

Reka Bentuk Pasir Pantai Mesoliang bagi Penyahoksigenan Bermangkin Minyak Masak Terpakai kepada Bahan Api Keterbaharuan (Mesostructured Beach Sand Design for Catalytic Deoxygenation of Waste Cooking Oil to Renewable Fuels)

DARFIZZI DERAWI^{1*} & NURUL HUDA MOHD ZAHIDI¹ & KHAIRUL BASYAR BAHARUDIN²

¹*Department of Chemical Sciences, Faculty of Science and Technology, Universiti Kebangsaan Malaysia, 43600 UKM Bangi, Selangor, Malaysia*

²*Faculty of Biotechnology and Biomolecular Sciences, Universiti Putra Malaysia, 43400 UPM Serdang, Selangor, Malaysia*

Diserahkan: 15 Julai 2023/Diterima: 17 Oktober 2023

ABSTRAK

Kajian ini memfokus kepada reka bentuk mangkin dwilogam NiCo tersokong atas permukaan pasir pantai terawat HCl (P-HCl) untuk tindak balas penyahoksigenan minyak masak terpakai bagi menghasilkan hidrokarbon cecair gasolin, diesel dan bahan api jet. Mangkin dwilogam berkandungan Ni (10 %bt.) dan Co (10 %bt.) disediakan melalui kaedah pengisitepuan bagi menghasilkan mangkin NiCo/P-HCl. P₀, P-HCl dan NiCo/P-HCl telah dilakukan pencirian fizikal dan aktiviti pemangkinan telah diuji melalui tindak balas penyahoksigenan. Prestasi mangkin dinilai dari segi peratusan hasil tindak balas dan kepilihan mengikut julat karbon gasolin (C₈-C₁₁), diesel (C₁₁-C₁₇) dan bahan api jet (C₈-C₁₆). Perawatan HCl telah bertindak balas dengan logam oksida yang mempunyai keelektropositifan yang lebih tinggi (Al₂O₃ dan Fe₂O₃), seterusnya menyebabkan pengurangan komposisi logam oksida tersebut, masing-masing sebanyak 10.0% dan 12.5%. Pengurangan komposisi logam oksida telah mempengaruhi keporosan penyokong pasir yang telah dirawat. Setelah pemuatan logam Ni dan Co, mangkin berstruktur mesoliang (5.9 nm) terhasil dengan peningkatan luas permukaan (22.5 m²/g) dan isi padu liang (0.032 cm³/g). Mangkin NiCo/P-HCl telah berjaya menukarkan minyak masak terpakai kepada hidrokarbon cecair sebanyak 71%, mengikut keutamaan kepilihan produk iaitu bahan api jet (86%), diesel (83%) dan gasolin (17%). Penukaran minyak masak terpakai kepada produk bahan api keterbaharuan bakal memberikan nilai tambah dan menyokong kepada inisiatif teknologi hijau serta kitaran ekonomi yang mampan.

Kata kunci: Bahan api keterbaharuan; pasir pantai; penyahoksigenan; perawatan asid hidroklorik

ABSTRACT

This study focuses on the design of NiCo bimetallic catalysts supported on the surface of HCl treated beach sand (P-HCl) for the deoxygenation reaction of used cooking oil to produce liquid hydrocarbons of gasoline, diesel, and jet fuel. A bimetallic catalyst containing Ni (5 wt.%) and Co (5 wt.%) was prepared through the impregnation method to produce a NiCo/P-HCl catalyst. P₀, P-HCl and NiCo/P-HCl were physically characterized and the catalytic activity was tested through the deoxygenation reaction. Catalyst performance was evaluated in terms of percentage reaction yield and selectivity according to the carbon range of gasoline (C₈-C₁₁), diesel (C₁₁-C₁₇), and jet fuel (C₈-C₁₆). HCl treatment has caused a reduction in the composition of more electropositive metal oxides, Al₂O₃ and Fe₂O₃ by 10.7% and 8.4%. The NiCo/P-HCl catalyst has successfully converted waste cooking oil to liquid hydrocarbons by 71%, according to the priority of product selection which is jet fuel (86%), diesel (83%), and gasoline (17%). The conversion of waste cooking oil to renewable fuel products will provide added value and support to green technology initiatives as well as sustainable economic cycle.

Keywords: Beach sand; deoxygenation; hydrochloric acid treatment; renewable fuels

PENGENALAN

Dalam beberapa tahun kebelakangan ini, dunia telah menyaksikan keperluan mendesak untuk mencari alternatif sumber tenaga mampan bagi meminimumkan kesan buruk perubahan iklim dan mengurangkan pergantungan kepada bahan api fosil (Alalwan, Alminshid & Aljaafari 2021). Sumber bahan api keterbaharuan telah mendapat perhatian penting kerana potensinya untuk menangani isu keselamatan tenaga dan pencemaran alam sekitar. Cabaran utama dalam menukarkan bahan suapan kepada produk biotenaga ini adalah pembangunan tindak balas pemangkinan yang berkaitan. Cabaran ini bermula dengan reka bentuk mangkin yang sesuai dan menunjukkan aktiviti pemangkinan yang baik bagi menghasilkan hasil tindak balas dan kepilihan produk bahan api yang baik. Ciri keporosan perlu diambil kira dalam reka bentuk mangkin. Mangkin bersaiz nano merupakan teknologi terbaik buat masa kini dan terbukti dalam menukarkan bahan suapan kepada produk yang diinginkan. Nanomangkin terbahagi kepada tiga kumpulan utama iaitu mikroliang (saiz di bawah 2 nm), mesoliang (2-50 nm) dan makroliang (50-100 nm). Walau bagaimanapun, saiz diameter liang mangkin dan jenis bahan suapan juga memainkan peranan penting dalam tindak balas bermangkin (Kamaruzaman, Taufiq-Yap & Derawi 2020; Lucantonio et al. 2023). Mangkin bersaiz mikroliang amat ideal untuk tindak balas menggunakan bahan suapan berbentuk gas. Manakala, mangkin bersaiz mesoliang sesuai untuk menukarkan bahan suapan berbentuk cecair (Norshakirah et al. 2022). Sementara itu, mangkin bersaiz makroliang tidak ideal untuk digunakan dalam tindak balas kimia kerana memberikan hasil tindak balas dan kepilihan yang rendah. Tindak balas kimia berlaku apabila permukaan reaktan-mangkin saling bersentuhan ketika berlaku jerapan. Jerapan berkesan akan memberikan tindak balas kimia yang diinginkan. Jika saiz liang terlalu besar, kadar jerapan berkesan akan berkurangan. Manakala, jika saiz liang terlalu kecil, mungkin akan menyukarkan dan menghadkan reaktan bendalir yang lebih likat untuk menerusi keliangan mangkin bagi menghasilkan tindak balas. Masa dan kadar tindak balas optimum yang diperlukan juga akan bertambah. Oleh itu, pertimbangan terhadap saiz keliangan mangkin amatlah penting sewaktu proses pembangunan mangkin bagi sesuatu tindak balas.

