous carbon and its use for the esterification of fatty acids. *Catal. Today*, 50(1–2), 140-146. DOI: 10.1016/j.cattod.2009.07.066
- [34] Duprey, E., Beaunier, P., Springuel-Huet, M.A., Bozon-Verduraz, F., Fraissard, J., Manoli, J.M., Brégeault, J.M. (1997). Characterization of Catalysts Based on Titanium Silicalite, TS-1, by Physicochemical Techniques. *J. Catal.*, 165(1), 22-32. DOI: 10.1006/jcat.1997.1462.
- [35] Liu, C., Huang, J., Sun, D., Zhou, Y., Jing, X., Du, M., Wang, H., Li, Q. (2013). Anatase type extra-framework titanium in TS-1: A vital factor influencing the catalytic activity toward styrene epoxidation. *Appl. Catal., A-Gen*, 459, 1-7. DOI: 10.1016/j.apcata.2013.03.013
- [36] Nur, H. (2006). Modification of titanium surface species of titania by attachment of silica nanoparticles. *Mater. Sci Eng. B*, 133, 49-54. DOI: 10.1016/j.mseb.2006.05.003
- [37] Tryba, B., Morawski, A.W., Inagaki, M. (2003). Application of TiO<sub>2</sub>-mounted activated carbon to the removal of phenol from water. *Appl. Catal. B: Environ.*, 41, 427-433. DOI: 10.1016/S0926-3373(02)00173-X
- [38] Padikkaparambil, S., Narayanan, B., Yaakob, Z., Viswanathan, S., Tasirin, S.M. (2013). Au/TiO<sub>2</sub> Reusable Photocatalysts for Dye Degradation. *Int. J. Photoenergy*, 2013, 1-10. DOI: 10.1155/2013/752605
- [39] Tang, B., Lu, X.-H., Zhou, D., Lei, J., Niu, Z.-H., Fan, J., Xia, Q.-H. (2012). Highly efficient epoxidation of styrene and  $\alpha$ -pinene with air over Co<sup>2+</sup>-exchanged ZSM-5 and Beta zeolites. *Catal. Commun.*, 21, 68-71. DOI: 10.1016/j.catcom.2012.01.029
- [40] 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
- [41] Tseng, T.K., Chu, H. (2001). The kinetics of catalytic incineration of styrene over a MnO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Sci. Total Environ.*, 275(1-3), 83-93. DOI: 10.1016/S0048-9697(00)00856-1
- [42] Laidler, K.J. (1988). *Chemical Kinetics*. Second Edition. New Delhi: Tata McGraw-Hill Publishing Company Ltd.
- [43] Alimardanov, H.M., Veliyeva, F.M., Garibov, N.I., Musayeva, E.S. (2020). Kinetic relationships of liquid-phase oxidation of styrene with hydrogen peroxide in the presence of polyoxotungstate modified with cerium cations. *Russian J. Appl. Chem.*, 93, 729-740. DOI: 10.1134/S1070427220050146

## **SURAT PERNYATAAN PENGALIHAN HAK ATAS INVENSI**

Yang bertanda tangan di bawah ini:

1. Nama : Mukhamad Nurhadi  
Pekerjaan : Dosen Pendidikan Kimia FKIP Universitas Mulawarman  
Alamat : Jl. Turi Putih 4 No. 298, Perumahan Bengkuring Blok E, Sempaja Timur, Samarinda, Kalimantan Timur, 75119
2. Nama : Ratna Kusumawardani  
Pekerjaan : Dosen Pendidikan Kimia FKIP Universitas Mulawarman  
Alamat : Jl. D.I Panjaitan No.4 RT 01, Kel. Lempake, Kec. Samarinda Utara, Samarinda, Kalimantan Timur, 75118
3. Nama : Teguh Wirawan  
Pekerjaan : Dosen Kimia FMIPA Universitas Mulawarman  
Alamat : Jl. Dayak Benuaq II BB/06, Kel. Sempaja Selatan, Kec. Samarinda Utara, Samarinda, Kalimantan Timur, 75118

dalam hal ini bertindak untuk dan atas nama para inventor yang bertanda tangan di bawah ini, selaku para inventor dari invensi berjudul:

