

II. TINJAUAN PUSTAKA

A. Biodiesel

1. Sifat Umum Biodiesel

Biodiesel merupakan bahan bakar terbarukan yang dapat digunakan untuk menggantikan bahan bakar diesel yang berasal dari minyak bumi. Secara kimia, biodiesel merupakan alkil ester asam lemak yang dapat dibuat dengan rangkaian reaksi esterifikasi dan transesterifikasi asam lemak yang bersumber dari minyak nabati maupun minyak hewani.

Biodiesel merupakan cairan dengan warna yang bervariasi antara kuning keemasan hingga coklat gelap tergantung dari bahan baku yang digunakan. Biodiesel tidak dapat bercampur dengan air. Memiliki titik didih tinggi dan titik uap yang rendah. Titik pembakaran biodiesel ($>130\text{ }^{\circ}\text{C}$) sangat signifikan lebih tinggi dari petrodiesel ($64\text{ }^{\circ}\text{C}$) atau premium ($-45\text{ }^{\circ}\text{C}$). Biodiesel memiliki kerapatan $\sim 0.88\text{ g/cm}^3$ lebih rendah dari air.

Biodiesel memiliki tingkat pelumasan lebih tinggi dan tidak mengandung sulfur, sehingga digunakan sebagai aditif untuk bahan bakar diesel rendah sulfur (*Ultra-Low Sulfur Diesel-ULSD*). Keunggulan lain dari biodiesel antara lain, asap buangan tidak terlalu hitam, menghasilkan 75% emisi CO_2 lebih sedikit dibanding

dieselstandar, tidak beracun dan dapat dibiodegradasi. Untuk penggunaannya, biodiesel harus memenuhi sejumlah parameter teknis, dan di Indonesia diatur dalam Standar Nasional Indonesia (SNI) nomor 04-7182-2006 seperti dicantumkan dalam Tabel 1.

Tabel 1. SNI biodiesel

No	Karakteristik	Satuan	Nilai
1	Angka Setana (<i>Cetane Number</i>)		Min. 51
2	Massa Jenis	gr/mL	0,820 – 0,860
3	Viskositas kinematik	mm ² /s (cSt)	2.3 – 6.0
4	Titik Nyala (<i>Flash Point</i>)	°C	Min. 100
5	Titik Kabut (<i>Cloud Point</i>)	°C	Max. 18
6	Titik Tuang (<i>Pour Point</i>)	°C	Max. 18
7	Kandungan Air	%-volume	Max. 0.05
8	Gliserol Bebas	%-massa	Max. 0.02
9	Gliserol Total	%-massa	Max. 0.24
10	Total Acid Number (TAN)	mg KOH/gr	Max. 0.80

Sumber : Standard Nasional Indonesia (SNI), 2006

Saat ini biodiesel telah dikembangkan secara luas karena semakin terbatasnya persediaan minyak bumi seiring meningkatnya jumlah kendaraan dan aktifitas industrialisasi. Penggunaan biodiesel sangat menguntungkan karena terbuat dari bahan bakuyang mudah terbaharui dan mudah didapatkan di Indonesia.

2. Bahan Baku Biodiesel

Biodiesel dapat dibuat dari minyak nabati di antaranya adalah minyak sawit (Asri dkk., 2012; Chantara *et al.*, 2012), minyak kelapa (Alamu *et al.*, 2010; Velasquez *et al.*, 2009), minyak jarak (Zhu *et al.*, 2006 ; Endalew *et al.*, 2011), dan minyak kedelai (Liu *et al.*, 2008). Selain itu, biodiesel juga dapat dibuat dari lemak binatang atau lemak lainnya (Dermibas, 2002) dan minyak yang telah terpakai,

misalnya minyak goreng bekas (*waste cooking oils*) (Baharta, 2006). Lemak hewani juga dapat diolah menjadi biodiesel, namun untuk skala industri terkendala oleh kesulitan mendapatkan bahan baku yang cukup.

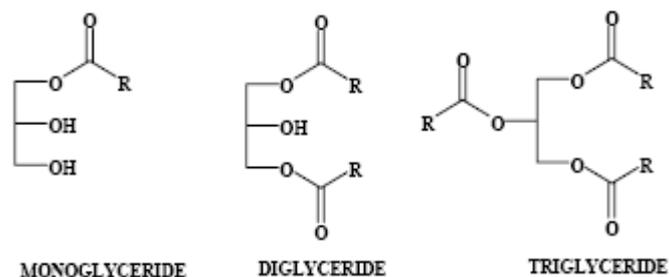
Tabel 2 di bawah ini menunjukkan berbagai macam tanaman penghasil minyak nabati yang dapat dimanfaatkan sebagai bahan baku pembuatan biodiesel.

Tabel 2. Berbagai macam tanaman penghasil minyak nabati

Nama Indonesia	Nama Latin
Sawit	<i>Elaeis guinensis</i>
Kelapa	<i>Cocos nucifera</i>
Alpukat	<i>Persea americana</i>
Jarak Kaliki	<i>Ricinus communis</i>
Jojoba	<i>Simmondsia califor</i>
Zaitun	<i>Olea europea</i>
Kanola	<i>Brassica napus</i>

Sumber : Soerawidjaja, 2006

Berdasarkan Tabel 2 diatas, jumlah produksi minyak kelapa, minyak kelapa sawit dan minyak jarak terdapat melimpah di Indonesia, sehingga bisa dialokasikan selain untuk produksi rumah tangga, bisa di manfaatkan sebagai bahan baku biodiesel. Provinsi Lampung mempunyai perkebunan kelapa sawit seluas 118.634 Ha, perkebunan kelapa seluas 129.216 Ha, sedangkan perkebunan jarak seluas 430 Ha. Komponen utama dari ketiga jenis minyak nabati tersebut adalah asam lemak ditemukan dalam dua bentuk utama, yakni gliserida dan asam lemak bebas. Gliserida merupakan ester asam lemak dan ditemukan dalam mono, di dan trigliserida dengan struktur umum seperti disajikan dalam Gambar 1.