Minyak masak terpakai (WCO) merupakan sisa domestik yang terhasil daripada proses penyediaan makanan. Sisa ini boleh menyebabkan permasalahan kepada kesihatan dan persekitaran. Saban tahun

menunjukkan peningkatan terhadap kuantiti penghasilan WCO seiring dengan pertambahan penduduk dan kepesatan industri penghasilan makanan. Saiz pasaran minyak masak terpakai global mencecah AS\$ 6.1 Bilion pada 2022. Kumpulan IMARC menjangkakan pasaran bakal mencecah AS\$ 8.9 Bilion menjelang 2028, menunjukkan kadar pertumbuhan (CAGR) sebanyak 6.3% sepanjang 2023-2028 (IMARC 2023). Pelupusan sisa minyak masak yang kebanyakannya diperolehi daripada industri pemprosesan makanan, restoran dan isi rumah menimbulkan cabaran alam sekitar yang besar. Pelupusan yang tidak betul membawa kepada penyumbatan dalam sistem pembetung dan mempunyai kesan buruk ke atas ekosistem akuatik.

Penyahoksigenan bermangkin muncul sebagai salah satu teknologi utama yang mampu menghasilkan bahan api keterbaharuan. Mangkin yang direka dengan baik dapat meningkatkan aktiviti pemangkinan dan kepilihan produk yang diinginkan. Proses ini secara selektif mengeluarkan oksigen daripada struktur kimia bahan suapan, seterusnya menghasilkan pengeluaran produk hidrokarbon cecair yang mempunyai julat hidrokarbon hampir menyerupai bahan api fosil konvensional. Tindak balas penukaran bermangkin penyahoksigenan sisa minyak masak boleh menghasilkan komposisi hidrokarbon gasolin, diesel dan bahan api jet yang sesuai untuk diproses menggunakan teknologi dan infrastruktur sedia ada. Secara tidak langsung, teknologi ini menawarkan pengurangan pelepasan gas rumah hijau berbanding dengan sumber bahan api fosil konvensional melalui pendekatan karbon neutral, yang mana WCO merupakan sisa buangan yang berasal daripada produk hiliran tanaman kelapa sawit yang menggunakan karbon dioksida dalam proses fotosintesis berkaitan.

Pasir pantai pada umumnya mampu berfungsi sebagai penyokong mangkin yang baik dalam penyediaan mangkin kerana faktor ketersediaan, boleh diperbaharui dan keberkesanan kos. Pasir pantai juga mempunyai kandungan utama SiO_2 dan mampu bertindak sebagai penyokong mangkin. Namun, penggunaan pasir pantai secara terus adalah tidak begitu ideal bagi melakukan tindak balas penyahoksigenan WCO. Sifat keporosan pasir pantai perlu ditingkatkan bagi memberikan hasil tindak balas dan kepilihan produk bahan api yang lebih baik. Proses perawatan pasir pantai perlu dilakukan bagi tujuan ini. Keoporosan mangkin yang bakal disediakan akan lebih baik setelah pemuatan logam dilakukan pada permukaan dan keliangan pasir terawat. Salah satu proses perawatan pasir yang berkesan dan mudah untuk dilakukan adalah

dengan menggunakan asid hidroklorik (HCl) (Gross 1960; Rampe et al. 2023). Pasir pantai terdiri daripada komposisi logam oksida utama iaitu SiO_2 (93.9 %), Al_2O_3 (2.0 %) dan Fe_2O_3 (1.6 %). Proses perawatan HCl terhadap pasir pantai akan menyebabkan logam-logam oksida akan bertindak balas dengan HCl (Rampe et al. 2023), seterusnya menyebabkan komposisinya berkurangan. Oleh itu, keadaan ini akan mempengaruhi sifat keporosan dan permukaan pasir pantai. Rawatan HCl bakal mengubah suai sifat keporosan dan permukaan pasir pantai, meningkatkan aktiviti pemangkin dan kestabilannya. Penggunaan pasir pantai terawat sebagai bahan utama dalam penyediaan mangkin merupakan salah satu kaedah alternatif untuk menghasilkan mangkin hijau daripada sumber alami.

Dalam kajian ini, pasir pantai (P_0) akan dirawat menggunakan HCl bagi menghasilkan penyokong pasir pantai terawat (P-HCl). Kemudian, proses pemuatan logam Ni dan Co akan dilakukan bagi menghasilkan mangkin NiCo/P-HCl. Proses pencirian bahan akan dilakukan bagi melihat pengaruh perawatan HCl dan pemuatan logam NiCo terhadap sifat keporosan P_0 , P-HCl dan mangkin NiCo/P-HCl. Tindak balas penyahoksigenan WCO menggunakan mangkin NiCo/P-HCl bagi menghasilkan bahan api keterbaharuan akan dilakukan bagi menentukan prestasi mangkin yang disediakan.

BAHAN DAN KAEDAH

BAHAN KIMIA

WCO diperoleh daripada restoran di sekitar Bandar Baru Bangi, Selangor, Malaysia. WCO ditapis bagi mengasingkan bendasing secara fizikal sebelum digunakan secara terus dalam tindak balas penyahoksigenan. Bahan kimia yang digunakan dalam kajian ini adalah asid hidroklorik (3M), Nikel Nitrat dan Kobalt Nitrat. Kesemua bahan kimia yang digunakan dalam kajian ini diperoleh daripada Sigma-Aldrich. Sebatian piawai alkana berantai C8-C20 (Sigma-Aldrich) digunakan bagi tujuan pengecaman komposisi hasil tindak balas menggunakan teknik analisis kromatografi gas.

KAEDAH

Perawatan HCl terhadap Pasir Pantai

Pasir pantai telah diperoleh dari Pantai Morib, Banting, Selangor. Prarawatan yang dilakukan dalam menyediakan penyokong mangkin ini berdasarkan kajian lepas oleh

Trisunaryanti et al. (2020). P_0 dibasuh dengan air suling untuk membuang sisa klorin (Cl^-) sebelum dikeringkan di dalam ketuhar pada suhu $100\text{ }^\circ\text{C}$. P_0 yang telah dibasuh dikeringkan semalaman untuk membuang lebih air pada permukaan pasir. Untuk menghasilkan penyokong P-HCl, 100 g P_0 yang telah dikeringkan sebelum ini dimasukkan ke 400 mL 6M asid hidroklorik (HCl). Larutan tersebut dikacau pada kelajuan yang tetap selama lima jam. Kemudian, larutan tersebut ditapis dan baki pepejal diambil seterusnya dibasuh menggunakan air suling sehingga tiada warna kekuningan yang tinggal pada larutan pasir pantai.