### **METODE PEMBUATAN KARBON TULANG IKAN SEBAGAI PENDUKUNG KATALIS TITANIA UNTUK OKSIDASI STYRENA**

dan untuk selanjutnya disebut sebagai PARA INVENTOR,

bersama ini menyatakan mengalihkan hak atas invensi tersebut di atas kepada:

Nama : LP2M UNIVERSITAS MULAWARMAN  
Alamat : Jl. Kerayan No.1 Gedung A20, Kampus Gunung Kelua, Samarinda, 75119  
Telp./Faks. : (0541) 741033 / (0541) 748482  
Email : lppm@unmul.ac.id

Demikian Surat Pernyataan ini kami buat secara sadar dan sukarela tanpa paksaan dari pihak manapun untuk dimanfaatkan sebagaimana mestinya.



Samarinda, 5 Juli 2022  
PARA INVENTOR

1. Mukhamad Nurhadi



2. Ratna Kusumawardani



3. Teguh Wirawan



## Deskripsi

### **Metode Pembuatan Karbon Tulang Ikan Sebagai Pendukung Katalis Titania Untuk Oksidasi Styrena**

5

#### **Bidang Teknik Invensi**

Invensi ini mengenai metode pembuatan karbon limbah tulang ikan Bellida sebagai pendukung katalis titania untuk oksidasi styrena; lebih khusus lagi, invensi ini berhubungan dengan metode pembuatan katalis  $\text{TiO}_2$  dengan pendukung karbon limbah tulang ikan dalam reaksi oksidasi styrena. Katalis yang sesuai invensi ini memiliki komponen bahan sebagai berikut biomassa tulang ikan Bellida, asam sulfat pekat sebagai zat pengaktivasi, titanium(IV) isopropoksida sebagai zat yang diimpregnasi.

15

#### **Latar Belakang Invensi**

Reaksi oksidasi senyawa stirena berkataliskan titania ( $\text{TiO}_2$ ) 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. Beberapa paten tentang oksidasi stirena dengan hidrogen peroksida sebagai oksidan menggunakan katalis titania yang didukung berbagai bahan pendukung telah dilakukan. Beberapa katalis yang digunakan untuk reaksi oksidasi yang telah dilakukan adalah pada paten nomor P00201604267 tentang metode untuk oksidasi suatu spesies yang mengandung sulfur dalam tingkat oksidasi di bawah +4, seperti  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{COS}$  dan uap  $\text{S}_8$ , menjadi  $\text{SO}_2$ ; paten nomor W00200503179 katalis untuk penggunaan dalam oksidasi katalitik atau amoksidasi propana atau isobutana dalam fase gas. Katalis-katalis diatas mempunyai aktivitas dan selektifitas produk yang baik dalam oksidasi. Karbon adalah material yang umum digunakan sebagai

35

bahan pendukung katalis karena memiliki sifat yang khas diantaranya murah, inert dan stabil. Terdapat paten-paten yang menggunakan karbon sebagai katalis, antara lain paten dengan nomor IDP000046679 karbon sebagai pendukung katalis paladium; nomor IDP000036008 katalis-katalis tungsten karbida disangga karbon mesopori. Pada invensi 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. Material yang memiliki pori-pori dengan ukuran mesopori sangat penting diperlukan dalam katalis heterogen. Pemakaian karbon mesopori dari tulang ikan sebagai pendukung katalis titania ( $\text{TiO}_2$ ) mempunyai tujuan agar konversi dan selektivitas produk tinggi.