Gambar 1. Struktur molekul monogliserida, digliserida dan trigliserida

Trigliserida adalah ester dari tiga asam lemak rantai panjang (C_8 sampai dengan C_{22}) yang terikat pada satu gugus gliserol, dan merupakan komponen terbesar penyusun minyak nabati dengan kadar 90-98%.

2.1 Minyak Kelapa

Buah kelapa (*Cocos nucifera*) merupakan sumber minyak nabati yang sangat potensial dan terdapat di seluruh daerah Indonesia. Selain mempunyai kandungan minyak yang tinggi, buah kelapa juga sangat mudah diolah untuk memisahkan minyak dari daging buah. Komponen penyusun minyak kelapa disajikan dalam Tabel 3.

Tabel 3. Kandungan asam lemak minyak kelapa

Asam Lemak	Rumus Kimia	Jumlah (%)
Asam laurat	$C_{11}H_{23}COOH$	44,0 – 52,0
Asam miristat	$C_{13}H_{27}COOH$	13,2 – 19,0
Asam palmitat	$C_{15}H_{31}COOH$	7,5 – 10
Asam Kaprilat	$C_7H_{15}COOH$	5,5 – 9,5
Asam oleat	$C_{17}H_{33}COOH$	5,0 – 8,0
Asam kaprat	$C_9H_{19}COOH$	4,5 – 9,5
Asam linoleat	$C_{17}H_{31}COOH$	1,5 – 2,5
Asam stearat	$C_{17}H_{35}COOH$	1,0 – 3,0

Sumber : Tambun, 2006

Dari Tabel 3 terlihat bahwa komponen utama dalam minyak kelapa adalah asam laurat dan asam miristat. Beberapa peneliti telah mengembangkan minyak kelapa sebagai bahan baku biodiesel, diantaranya Alamu *et al.*, (2010) menggunakan 100 gram minyak kelapa menghasilkan persen konversi sebesar 10,4%. Peneliti lain Velasquez *et al.*, (2009) melaporkan dengan persen konversi sebesar 91,5-95,7 % dan Syani (2014) mendapatkan persen konversi minyak sebesar 100%.

2.2 Minyak Jarak

Kandungan minyak pada biji jarak cukup tinggi yaitu sekitar 30-50% dan sangat potensial untuk dimanfaatkan sebagai bahan baku biodiesel karena minyak jarak pagar tidak termasuk kategori minyak untuk makanan (*edible oil*) sehingga tidak mengganggu ketersediaan kebutuhan minyak pangan. Berikut komposisi asam lemak pada minyak jarak disajikan dalam tabel di bawah ini.

Tabel 4. Kandungan asam lemak minyak jarak

Asam lemak	Rumus Kimia	Jumlah (%)
Asam Ricinoleat	$C_{17}H_{33}COOH$	35 – 64
Asam Linoleat	$C_{17}H_{31}COOH$	19 – 42
Asam Palmitat	$C_{15}H_{31}COOH$	12 – 17
Asam Stearat	$C_{17}H_{35}COOH$	5 – 10
Asam Linolenat	$C_{17}H_{32}COOH$	2 – 4

Sumber : Sudrajat R, 2006

Berdasarkan Tabel 4 diatas, komponen utama minyak jarak adalah asam ricinoleat. Beberapa peneliti telah mengembangkan pemanfaatan minyak jarak sebagai bahan baku biodiesel diantaranya adalah Zhu *et al.*, (2006) menghasilkan

biodiesel dengan persen konversi sebanyak 93% dan Endalew *et al.*, (2011) melaporkan persen konversi sebanyak 66,4%.

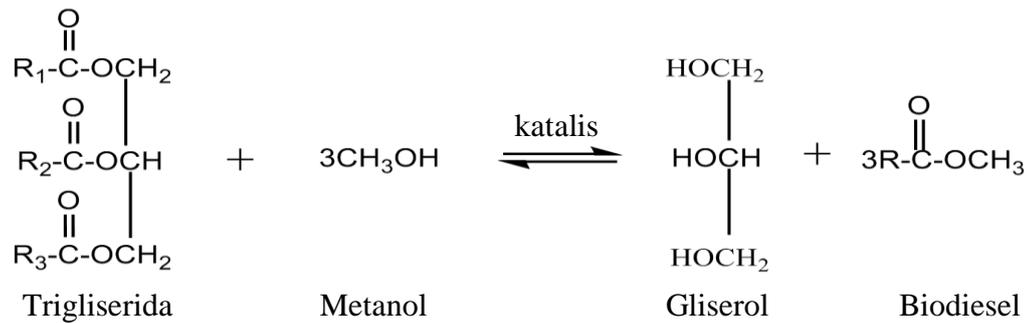
3. Reaksi Pembuatan Biodiesel

Pembuatan biodiesel umumnya menggunakan 2 tahap yakni reaksi esterifikasi dan transesterifikasi dengan bantuan katalis asam maupun basa. Kedua proses reaksi ini dapat mengkonversi asam lemak bebas menjadi biodiesel berupa metil ester (Crabbe *et al.*, 2001) ataupun etil ester (Al-Widyan and Al-Shyoukh, 2002) tergantung dari jenis alkohol yang digunakan (metanol atau etanol).