Penyediaan Mangkin NiCo/P-HCl

Proses pemuatan logam Ni dan Co ke permukaan P-HCl dilakukan menggunakan kaedah pengisitepuan. Sebanyak 2 g penyokong P-HCl yang telah disediakan sebelum ini dicampurkan ke dalam air suling. Kemudian, prakursor logam Ni dan Co yang telah dihitung berat dimasukkan sebanyak 10 %bt. masing-masing ke dalam campuran penyokong dan air suling. Larutan telah dikacau selama dua puluh empat (24) jam pada suhu bilik pada kelajuan tetap. Seterusnya, larutan disimpan pada suhu $100\text{ }^\circ\text{C}$ semalaman dalam ketuhar makmal. Setelah itu, sampel mangkin dikalsinkan selama lima jam pada $550\text{ }^\circ\text{C}$ dengan kadar tanjakan $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ sebelum dikisar halus.

Penyahoksigenan WCO

WCO ditukarkan kepada produk bahan api keterbaharuan melalui tindak balas penyahoksigenan tanpa pelarut dan bebas hidrogen bermangkin NiCo/P-HCl. Tindak balas dijalankan secara berkelompok di dalam kelalang tiga leher 250 mL menggunakan 10 g WCO dan 0.5 g (5%) mangkin NiCo/P-HCl tanpa kehadiran hidrogen dan pelarut (Kamaruzaman, Taufiq-Yap & Derawi 2020). Sebelum uji kaji dijalankan, gas nitrogen dialirkan terlebih dahulu selama 30 minit ke dalam kelalang tindak balas bagi tujuan penyediaan keadaan tindak balas yang lengai. Aliran gas N_2 yang digunakan adalah pada kadar 50 mL/min. Kemudian tindak balas penyahoksigenan dijalankan pada suhu $350\text{ }^\circ\text{C}$ selama 2 jam dan dikacau pada kelajuan tetap. Hasil tindak balas akan bertukar menjadi gas, kemudian tersuling, seterusnya terkondensasi untuk dikumpulkan di dalam kelalang hasil tindak balas. Hasil tindak balas akan ditimbang dan diuji menggunakan analisis Kromatografi gas dengan pengesan nyala pengionan (GC-FID).

Pencirian Mangkin dan Hasil Hidrokarbon

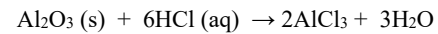
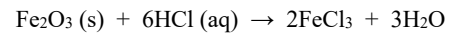
Kesemua sampel P₀, P-HCl, mangkin NiCo/P-HCl dilakukan analisis pencirian fizikal dan morfologi. Pencirian fizikal termasuklah analisis pendarfluor sinar-X (XRF), analisis belauan sinar-X (XRD) dan analisis isoterma jerapan-nyahjerapan N₂ menggunakan logaritma Berrett-Emmett-Teller (BET), Berret-Joyner-Halenda (BJH). Manakala, pencirian morfologi melibatkan analisis mikroskopi elektron penghantaran (TEM). Analisis komposisi minyak dan profil asid lemak WCO pula dilakukan menggunakan analisis kromatografi cecair berprestasi tinggi (HPLC) dan kromatografi gas (GC) (Noor Azira et al. 2022). Peratusan hasil mengikut kepilihan rantai hidrokarbon pula dijalankan menggunakan GC-FID bagi menentukan aktiviti pemangkinan (Asikin-Mijan et al. 2016). Pengiraan peratus hasil dan kepilihan produk gasolin, diesel dan bahan api jet adalah berdasarkan kawasan kromatogram gas terhasil.

KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN

KOMPOSISI LOGAM OKSIDA PASIR PANTAI

Pasir pantai terdiri daripada komposisi logam oksida utama iaitu SiO₂ (93.9 %), Al₂O₃ (2.0 %) dan Fe₂O₃ (1.6 %). Proses perawatan HCl terhadap P₀ telah menyebabkan kedua-dua Al₂O₃ dan Fe₂O₃ berkurang sebanyak 10.0% dan 12.5% pada sampel P-HCl. Manakala, jumlah komposisi SiO₂ kelihatan berlaku peningkatan sedikit pada sampel P-HCl. Keadaan ini boleh dihubungkan dengan pengaruh keelektropositifan logam oksida dan kereaktifan terhadap tindak balas dengan HCl. Apabila membandingkan keelektropositifan Al₂O₃, Fe₂O₃ dan SiO₂, adalah penting mengetahui bahawa keelektropositifan merujuk kepada

kecenderungan sesuatu unsur untuk kehilangan elektron dan membentuk ion positif (Khanna, Verma & Kapila 2008). Secara umum, keelektropositifan akan meningkat apabila sesuatu unsur logam menuruni kumpulan dalam jadual berkala dan berkurangan apabila merentasi lajur dari kiri ke kanan jadual berkala. Oleh itu, daripada tiga sebatian yang dinyatakan, Al₂O₃ adalah yang paling elektropositif. Fe₂O₃ adalah kurang elektropositif berbanding dengan Al₂O₃. Fe terletak dalam Kumpulan 8 jadual berkala. Manakala, SiO₂ adalah bersifat paling rendah keelektropositifan berbanding ketiga-tiga sebatian yang terlibat. Si terletak dalam Kumpulan 14 jadual berkala dan mempunyai empat elektron valens. Walaupun silikon boleh kehilangan atau berkongsi elektron sedikit sebanyak, ia tidak reaktif seperti aluminium atau besi. Ringkasnya, Al₂O₃ adalah yang paling elektropositif, diikuti oleh Fe₂O₃, dan kemudian silikon oksida (SiO₂). Oleh itu, apabila penyokong pasir dirawat menggunakan HCl, Fe₂O₃ dan Al₂O₃ lebih mudah untuk bertindak balas dengan HCl berbanding SiO₂ kerana lebih reaktif seperti persamaan kimia berikut:



Jadual 1 juga menunjukkan komposisi NiO dan CoO direkodkan pada sampel mangkin NiCo/P-HCl, masing-masing sebanyak 9.9% dan 10.8%. Jumlah ini mewakili peratusan muatan sebenar bagi NiO dan CoO pada permukaan P-HCl melalui kaedah pengisitepuan.

ANALISIS PEMBELAUAN SINAR X (XRD)

Penghabluran dan ketulenan fasa P₀ dicirikan oleh difraktometer sinar-X (XRD). Berdasarkan Rajah 1, kehabluran SiO₂ yang tinggi ditunjukkan oleh puncak