20

#### **Uraian Singkat Invensi**

Tujuan utama dari invensi ini adalah untuk mengatasi permasalahan yang telah ada sebelumnya khususnya metode pembuatan karbon tulang ikan khususnya ikan Bellida sebagai pendukung katalis titania untuk oksidasi styrena. Sesuai dengan invensi ini berupa metode pembuatan katalis yang memiliki komponen bahan sebagai berikut biomassa tulang ikan Bellida, asam sulfat pekat sebagai zat pengaktivasi, titanium(IV) isopropoksida sebagai zat yang diimpregnasi. Tujuan lain dari invensi ini adalah pembuatan katalis titania dari dari limbah tulang ikan yang dapat mempercepat reaksi oksidasi styrena sehingga dapat menghasilkan produk yang memiliki konversi dan selektivitas tinggi serta dapat mengurangi dampak permasalahan lingkungan.

35

#### **Uraian Singkat Gambar**

Gambar 1, adalah diagram alir metode pembuatan Karbon Tulang Ikan Sebagai Pendukung Katalis Titania untuk Oksidasi Styrena.



Gambar 2, adalah gambar katalis titania didukung karbon mesopori dari tulang ikan Bellida.

Gambar 3, adalah gambar katalis titania didukung karbon mesopori dari tulang ikan Bellida yang tampak melalui Scanning Electron Microscope (SEM).

#### **Uraian Lengkap Invensi**

Invensi ini berhubungan dengan metode pembuatan katalis titania didukung karbon mesopori dari tulang ikan Bellida. Katalis ini didukung oleh material yang berasal dari karbon mesopori tulang ikan Bellida yang dibuat melalui proses preparasi, karbonasi, sulfonasi, impregnasi, dan kalsinasi. Katalis ini dibuat bertujuan untuk menghasilkan produk dari reaksi oksidasi styrena dengan konversi dan selektivitas yang tinggi. Katalis titania berpendukung karbon mesopori dari tulang ikan Bellida ini dibuat melalui 5 tahapan khusus yang ditunjukkan pada Gambar 1, yaitu tahap pertama adalah preparasi. Preparasi ini merupakan tahap memisahkan tulang ikan dari zat organik yang masih menempel pada tulang dengan cara perebusan hingga suhu 90-110 °C. Tahap kedua adalah karbonasi. Tahap karbonasi ini adalah tahap perubahan tulang ikan menjadi karbon tulang ikan. Karbonasi dilakukan pada tulang ikan Bellida dimasukkan furnace dengan pemanasan suhu 500 °C selama 2 jam. Tulang ikan Bellida yang awalnya berwarna putih tulang berubah menjadi karbon yang berwarna hitam. Tahap ketiga adalah penggerusan dan pengayakan. Karbon tulang ikan Bellida digerus dan diayak menggunakan ayakan 100 mesh. Tahap keempat adalah sulfonasi. Serbuk karbon tulang ikan Bellida disulfonasi menggunakan asam sulfat pekat 98% dengan perbandingan 1:6 (1 gram karbon ikan Bellida: 6 mL asam sulfat 98%) dengan dihomogenkan menggunakan stirer selama 6 jam, kemudian didiamkan selama 12 jam. Tahap kelima adalah impregnasi. Serbuk karbon aktif tulang ikan Bellida diimpregnasi dengan larutan titanium(IV) isopropoksida hingga pelarutnya menguap. Tahap keenam adalah kalsinasi. Serbuk karbon aktif yang diimpregnasi titania dikalsinasi dengan furnace pada suhu 350 °C selama 2 jam. Terbentuklah katalis titania didukung karbon mesopori dari tulang ikan Bellida yang berwarna hitam keabu abuan yang ditunjukkan pada Gambar 2. Secara detail bentuk katalis Katalis titania didukung karbon mesopori dari

tulang ikan Bellida ini diamati menggunakan Scanning Electron Microscopy (SEM) ditunjukkan pada Gambar 3. Katalis ini dapat mengubah styrena menjadi produk dengan konversi sebesar 23% dimana 90% produk yang dihasilkan berupa benzaldehid.