Proses reaksi esterifikasi adalah reaksi reversibel dimana asam lemak bebas (*free fatty acid*/FFA) dikonversi menjadi alkil ester melalui katalis asam (HCl atau H₂SO₄). Esterifikasi umumnya dilakukan untuk membuat biodiesel dari minyak berkadar FFA tinggi (angka asam ≥ 5 mg-KOH/g). Pada tahap ini, asam lemak bebas akan dikonversikan menjadi metil ester. Reaksi esterifikasi dapat dilihat pada reaksi berikut :



Reaksi esterifikasi biasanya diikuti dengan reaksi transesterifikasi, tetapi sebelum produk esterifikasi diumpankan ke reaksi transesterifikasi, air dan bagian terbesar katalis asam yang dikandungnya harus dihilangkan terlebih dahulu (Soerawidjaja, 2006). Transesterifikasi pada hakekatnya merupakan pengubahan suatu ester trigliserida menjadi ester lain yang sifatnya lebih sederhana menjadi molekul yang lebih kecil, berantai lurus, dan hampir sama dengan molekul dalam bahan bakar diesel. Reaksi transesterifikasi dapat dilihat pada Gambar 2.



Gambar 2. Reaksi Transesterifikasi

Untuk mengolah minyak nabati menjadi biodiesel, ada beberapa faktor yang harus diperhatikan diantaranya adalah reaksi minyak nabati (trigliserida) dan alkohol merupakan reaksi yang tidak reaktif satu terhadap lainnya, sehingga katalis menjadi kebutuhan mutlak karena tanpa katalis reaksi membutuhkan suhu hingga 250°C. Dengan penggunaan katalis, suhu reaksi dapat diturunkan secara signifikan hingga kisaran 65-75°C tergantung dari jenis minyak dan katalis yang digunakan (Darnoko and Cheryan, 2000; Al-Widyan and Al-Shyoukh, 2002; Dermibas, 2003).

Faktor kedua adalah reaksi transesterifikasi merupakan reaksi kesetimbangan, sehingga untuk mendorong reaksi ke arah produk diperlukan alkohol berlebih. Berdasarkan stoikiometri reaksi, proses transesterifikasi memerlukan 3 mol alkohol untuk setiap mol trigliserida supaya menghasilkan 3 mol biodiesel dan 1 mol gliserol. Namun pada beberapa penelitian, perbandingan mol trigliserida dan alkohol tidak selalu 1 : 3. Sebagai contoh, Darnoko dan Cheryan (2000) menggunakan perbandingan 1 : 6 untuk transesterifikasi minyak kelapa, Padmaningsih dkk (2006) menggunakan perbandingan 1 : 12 untuk transesterifikasi minyak goreng bekas.

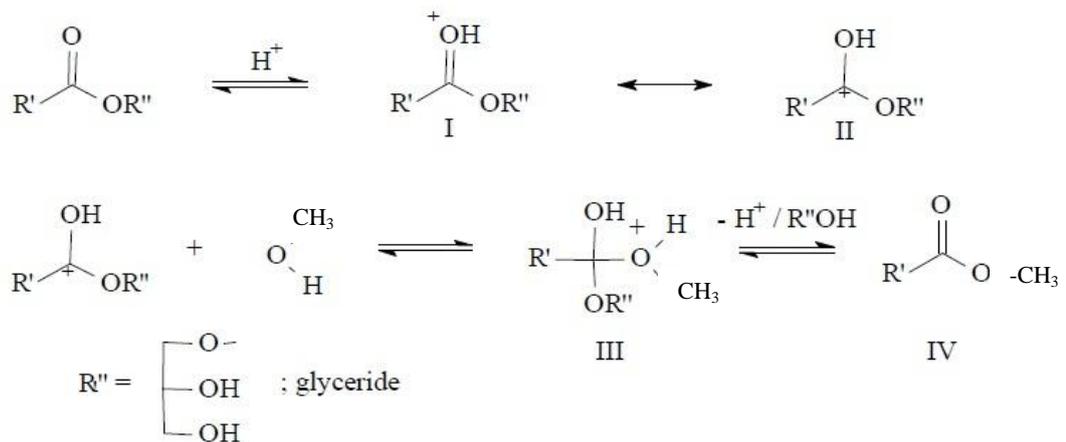
Faktor ketiga adalah laju reaksi transesterifikasi dipengaruhi oleh panjang rantai hidrokarbon dan posisi gugus hidroksil dalam molekul alkohol. Laju reaksi diketahui menurun secara signifikan dengan penambahan panjang rantai karbon. Sifat inilah yang menjadi alasan penggunaan metanol dan etanol sebagai alkohol utama dalam industri biodiesel. Penggunaan kedua jenis alkohol tersebut juga didukung keberadaannya sebagai alkohol primer yang jauh lebih reaktif dibanding alkohol sekunder dan tersier. Selain dipengaruhi jenis alkohol, laju reaksi transesterifikasi juga dipengaruhi oleh suhu dan waktu. Seperti telah diketahui, kenaikan suhu akan meningkatkan laju reaksi secara umum.