JADUAL 1. Peratusan komposisi logam oksida dalam sampel

Logam oksida	Komposisi (%)		
	P ₀	P-HCl	NiCo/P-HCl
SiO ₂	93.9	94.7	75.6
Al ₂ O ₃	2.0	1.8	1.1
Fe ₂ O ₃	1.6	1.4	0.9
NiO	n/a	n/a	9.9
CoO	n/a	n/a	10.8
Lain-lain	2.5	2.1	1.7

n/a – tidak berkaitan

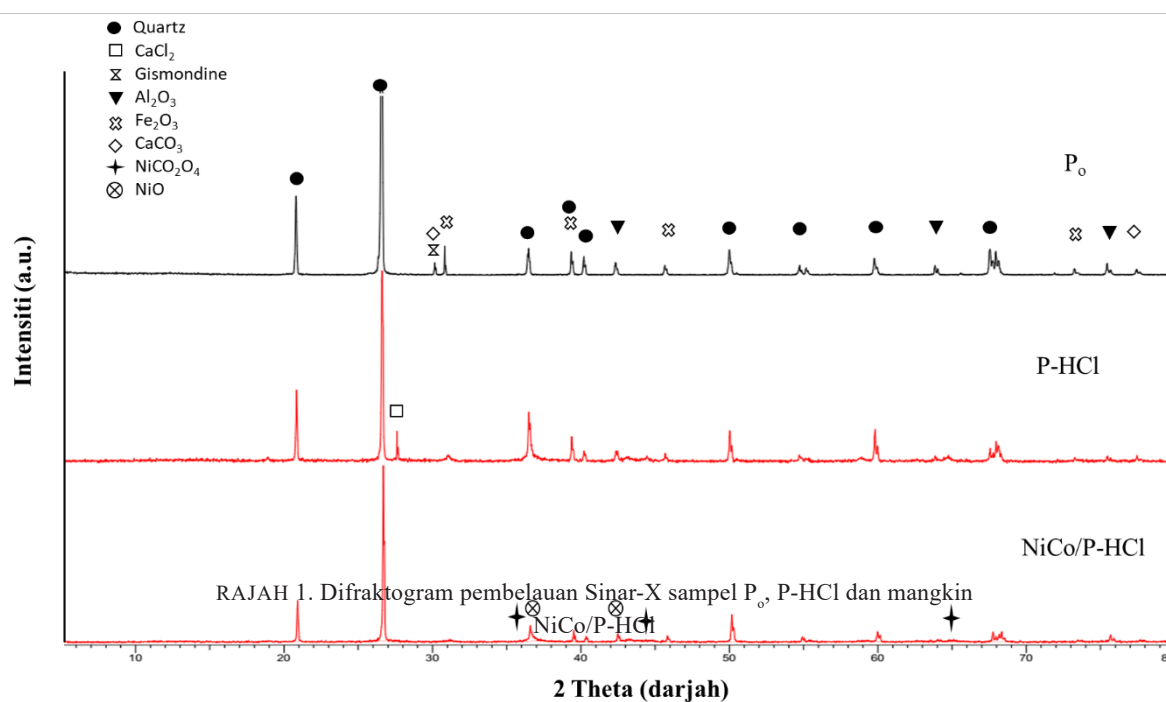
keamatan tinggi pada 20.86° , 26.60° , 36.54° , 50.14° , 59.96° dan 68.15° yang sepadan dengan sempurna dengan corak difraksi rujukan SiO_2 (JCPDS 01-975). Ini juga mengesahkan bahawa agregat kasar dan halus yang dominan bagi komposisi SiO_2 sampel P_0 terikat dalam bentuk kuarza (He et al. 2022; Ningsih et al. 2023; Pan et al. 2021). Sebaliknya, keamatan rendah dengan keterlihatan rendah Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Gismodine ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) dan CaCO_3 XRD memuncak pada difraktogram P_0 . Sumber $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ dan CaCO_3 dalam P_0 dipercayai diperoleh daripada pecahan karang dalam pasir pantai (He et al. 2022).

Kesan pengurangan komposisi pasir pantai terawat HCl juga dapat dilihat pada belauan XRD P-HCl. Keamatan puncak XRD $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ dan CaCO_3 berkurangan dengan ketara seperti yang ditunjukkan oleh difraktogram P-HCl. Puncak pembelauan Al_2O_3 dan Fe_2O_3 juga berkurangan pada difraktogram P-HCl, namun keamatan puncak pembelauan kuarza (SiO_2) secara relatifnya tidak mempunyai perubahan signifikan. Pemuatan spesies Ni dan Co pada permukaan penyokong P-HCl dan penggunaan suhu pengkalsinan yang tinggi semasa sintesis mangkin NiCo/P-HCl sedikit sebanyak memberikan kesan terhadap pengurangan puncak pembelauan kuarza SiO_2 dan akhirnya menurunkan Al_2O_3 dan Fe_2O_3 , sekali gus mengesahkan kehabluran tinggi dan ketulenan fasa kuarza dalam P-HCl sebagai penyokong mangkin. Pemuatan spesies Ni dan Co pada penyokong P-HCl ditunjukkan oleh puncak pembelauan XRD yang sangat kecil NiO (37.22° dan 43.19°) dan puncak pengesanan rendah NiCO_2O_4 (36.9° , 44.6° dan

59.4°) kemudian mengesahkan lagi kehadiran kedua-dua spesies pada mangkin NiCo/P-HCl oleh analisis komposisi unsur XRF pada Jadual 1 (Kamaruzaman, Taufiq-Yap & Derawi 2020). Puncak bagi spesies Co pada pembelauan XRD tidak dapat dikesan serta pengesanan rendah bagi spesies Ni adalah kerana kedua-dua spesies telah tersebar dengan baik dan sekata menerusi liang-liang dan permukaan penyokong P-HCl (Yang et al. 2017).

SIFAT KEPOROSAN P_0 , P-HCl DAN MANGKIN NiCo/P-HCl

Perawatan HCl terhadap penyokong P_0 menyebabkan sebahagian daripada komposisi logam oksida terurai dan mempengaruhi keporosan P-HCl. Jadual 2 menunjukkan analisis jerapan fizikal menggunakan logaritma Berret-Emmett-Teller (BET) dan Berret-Joyner-Halenda (BJH) membuktikan bahawa luas permukaan P-HCl ($0.1 \text{ m}^2/\text{g}$) berkurangan berbanding P_0 ($0.4 \text{ m}^2/\text{g}$). Manakala isi padu liang dan purata diameter liang meningkat daripada $0.001 \text{ cm}^3/\text{g}$ kepada $0.007 \text{ cm}^3/\text{g}$ dan 11 nm kepada 153.6 nm . Keadaan ini berpunca daripada penguraian dan kehilangan sebahagian daripada logam oksida yang terkandung dalam P_0 semasa proses perawatan HCl berlaku, lalu terbentuk beberapa liang dan membesarkan saiz liang, juga memberikan impak kepada pengurangan luas permukaan. Manakala, setelah pemuatan NiO dan CoO dilakukan, berlaku peningkatan luas permukaan dan isi padu liang terhadap mangkin NiO-CoO/P-HCl iaitu $22.5 \text{ m}^2/\text{g}$ dan $0.032 \text{ cm}^3/\text{g}$ dengan pengecilan saiz liang kepada mesoliam (5.9 nm). Keadaan ini disebabkan