5

10

15

20

25

30

35

**Klaim 1**

Suatu metode pembuatan katalis titania didukung karbon mesopori dari tulang ikan Bellida memiliki 5 tahapan-tahapan sebagai berikut:

- a. Tulang ikan direbus dengan air sampai suhu 90-110 °C;
- b. Tulang ikan dibersihkan hingga benar-benar bersih;
- c. Tulang ikan di keringkan dengan oven pada suhu 90-10 110 °C;
- d. Tulang ikan dikarbonasi pada suhu 500°C selama 2 jam hingga menjadi karbon;
- e. Karbon tulang ikan digerus dan diayak dengan ayakan 200 mesh;
- 15 f. Serbuk karbon tulang ikan diaktivasi dengan asam sulfat pekat dengan perbandingan 1:6 (1 gram karbon : 6 mL asam sulfat pekat 98%) menggunakan metode Batch selama 3 jam kemudian didiamkan selama 12 jam;
- 20 g. Karbon aktif serbuk tulang ikan dicuci dengan akuades hingga pH mendekati netral;
- h. Karbon aktif dikeringkan menggunakan oven pada suhu 110 °C selama 12 jam;
- i. Karbon aktif tulang ikan diimpregnasi menggunakan 25 larutan titanium(IV) isopropoksida (2,4 wt%) hingga keseluruhan aseton menguap, sisa aseton dicuci dengan etanol selanjutnya dikeringkan di Oven suhu diatas 80°C;
- 30 j. Karbon impregnasi  $Ti^{4+}$  dikalsinasi pada suhu 350 °C selama 2 jam;

- k. Hasil yang diperoleh berupa karbon tulang ikan sebagai pendukung katalis titania ( $\text{TiO}_2$ );
- l. Katalis titania didukung karbon mesopori dari tulang ikan berwarna hitam keabu-abuan, dapat digunakan untuk mengubah styrena menjadi produk dengan konversi sebesar 23% dimana 90% produk yang dihasilkan berupa benzaldehid, dengan karakterisasi sebagai berikut:
- 10 - Berbentuk padatan kristal berukuran 200 mesh, berwarna hitam keabu-abuan, memiliki permukaan yang kasar dan berpori;
  - Memiliki luas permukaan  $13,9 \text{ m}^2/\text{g}$ , volume pori  $0,0350 \text{ cc/g}$  termasuk dalam kategori mesopori;
  - 15 - Memiliki puncak-puncak pada  $2\theta = 25,9; 31,8; 46,8; 49,6; 53,4$  and  $64,4$ ;
  - Mampu mengubah styrena menjadi produk dengan konversi sebesar 23% dimana 90% produk yang dihasilkan berupa benzaldehid.
- 20

Abstrak**METODE PEMBUATAN KARBON TULANG IKAN SEBAGAI PENDUKUNG KATALIS  
TITANIA UNTUK OKSIDASI STYRENA**

5

Invensi terkait tentang metode pembuatan karbon tulang ikan Bellida sebagai pendukung katalis titania( $\text{TiO}_2$ ). Katalis yang sesuai invensi ini memiliki komponen bahan sebagai berikut biomassa tulang ikan Bellida, asam sulfat pekat sebagai zat pengaktivasi, titanium(IV) isopropoksida sebagai zat yang diimpregnasi. Metode pembuatan katalis sesuai invensi ini melalui proses preparasi, karbonasi, aktivasi, dan impregnasi, dan kalsinasi. Hasil yang diperoleh berupa karbon tulang ikan sebagai pendukung katalis titania ( $\text{TiO}_2$ ) dengan karakterisasi sebagai berikut berbentuk padatan kristal berukuran 200 mesh, berwarna hitam keabu-abuan, memiliki permukaan yang kasar dan berpori; memiliki luas permukaan 13,9  $\text{m}^2/\text{g}$ , volume pori 0,0350 cc/g termasuk dalam kategori mesopori; memiliki puncak-puncak pada  $2\theta = 25,9; 31,8; 46,8; 49,6; 53,4$  and  $64,4$ ; mampu mengubah styrena menjadi produk dengan konversi sebesar 23% dimana 90% produk yang dihasilkan berupa benzaldehid.

25

30

5

10