Waktu reaksi juga merupakan variabel penting suatu reaksi karena untuk memberikan kesempatan reaktan untuk bertumbukan satu sama lain. Namun demikian pada reaksi transesterifikasi pengaruh suhu dapat disesuaikan dengan sifat reaktan yang digunakan dan pengaruh waktu juga tidak mempengaruhi jika kesetimbangan reaksi telah dicapai. Sebagai contoh hasil penelitian sebelumnya Liu *et al* (2008) menunjukkan suhu efektif untuk transesterifikasi minyak kedelai adalah 65°C dengan persen konversi 95% dengan waktu reaksi selama 3 jam. Zhu *et al*(2006) melakukan transesterifikasi minyak jarak pada suhu efektif 70°C selama 2,5 jam dengan persen konversi sebesar 93%. Suhu reaksi 70°C juga digunakan dalam transesterifikasi minyak sawit bekas pakai yang dilakukan oleh Padmaningsih dkk (2006) dengan persen konversi 76,76%.

Faktor selanjutnya adalah reaksi transesterifikasi sangat sensitif terhadap air. Kehadiran air akan menyebabkan biodiesel yang terbentuk akan terhidrolisis menjadi asam lemak kembali dan terjadinya reaksi penyabunan. Karena alasan

tersebut, reaksi transesterifikasi harus dilangsungkan menggunakan alkohol absolut serta asam pekat atau basa dalam bentuk kristal sebagai katalis.

Secara garis besar, reaksi transesterifikasi minyak nabati dengan metanol menggunakan katalis asam disajikan pada Gambar 3.

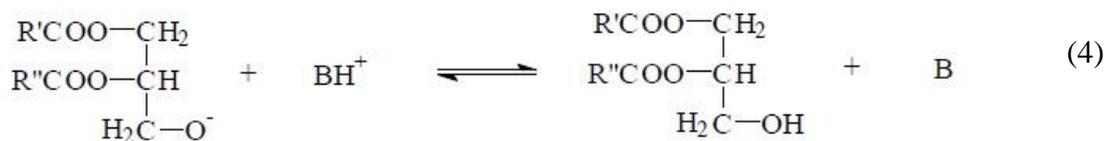
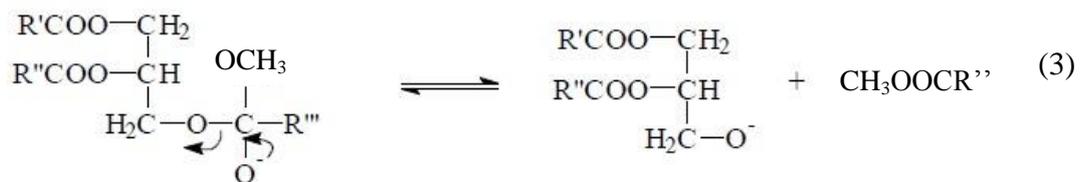


Gambar 3. Mekanisme reaksi transesterifikasi minyak nabati dengan metanol menggunakan katalis asam (Schuchardt *et al.*, 1998)

Berdasarkan Gambar 3 di atas terlihat bahwa reaksi berlangsung secara bertahap, diawali dengan protonasi gugus karbonil ester sehingga akan terbentuk karbokation (struktur II). Karbokation ini selanjutnya mengalami serangan nukleofilik oleh metanol menghasilkan produk intermediate tetrahedral (struktur III) yang menyebabkan gliserol terlepas dan terbentuk ester baru (struktur IV) dan melepaskan katalis H^+ .

Dari mekanisme di atas, asam karboksilat dapat dibentuk dari reaksi karbokation II dengan air yang ada dalam campuran reaksi. Hal ini menunjukkan bahwa reaksi transesterifikasi dengan katalis asam harus dilakukan tanpa adanya air, untuk menghindari pembentukan asam karboksilat yang bisa mengurangi konversi alkil ester.

Seperti telah dijelaskan sebelumnya, transesterifikasi juga dapat dikatalisis oleh basa. Dalam penelitian sebelumnya telah diketahui bahwa reaksi transesterifikasi yang menggunakan katalis basa berjalan lebih cepat dibandingkan dengan katalis asam (Fredman *et al.*, 1986). Contoh reaksi transesterifikasi dengan katalis basa disajikan pada Gambar 4.



Gambar 4. Mekanisme reaksi transesterifikasi minyak nabati dengan metanol menggunakan katalis basa (Schuchardt *et al.*, 1998)

Dari mekanisme reaksi di atas dapat dilihat bahwa tahap 1 adalah reaksi antara katalis basa dengan metanol menghasilkan metoksida dan katalis yang terprotonasi. Pada tahap 2 terjadi serangan nukleofilik metoksida terhadap gugus karbonil pada gliserida menghasilkan senyawa intermediate tetrahedral, yang selanjutnya berubah menjadi alkil ester dan suatu anion gliserida pada tahap 3. Tahap 4 merupakan tahap akhir, yaitu katalis akan mengalami deprotonasi

sehingga katalis yang masih memiliki situs aktif akan dihasilkan kembali. Digliserida dan trigliserida juga dapat dikonversi dengan mekanisme reaksi yang sama untuk menghasilkan campuran alkil ester dan gliserol (Schuchardt *et al.*, 1998).