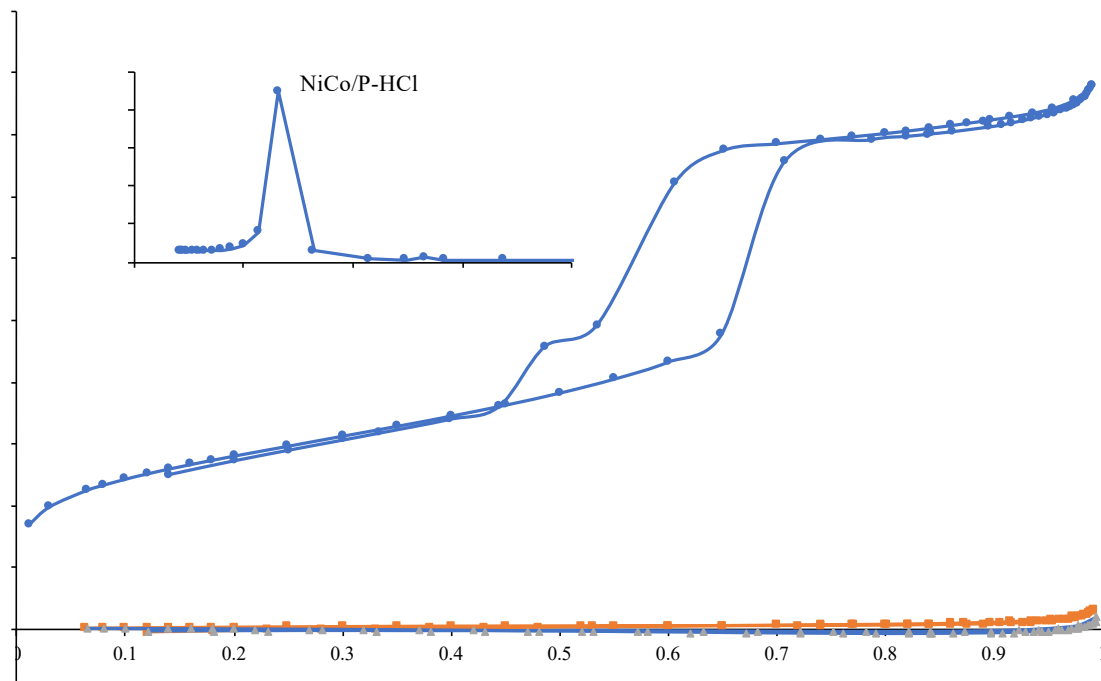
oleh logam-logam NiO dan CoO telah menempat di sebahagian besar bahagian dalam liang-liang dan juga di atas permukaan pasir terawat, seterusnya mempengaruhi keporosan mangkin yang terhasil.

Jenis liang yang terdapat pada penyokong dan mangkin dapat dijelaskan berdasarkan graf penyerapan-penyahjerapan N_2 isoterma (Rajah 2). Berdasarkan rajah ini NiCo/P-HCl menunjukkan jenis isoterma IV (mesoliang), manakala P_0 dan P-HCl menunjukkan jenis isoterma III (campuran makroliang atau/dan mesoliang) menurut kelas Kesatuan Kimia Tulen dan Gunaan Antarabangsa (IUPAC). Bagi mangkin NiCo/P-HCl, jenis isoterma konsisten dengan purata diameter liang pori (5.9 nm) seperti yang direkodkan dalam Jadual 2. Berdasarkan Rajah 2, pola penyerapan penyahjerapan N_2 isoterma bagi mangkin NiCo/P-HCl menunjukkan

jenis gelung histeresis H5 menurut kelas IUPAC. Manakala, lengkung isoterma jerapan-nyahjerapan bagi P_0 dan P-HCl tidak menunjukkan kehadiran liang-liang yang signifikan. Kedua-dua sampel menunjukkan lengkung isoterma jerapan-nyahjerapan 'Type III'. Tiada pembentukan monolapisan yang boleh dikenal pasti, bermakna interaksi penyerap-penjerap kini agak lemah dan molekul terjerap berkelompok di sekeliling tapak pada permukaan pepejal tidak berliang atau makroliang (Thommes et al. 2015). Pemerhatian ini disokong dengan nilai luas permukaan P_0 dan P-HCl (0.4 dan 0.1 m^2/g) dan isi padu liang (0.001 cm^3/g dan 0.007 cm^3/g) yang rendah telah dinyatakan pada Jadual 2. Rajah 3 merupakan ilustrasi bagi menggambarkan keadaan keporosan pasir pantai sebelum dan selepas perawatan HCl dilakukan, juga apabila pemuatan logam Ni dan Co dilakukan pada

JADUAL 2. Luas permukaan dan sifat liang penyokong dan mangkin

Mangkin	Luas permukaan (m^2/g)	Isi padu liang ($10^{-2} cm^3/g$)	Purata diameter liang (nm)
P_0	0.4	0.1	11.0
P-HCl	0.1	0.7	153.6
NiCo/P-HCl	22.5	3.2	5.9



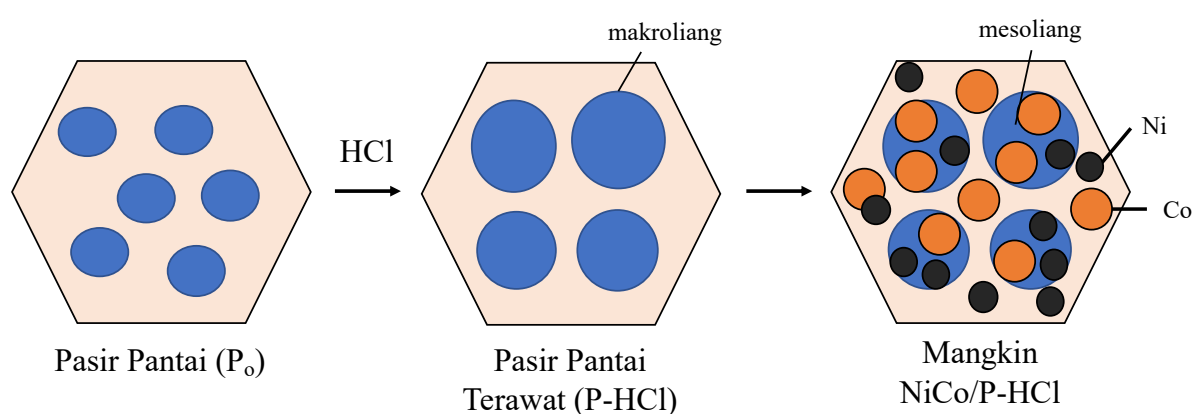
RAJAH 2. Isoterma jerapan-nyahjerapan P_0 , P-HCl dan NiCo/P-HCl

permukaan dan liang-liang P-HCl. Struktur mesoliang mangkin NiCo/P-HCl adalah amat sesuai untuk digunakan bagi tindak balas penyahoksigenan WCO, memandangkan bahan suapan berbentuk cecair likat. Struktur mikroliang dan makroliang tidak sesuai untuk dijadikan mangkin dalam tindak balas ini kerana boleh merendahkan hasil tindak balas dan kepilihan produk tindak balas. Liang yang terlalu sempit akan menyebabkan reaktan tidak dapat menembusi keliangan mangkin, manakala liang yang terlalu besar akan menyebabkan jerapan berkesan permukaan mangkin-reaktan akan berkurangan (de Oliveira Camargo et al. 2020; Fatimah et al. 2023). Oleh itu, mangkin bersaiz