Transesterifikasi trigliserida dengan katalis basa homogen merupakan aspek kimia biodiesel yang paling penting. Spesies reaktif dalam transesterifikasi menggunakan katalis basa homogen alkoksida yang terbentuk ketika alkohol dan katalis bereaksi. Alkoksida yang sangat reaktif kemudian terlibat dalam serangan nukleofilik pada gugus karbonil dari asam lemak sehingga memungkinkan serangan nukleofilik oleh alkohol melalui oksigen yang bersifat elektronegatif.

B. Katalis Reaksi Transesterifikasi Dalam Pembuatan Biodiesel

Katalis merupakan suatu zat atau substansi yang dapat mempercepat reaksi tanpa mengalami perubahan secara kimiawi pada akhir reaksi, reaksi yang berlangsung dengan bantuan katalis secara umum dikenal dengan reaksi katalisis. Katalis dapat mempercepat reaksi dengan cara menurunkan energi aktivasi reaksi. Energi aktivasi reaksi merupakan banyaknya energi minimum yang dibutuhkan oleh reaksi agar reaksi dapat berlangsung. Penurunan energi aktivasi reaksi disebabkan oleh terjadinya pembentukan alur atau mekanisme reaksi yang berbeda dari alur reaksi tanpa katalis.

Secara garis besar, katalis mempunyai tiga fungsi yakni (1) aktivitas untuk memacu laju reaksi (2) selektivitas atau spesifitas untuk mengarahkan suatu reaksi menghasilkan produk tertentu (3) stabilitas atau *lifetime* untuk menahan hal-hal

yang dapat mengakibatkan terjadinya deaktivasi katalis. Sehingga untuk setiap reaksi yang dikatalisisnya, katalis harus mempunyai aktivitas kimia yang sama, selektivitas dan stabilitas yang cukup tinggi.

Secara umum, katalis dikelompokkan dalam dua kelompok besar yaitu katalis homogen dan heterogen. Katalis homogen adalah katalis yang mempunyai fasa sama dengan reaktan, sehingga reaksi berlangsung dalam keseluruhan sistem karena dapat bercampur merata. Namun, katalis jenis ini terkadang menyulitkan dalam pemisahan dari produk pada akhir reaksi, sehingga tidak dapat digunakan ulang dan seringkali bersifat korosif dan berbahaya bagi lingkungan.

Jenis katalis yang kedua adalah katalis heterogen. Dewasa ini, katalis heterogen menjadi andalan dalam beberapa reaksi, karena sifat fasanya berbeda dengan reaktan sehingga dapat dipisahkan dari produk serta bisa digunakan kembali, dengan demikian ini akan memberikan nilai efisiensi proses. Disamping itu, hasil akhir proses ini tidak bersifat korosif sehingga aman bagi lingkungan. Namun, pada prosesnya dibutuhkan pengadukan secara kontinyu karena katalis ini tak dapat bercampur merata dengan reaktan.

Seperti telah dijelaskan sebelumnya, reaksi transesterifikasi mutlak membutuhkan katalis. Berikut akan dijelaskan aplikasi katalis homogen dan heterogen yang digunakan dalam reaksi transesterifikasi.

1. Katalis Homogen

Pada awalnya, katalis yang umum digunakan pada reaksi transesterifikasi adalah katalis homogen yaitu cairan asam kuat atau basa kuat. Penggunaan katalis asam diketahui menghasilkan kelimpahan alkil ester yang tinggi, namun membutuhkan waktu reaksi yang cukup lama (Schuchardt *et al.*, 1998) karena reaksi yang terjadi adalah reversible (bolak-balik) dan pemisahan katalis dari produk sangat sulit sehingga di butuhkan perlakuan khusus memisahkannya. Sebagai contoh, Canakci *et al.*, (1999) melakukan proses transesterifikasi minyak kedelai menggunakan katalis H_2SO_4 menghasilkan kenaikan persen konversi dari 87,8% menjadi 95,1 % setelah waktu reaksi ditambah dari 48 jam menjadi 96 jam.

Di samping itu, reaksi harus dilangsungkan tanpa air karena adanya air akan meningkatkan pembentukan asam karboksilat sehingga mengurangi rendemen reaksi. Beberapa peneliti lain yang telah melakukan reaksi transesterifikasi menggunakan katalis asam kuat H_2SO_4 (Edward *et al.*, 2000 ; Al-Widyan and Al-Shyouk, 2002) dan HCl (Al-Widyan and Al-Shyouk, 2002 ; Tashtoush *et al.*, 2002).

Dibandingkan dengan asam, katalis basa menghasilkan reaksi dengan laju yang lebih tinggi, karena reaksi berlangsung satu arah (irreversible) terhadap pembentukan alkil ester, hal ini disebabkan senyawa basa juga berperan sebagai pereaksi, yaitu dalam pembentukan ion alkoksida. Namun demikian, penggunaan katalis ini dapat menghasilkan air dari reaksi antara hidroksida dan alkohol. Pembentukan air ini akan mengakibatkan terjadinya reaksi hidrolisis ester yang sudah terbentuk, menghasilkan sabun yang tidak hanya mengurangi

rendemen reaksi akan tetapi juga menyulitkan pemisahan gliserol akibat pembentukan emulsi.

Hossain *et al* (2012) melakukan transesterifikasi minyak kelapa dengan katalis NaOH memerlukan pencucian hingga 4 kali untuk menghilangkan sabun yang terbentuk. Disamping itu, residu katalis homogen seringkali masih terdapat dalam produk, sehingga mengurangi kelayakgunaan produk karena sifat korosif asam maupun basa, dan katalis tersebut pada umumnya tidak dapat digunakan berulang-ulang. Beberapa peneliti telah melakukan transesterifikasi menggunakan katalis basa kuat KOH (Alamu *et al.*, 2010 ; Komintarachat *et al.*, 2010) dan NaOH (Alamu *et al.*, 2008).