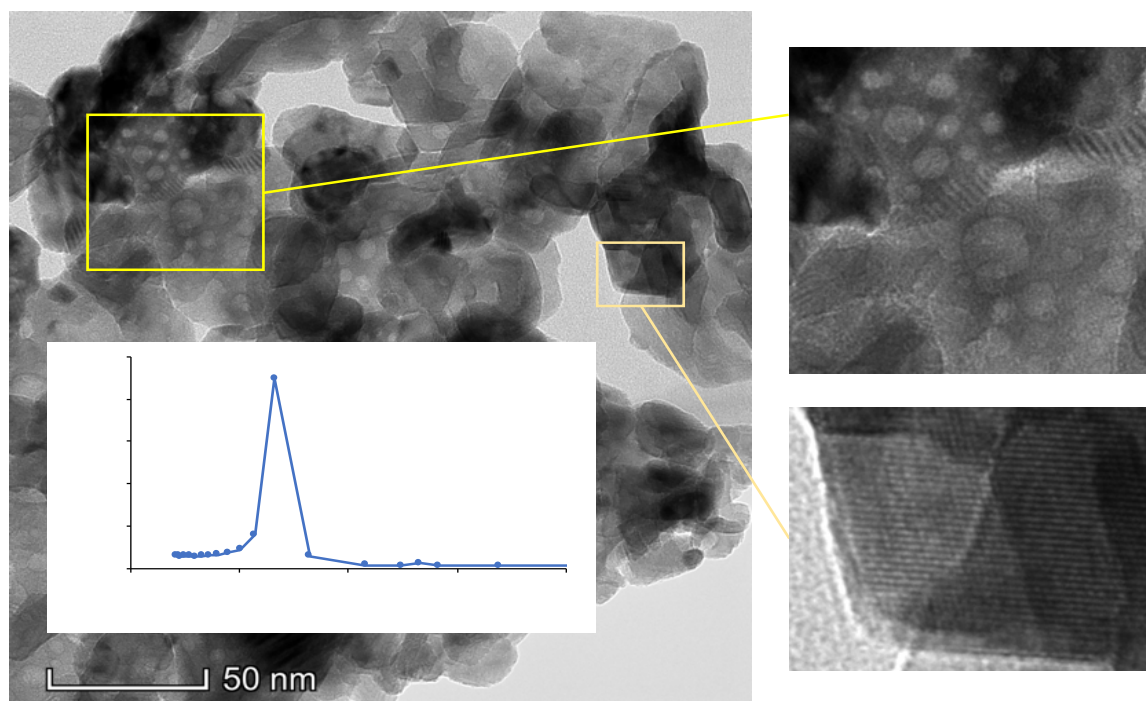
mesoliang adalah amat baik untuk bertindak sebagai mangkin bagi penukaran WCO kepada bahan api.

MORFOLOGI MANGKIN NiCo/P-HCl

Pemuatan logam Ni dan Co ke atas permukaan dan di dalam liang-liang pasir terawat boleh dilihat pada Rajah 3. Terdapat tompok-tompok hitam yang mewakili muatan logam Ni dan Co yang terjerap pada permukaan mangkin NiCo/P-HCl. Keliangan mangkin bersaiz mesoliang dan berbentuk silinder telah dicerap pada imej TEM. Ini dapat disokong dengan merujuk pada graf taburan diameter liang (Rajah 3) yang merekodkan julat taburan mesoliang yang sekata sekitar 5-8 nm.



RAJAH 3. Ilustrasi menunjukkan kesan perawatan HCl terhadap keporosan pasir pantai



RAJAH 4. Morfologi permukaan mangkin NiCo/P-HCl menunjukkan kehadiran liang-liang bersaiz mesoliang berbentuk silinder

KOMPOSISI KIMIA WCO

Jadual 3 menunjukkan profil asid lemak dan komposisi minyak WCO. Komposisi minyak WCO adalah terdiri daripada triasilgliserol (TAG) sebanyak 77.2%, diasilgliserol (DAG) sebanyak 7.3%, monoasilgliserol (MAG) sebanyak 4.4% dan asid lemak bebas (FFA) sebanyak 11.1%. Manakala, profil asid lemak WCO yang utama adalah terdiri daripada asid oleik (41.6%) dan asid palmitik (35.8%). Terdapat banyak faktor yang akan mempengaruhi komposisi minyak WCO seperti tempoh waktu penyimpanan tandan sawit segar di ladang, tempoh waktu penghantaran tandan sawit dari ladang ke kilang buah sawit, genetik, cuaca dan taburan hujan. Walau bagaimanapun, kesemua komposisi minyak WCO adalah terkandung asid lemak dan ia sesuai untuk

ditukarkan kepada komposisi produk bahan api melalui tindak balas penyahoksigenan bermangkin.

TINDAK BALAS PENYAHOKSIGENAN WCO

Tindak balas penyahoksigenan WCO bermula dengan proses hidrolisis bagi menghasilkan FFA. Tindak balas penyahoksigenan tanpa hidrogen dan pelarut melibatkan proses penyingkiran kumpulan karbonil daripada asid lemak untuk menghasilkan rantai hidrokarbon (alkana atau alkena) dengan membebaskan karbon dioksida, karbon monoksida dan air (Choo et al. 2020). Dua laluan tindak balas utama adalah penyahkarbosisan (DCX) dan penyahkarbonilan (DCN) seperti yang digambarkan dalam Rajah 5. Terdapat juga hasil peretakan (cracking) pada tindak balas bersuhu tinggi (>300 °C) (Baharudin et al. 2019; Kamaruzaman, Taufiq-Yap & Derawi 2020).