Adanya berbagai kelemahan katalis homogen untuk reaksi transesterifikasi yang telah dipaparkan diatas mendorong pengembangan katalis heterogen.

2. Katalis Heterogen

Katalis heterogen mendapat perhatian yang luas karena secara prinsip memiliki keunggulan dibandingkan katalis homogen. Katalis heterogen memiliki berbagai keunggulan dibandingkan katalis homogen, antara lain efisiensi yang tinggi, kemudahan untuk digunakan dalam berbagai media, kemudahan pemisahan katalis dari campuran reaksi, dan penggunaan ulang katalis (Moffat, 1990; Frenzer and Maier, 2006).

Pada hakekatnya suatu katalis heterogen terdiri dari dua komponen utama, yaitu situs aktif (dopan) dan penyangga. Situs aktif umumnya berupa oksida logam yang berfungsi untuk mempercepat dan mengarahkan reaksi, sedangkan

penyangga umumnya berupa zat padat berpori yang berfungsi untuk memberikan luas permukaan yang lebih besar bagi situs aktif. Penyangga yang baik adalah yang mempunyai stabilitas termal dan kimia yang tinggi, luas permukaan yang besar dan sebaiknya juga merupakan senyawa inert.

Dewasa ini dikenal beberapa penyangga yang sudah umum digunakan antara lain magnesia (Ramirez-Olivira *et al.*, 2006), zeolit (Yagiz *et al.*, 2007; Ramos *et al.*, 2008), alumina (Wang and Liu, 1998; Asri, 2012) dan silika (Benvenuti and Yoshitaka, 1998; Pandiangan dkk., 2008). Berbagai oksida logam telah diaplikasikan sebagai situs aktif diantaranya CaO untuk transesterifikasi minyak jarak (Zhu *et al.*, 2006; Endalew *et al.*, 2011), CaO-ZnO untuk transesterifikasi minyak sawit (Chantara *et al.*, 2012), TiO₂/SiO₂ untuk transesterifikasi minyak kelapa (Pandiangan dkk, 2013), dan MgO untuk transesterifikasi minyak kelapa (Syani, 2014).

Salah satu penyangga katalis yang telah banyak digunakan dalam berbagai aplikasi pemanfaatan yakni zeolit. Keunggulan zeolit adalah memiliki luas permukaan dan keasaman yang mudah dimodifikasi karena berupa kristal alumina silika tetrahidrat berpori yang mempunyai struktur kerangka tiga dimensi terbuka yang mengandung kanal-kanal dan rongga-rongga yang didalamnya terisi oleh ion-ion logam. Pemanfaatan zeolit diantaranya adalah sebagai absorben (logam berat, zat warna, zat beracun, polusi gas, cair dan padat), penyaring molekular, dan katalis (produksi biodiesel, perengkahan). Pada umumnya zeolit dibedakan menjadi dua, yakni zeolit alami dan zeolit sintesis.

2.1 Zeolit Alam

Zeolit alam terbentuk karena adanya proses kimia dan fisika yang kompleks dari batuan-batuan yang mengalami berbagai macam perubahan di alam. Para ahli geokimia dan mineralogi memperkirakan bahwa zeolit merupakan produk gunung berapi yang membeku menjadi batuan vulkanik, batuan sedimen dan batuan metamorfosa yang selanjutnya mengalami proses pelapukan karena pengaruh panas dan dingin.

Berdasarkan asal pembentukannya, zeolit alam dibedakan menjadi dua yakni (1) zeolit yang terdapat diantara lapisan dan celah-celah batuan, zeolit jenis ini biasanya terdiri dari beberapa jenis mineral zeolit yang tergabung dengan mineral lain seperti kalsit, kwarsa, renit, klorit, fluorit dan mineral sulfida. (2) Zeolit yang berupa batuan, zeolit jenis ini diantaranya adalah klipnotilolit, analsim, laumonit, modernit, filipsit, kabasit dan heulandit. Secara umum zeolit alam ditemukan dalam komposisi berbeda, dan secara umum dinyatakan dengan rumus :



dengan M adalah kation alkali atau kation alkali tanah seperti natrium (Na^+), kalium (K^+), kalsium (Ca^{2+}), atau magnesium (Mg^{2+}), n adalah valensi kation, w adalah jumlah molekul air per satuan unit sel, x dan y adalah jumlah tetrahedra per unit sel, dan nisbah y/x biasanya memiliki nilai 1 hingga 5, dan nisbah 10 hingga 100 juga dikenal (Georgiev *et al.*, 2009). Berikut contoh zeolit alam yang umum ditemukandisajikan pada Tabel 5 di bawah ini.

Tabel 5. Contoh mineralzeolit yang umum ditemukan di alam

No	Zeolit Alam	Komposisi
1	Analsim	$\text{Na}_{16}(\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$
2	Kabasit	$(\text{Na}_2, \text{Ca})_6(\text{Al}_{12}\text{Si}_{24}\text{O}_{72}) \cdot 40\text{H}_2\text{O}$
3	Klinoptilotit	$(\text{Na}_4\text{K}_4)(\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$
4	Erionit	$(\text{Na}, \text{Ca}_5\text{K})(\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$
5	Ferrierit	$(\text{Na}_2\text{Mg}_2)(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}) \cdot 18\text{H}_2\text{O}$
6	Heulandit	$\text{Ca}_4(\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$
7	Laumonit	$\text{Ca}(\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$
8	Mordenit	$\text{Na}_8(\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$
9	Filipsit	$(\text{Na}, \text{K})_{10}(\text{Al}_{10}\text{Si}_{22}\text{O}_{64}) \cdot 20\text{H}_2\text{O}$
10	Natrolit	$\text{Na}_4(\text{Al}_4\text{Si}_6\text{O}_{20}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
11	Wairakit	$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Sumber : Subagjo, 1993

Lestari (2010) melaporkan bahwa zeolit alam Indonesia (Malang dan Wonosari) banyak mengandung jenismordenit dan klinoptilotit. Klinoptilotit dan mordenit memiliki sifat stabil di berbagai media kaustik, mampu mempertahankan strukturnya hingga suhu tinggi hingga 800-900°C, dan tingkat kesetimbangan sorpsinya tinggi, sehingga banyak digunakan dalam perlindungan kimia lingkungan dan industri (Korkuna, 2006).

Dewasa ini klinoptilotit dan mordenit banyak digunakan dalam bidang pengolahan air dan limbah cair, adsorpsi, pengolahan limbah nuklir, pertanian, pengobatan, dan pengolahan biodiesel (Kusuma dkk, 2012).

Zeolit alam banyak digunakan dan dikembangkan karena beberapa alasan yaitu murah, ketersediaan di alam banyak, namun zeolit yang terbentuk karena adanya proses kimia dan fisika dari batuan yang mengalami berbagai macam perubahan di alam, mempunyai kekurangan di antaryamengandung banyak pengotor seperti Na, K, Ca, Mg dan Fe yang dapat mengurangi aktivitas dari

zeolit. Disamping itu, ukuran pori-pori pada permukaan zeolit juga tidak seragam, kristalinitasnya kurang baik dan kekuatan asamnya sulit dikontrol. Untuk memperbaiki karakter zeolit alam sehingga dapat digunakan sebagai katalis, adsorben, atau aplikasi lainnya, biasanya dilakukan aktivasi dan modifikasi. Yuanita (2009) melakukan modifikasi terhadap zeolit alam jenis mordenit dan klinoptilolit dengan perlakuan asam menggunakan HCl dan penyisipan Si pada kerangka zeolit menggunakan natrium silikat.

Atas dasar beberapa kelemahan zeolit alam tersebut, maka mulai dikembangkan zeolit sintetik karena lebih unggul dalam stabilitas termal, memiliki kemurnian yang tinggi dan komposisi nisbah Si/Al nya mudah dikontrol.

2.2 Zeolit Sintetik

Zeolit sintetik adalah zeolit yang dibuat secara rekayasa yang sedemikian rupa sehingga didapatkan karakter yang lebih baik dari zeolit alam. Zeolit sintetik sangat tergantung pada jumlah Si dan Al, sehingga dapat dibedakan menjadi beberapa kelompok, yakni : (1) Zeolit sintetik dengan kadar Si rendah, zeolit jenis ini banyak mengandung aluminium, berpori, mempunyai nilai ekonomis tinggi karena efektif untuk pemisahan dengan kapasitas besar. Volume porinya dapat mencapai $0,5 \text{ cm}^3$ tiap cm^3 volume zeolit. (2) Zeolit sintetik dengan kadar Si sedang, contoh zeolit sintetik jenis ini adalah zeolit omega (Ω) dengan nisbah Si/Al = 1-3. (3) Zeolit sintetik dengan kadar Si tinggi, zeolit jenis ini sangat higroskopis dan mudah menyerap molekul non polar sehingga baik untuk digunakan sebagai katalisator asam untuk hidrokarbon.

Dengan perkembangan penelitian, dewasa ini telah dikenal beragam zeolit sintetik, dan beberapa diantaranya disajikan dalam Tabel 6.

Tabel 6. Rumus oksida beberapa jenis zeolit sintetik

Zeolit	Rumus Oksida
Zeolit A	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$
Zeolit N-A	$(\text{Na}, \text{TMA})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4,8\text{SiO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ TMA – $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$
Zeolit H	$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Zeolit L	$(\text{K}_2\text{Na}_2)\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Zeolit X	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Zeolit Y	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4,8\text{SiO}_2 \cdot 8,9\text{H}_2\text{O}$
Zeolit P	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2-5\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Zeolit O	$(\text{Na}, \text{TMA})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{SiO}_2 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ TMA – $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$
Zeolit Ω	$(\text{Na}, \text{TMA})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ TMA – $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$
Zeolit ZK-4	$0,85\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,15(\text{TMA})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3,3\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Zeolit ZK-5	$(\text{R}, \text{Na}_2)\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4-6\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Sumber : (Georgiev, 2009)

Seperti telah dijelaskan sebelumnya, prinsip dasar produksi zeolit sintetik adalah komponennya yang terdiri dari silika dan alumunium. Berdasarkan komposisi tersebut, berbagai penelitian untuk menghasilkan zeolit sintetik telah dilakukan dan difokuskan pada dua aspek, yakni bahan baku dan metode preparasi. Pada umumnya, zeolit sintetik diproduksi dari bahan baku berupa senyawa silika yang mudah larut dalam air seperti *tetra methyl ortho silicate* (TMOS) dan *tetra ethyl ortho silicate* (TEOS), sedangkan untuk senyawa alumina didapatkan dari alumunium nitrat (Wang *et al.*, 2010) dan alumunium klorida (Dirdianti, 2011). Dari bahan baku tersebut, zeolit dapat dibuat dengan metode sol-gel.