JADUAL 3. Profil asid lemak dan komposisi minyak WCO

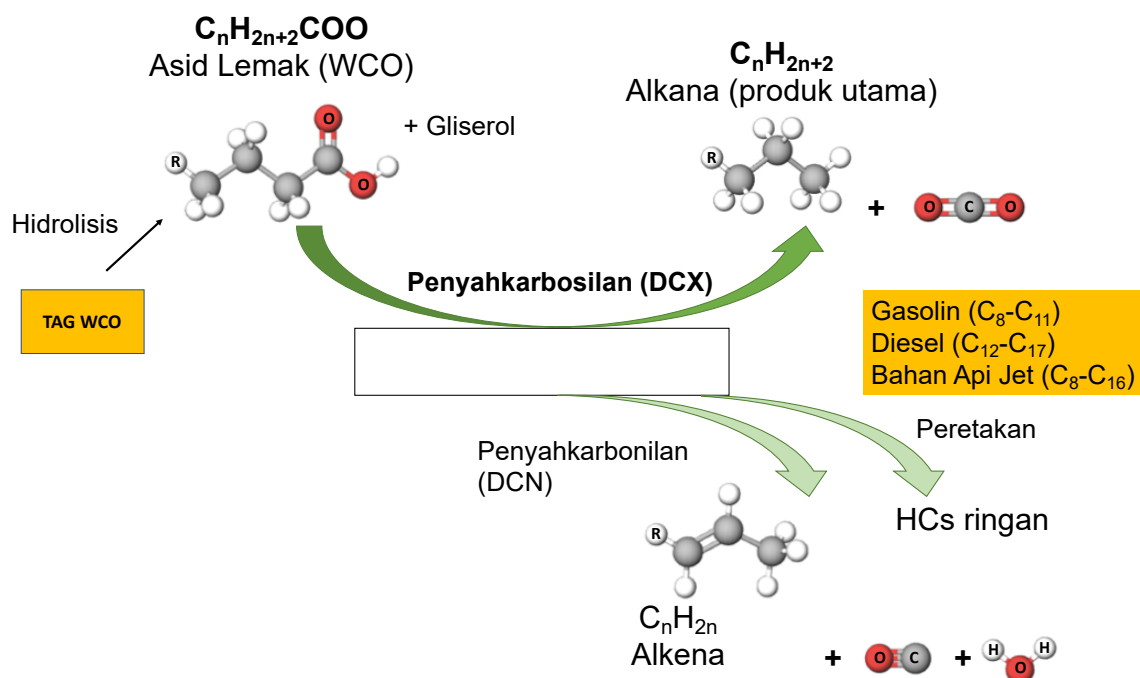
Asid lemak ^a	Komposisi (%)	Komposisi (%) (Alsultan et al. 2017)
Asid Miristik (C14:0)	1.1	1.9
Asid Palmitik (C16:0)	35.8	45.6
Asid Palmitoleik (C16:1)	2.5	0.1
Asid Stearik (C18:0)	4.8	4.2
Asid Oleik (C18:1)	41.6	40.1
Asid Linoleik (C18:2)	13.6	7.9
Asid Linolenik (C18:3)	0.6	0.2
Komposisi minyak (%)		
TAG	77.2	
DAG	7.3	
MAG	4.4	
FFA	11.1	

^aAnalisis FAME-WCO menggunakan GC-FID

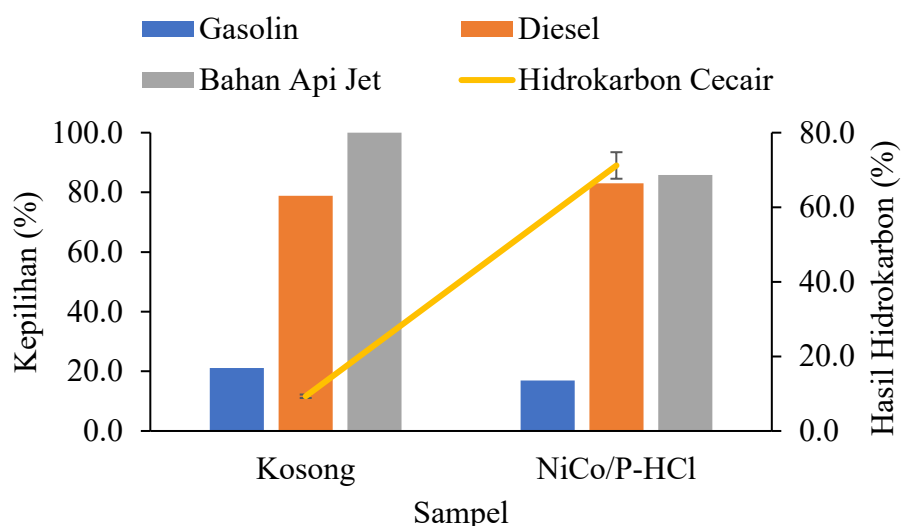
^bAnalisis minyak menggunakan HPLC

Produk bahan api yang terhasil sewaktu tindak balas penyahoksigenan bermangkin adalah terdiri daripada hidrokarbon cecair gasolin, diesel dan bahan api jet. Rajah 6 mencatatkan sebanyak 71.2% hasil hidrokarbon cecair diperoleh daripada tindak balas menggunakan mangkin NiCo/P-HCl berbanding set tindak balas kosong (9.3%). Kepilihan produk hidrokarbon yang tertinggi adalah bahan api jet iaitu sebanyak 85.8%, diikuti diesel sebanyak 83.1% dan

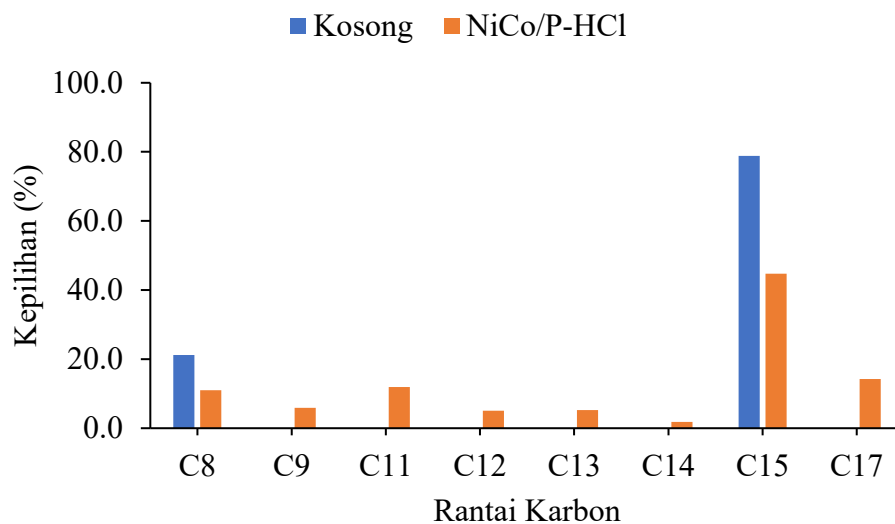
kepilihan terendah adalah gasolin iaitu sebanyak 16.9%. Ini menunjukkan tindak balas bermangkin memberikan kesan yang signifikan dari segi penghasilan hasil tindak balas berbanding dengan set tindak balas kosong, walaupun kedua-duanya menunjukkan kepilihan produk tindak balas yang hampir sama. Manakala, Rajah 7 menunjukkan peratus kepilihan rantai hidrokarbon alkana/alkena yang tertinggi hingga terendah adalah C15, C17, C11, C8, C9, C13, C12 dan C14 (44.7%, 14.2%,



RAJAH 5. Lualan tindak balas penyahoksigenan WCO



RAJAH 6. Hasil hidrokarbon dan kepilihan mengikut julat karbon gasolin, diesel dan bahan api jet melalui tindak balas pemangkinan DO



RAJAH 7. Kepilihan rantai hidrokarbon C₈-C₁₇

12.0%, 11.0%, 5.9%, 5.3%, 5.0% dan 1.8%). Rantai C15 dan C17 merupakan hasil tindak balas penyahoksigenan kedua-dua asid lemak major WCO iaitu asid palmitik (C16) dan asid oleik (C18:1). Rantai C11 dan C8 terhasil daripada hasil tindak balas penyahoksigenan pada produk peretakan hidrokarbon rantai tak tepu asid linoleik dan asid oleik, masing-masing mempunyai ikatan tak tepu pada kedudukan karbon-12 dan karbon-9.

KESIMPULAN

Perawatan HCl telah berjaya untuk mengubah suai ciri keporosan penyokong pasir bagi tujuan aplikasi pemangkinan penyahoksigenan WCO bagi menghasilkan hidrokarbon gasolin, diesel dan bahan api jet. Mangkin NiCo/P-HCl mempunyai struktur mesoliang dengan purata diameter liang 5.9 nm, menjadikan ia amat sesuai bertindak sebagai mangkin bagi tindak balas penukaran WCO kepada bahan api keterbaharuan. Kajian ini berpotensi untuk memberikan impak terhadap reka bentuk mangkin mesoliang daripada sumber alami yang boleh diperharui dan tinggi ketersediaannya bagi tujuan penghasilan bahan api keterbaharuan. Selain itu, penukaran WCO kepada produk biotena dapat memberikan nilai tambah dan menyokong kepada inisiatif teknologi hijau serta kitaran ekonomi yang mampan.

RUJUKAN

Alalwan, H.A., Alminshid, A.H. & Aljaafari, H.A.S. 2022. Promising evolution of biofuel generations. Subject review. *Reinforced Plastics* 28: 127-139. <https://doi.org/10.1016/j.ref.2018.12.006>

- Alsultan, G.A., Asikin-Mijan, N., Lee, H.V., Albazzaz, A.S. & Taufiq-Yap, Y.H. 2017. Deoxygenation of waste cooking to renewable diesel over walnut shell-derived nanorode activated carbon supported CaO-La₂O₃ catalyst. *Energy Conversion and Management* 151: 311-323.
- Asikin-Mijan, N., Lee, H.V., Juan, J.C., Noorsaadah, A.R., Abdulkareem-Alsultan, G., Arumugam, M. & Taufiq-Yap, Y.H. 2016. Waste clamshell-derived CaO supported Co and W catalysts for renewable fuels production via cracking-deoxygenation of triolein. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 120: 110-120.
- Baharudin, K.B., Taufiq-Yap, Y.H., Hunns, J., Isaacs, M., Wilson, K. & Derawi, D. 2019. Mesoporous NiO/Al-SBA-15 catalysts for solvent-free deoxygenation of palm fatty acid distillate. *Microporous and Mesoporous Materials* 276: 13-22.
- Choo, M.Y., Lee E.O., Ling, T.C., Ng, E.P., Lin, Y.C., Gabriele, C. & Juan, J.C. 2020. Deoxygenation of triolein to green diesel in the H₂-free condition: Effect of transition metal oxide supported on zeolite Y. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 147: 104797.
- de Oliveira Camargo, M., Castagnari Willimann Pimenta, J.L., de Oliveira Camargo, M. & Arroyo, P.A. 2020. Green diesel production by solvent-free deoxygenation of oleic acid over nickel phosphide bifunctional catalysts: Effect of the support. *Fuel* 281: 118719.
- Fatimah, I., Fadillah, G., Sagadevan, S., Oh, W-C. & Ameta, K.L. 2023. Mesoporous silica-based catalysts for biodiesel production: A review. *ChemEngineering* 7(3): 56.
- Gross, J.H. 1960. *Purification of Sand*. US Patent, US2952516A.
- He, S., Jiao, C., Niu, Y. & Li, S. 2022. Utilizing of coral/sea sand as aggregates in environment-friendly marine mortar: Physical properties, carbonation resistance and microstructure. *Case Studies in Construction Materials* 16: e00981.

- IMARC. 2023. *Used Cooking Oil Market: Global Industry Trends, Share, Size, Growth, Opportunity and Forecast 2023-2028*. Dublin: IMARC Group.
- Kamaruzaman, M.F., Taufiq-Yap, Y.H. & Derawi, D. 2020. Green diesel production from palm fatty acid distillate over SBA-15-supported nickel, cobalt, and nickel/cobalt catalysts. *Biomass and Bioenergy* 134: 105476.
- Khanna, S.K., Verma, N.K. & Kapila, B. 2008. *Excel with Subjective Chemistry for CBSE-PMT Final Examination, West Bengal JEE, Bihar CECE Mains*. New Delhi: Golden Bells.
- Lucantonio, S., Di Giuliano, A., Rossi, L. & Gallucci, K. 2023. Green diesel production via deoxygenation process: A review. *Energies* 16(2): 844.
- Ningsih, E., Juliastuti, S.R., Darmawan, R. & Hendriane, N. 2023. Initial extraction of sodium silicate from sidoarjo mud by alkaline fusion and water leaching. *Heliyon* 9(6): E17095.
- Noor Azira Abdul Razak, Nurul-Asikin Mijan, Yun Hin Taufiq-Yap & Darfizzi Derawi. 2022. Production of green diesel via hydrogen-free and solventless deoxygenation reaction of waste cooking oil. *Journal of Cleaner Production* 366: 132971.
- Norshakirah Ahmad Rashidi, Elnida Mustapha, Yeow Yean Theng, Noor Azira Abdul Razak, Najihah Abdul Bar, Khairul Basyar Baharudin & Darfizzi Derawi. 2022. Advanced biofuels from waste cooking oil via solventless and hydrogen-free catalytic deoxygenation over mesostructured Ni-Co/SBA-15, Ni-Fe/SBA-15, and Co-Fe/SBA-15 catalysts. *Fuel* 313: 122695.
- Pan, D., Abduljabbar, S., Chen, K., Niu, D., Kin, C., Leung, Y. & Li, Z. 2021. Study of the influence of seawater and sea sand on the mechanical and microstructural properties of concrete. *Journal of Building Engineering* 42: 103006. doi:10.1016/j.jobe.2021.103006
- Rampe, M.J., Lombok, J.Z., Tiwow, V.A., Tengker, S.M.T. & Bua, J. 2023. Characterization of silica based on beach sand from Sulawesi and Sumatera as silicon carbide base material. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy* 58(3): 467-476
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A.V., Olivier, J.P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J. & Sing, K.S.W. 2015. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 87(9-10): 1051-1069
- Trisunaryanti, W., Larasati, S., Bahri, S., Ni'mah, Y.L., Efiyanti, L., Amri, K., Nuryanto, R. & Sumbogo, S.D. 2020. Performance comparison of Ni-Fe loaded on NH₂-functionalized mesoporous silica and beach sand in the hydrotreatment of waste palm cooking oil. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 8(6): 104477.
- Yang, Y., Lv, G., Deng, L., Lu, B., Li, J., Zhang, J., Shi, J. & Du, S. 2017. Renewable aromatic production through hydrodeoxygenation of model bio-oil over mesoporous Ni/SBA-15 and Co/SBA-15. *Microporous and Mesoporous Materials* 250: 47-54. doi:10.1016/j.micromeso.2017.05.022

*Pengarang untuk surat-menyurat; email: darfizzi@ukm.edu.my