Bahan baku lain yang sudah dimanfaatkan adalah berupa padatan, misalnya *fume silika* (Tomiyama *et al.*, 2003; Barrault *et al.*, 2002) dan alumino silikat (Dirdianti, 2011), untuk bahan baku ini metode yang digunakan adalah

hidrotermal (Wustoni, 2011). Teknik lainnya adalah *microwave*, pada teknik ini gelombang elektromagnetik dengan frekuensi 300 MHz – 300 GHz dialirkan ke dalam campuran larutan aluminat dan silikat sampai terbentuk campuran zeolit yang homogen (Musthofa dan Lukman, 2010).

Dari beberapa jenis bahan baku dan metoda sintesis yang telah disebutkan di atas, terdapat beberapa kelemahan, diantaranya adalah bahan baku silika TEOS dan TMOS merupakan produk impor yang harganya mahal, metode preparasi zeolit dengan hidrothermal memerlukan waktu lama dan banyak bahan kimia yang terbuang, dan teknik pembuatan zeolit dengan *microwave* masih dipertanyakan mengenai keamanan dan efek kesehatan bagi pengguna karena tingginya frekuensi yang digunakan (Conner, 2004).

Terkait dengan bahan baku dan metode preparasi yang di paparkan diatas, dalam penelitian ini digagas pembuatan zeolit sintetik dari bahan baku sekam padi dengan metode elektrokimia. Metode ini digagas berdasarkan dua latar belakang yakni pemanfaatan silika sekam padi dan pemanfaatan logam alumunium.

2.2.1 Silika Sekam Padi

Sekam padi diketahui merupakan residu pertanian yang melimpah di Indonesia, termasuk Provinsi Lampung sehingga memberikan nilai ekonomis dan memberikan nilai tambah dari sektor pertanian. Hasil penelitian Harsono(2002) menunjukkan bahwa sekam padi mengandung silikasekitar 85-97 %. Kandungan silika dan kelimpahan yang tinggi, memberi peluang untuk dimanfaatkan sebagai sumber silika menggantikan sumber silika lain yang lebih mahal.

Sebagai gambaran, silika sekam padi telah dimanfaatkan secara luas untuk pembuatan keramik (Sitorus, 2009; Wittayakun, 2011), katalis (Adam, 2006), berbagai material komposit (Marlina, 2012; Suka, 2009; Handayani, 2009), dan pembuatan zeolit sintetik (Kristiyani, 2012; Fuadi dkk, 2012; Tepamat *et al.*, 2012; Syani, 2014). Pemanfaatan silika yang demikian luas juga didukung kemudahan untuk memperoleh silika dari sekam padi, yakni dengan cara ekstraksi atau dengan pengabuan.

Suka (2008) berhasil mensintesis silika dari sekam padi Provinsi Lampung dengan metode ekstraksi menggunakan KOH. Filtrat yang dihasilkan diasamkan dengan HCl hingga didapatkan gel silika pada pH 7, hasil yang diperoleh didapatkan kadar silika 40,8 % dengan kemurnian sekitar 95,53%. Peneliti lain Agung M (2013) mengekstraksi silika dari abu sekam padi yang telah dipanaskan dalam *furnace* selama 4 jam pada suhu 700°C, hasil yang didapat diperoleh rendemen silika sekitar 50,97% pada konsentrasi KOH 10% dengan waktu ekstraksi 90 menit.

Menurut Mittal (1997) reaksi yang terjadi antara SiO₂ yang terkandung dalam abu sekam padi dengan larutan alkali, larutan KOH adalah sebagai berikut:



Kemudian, dalam larutan tersebut ditambahkan asam, larutan HCl yang digunakan untuk mengikat kalium sehingga dihasilkan SiO₂. Reaksi yang terjadi sebagai berikut:



Terkait dengan produksi zeolit sintetik, beberapa peneliti telah mensintesis zeolit sintetik menggunakan bahan baku sekam padi dengan berbagai metode. Kamarudin (2004) melaporkan telah mensintesis zeolit dari silika sekam padi, mula-mula sekam padi dibakar dalam furnace pada suhu 450, 600 dan 800°C dengan rata-rata pemanasan 5°C/menit. Abu yang terbentuk dicuci dengan NaOH pada suhu 80°C selama 2 jam, kemudian dicampurkan dengan gel (natrium aluminat dan natrium hidoksida) dan dipanaskan pada suhu 100°C selama 14 jam. Zeolit yang terbentuk dikarakterisasi dengan *X-Ray Diffraction* (XRD), diketahui zeolit yang terbentuk bertipe zeolit Y dan P.

Wittayakun (2008) melaporkan telah mensintesis zeolit NaP dari NaY dari silika sekam padi dengan metode hidrothermal. Dalam pelaksanaannya, proses dilakukan secara hidrotermal pada suhu 100°C dengan rasio optimum dari SiO₂, Al₂O₃ dan Na₂O adalah 10:1:4,6. Parameter yang dipelajari adalah waktu *aging* dan waktu kristalisasi. Dari hasil yang diberikan, waktu *aging* tidak memberikan efek yang besar, akan tetapi perubahan waktu kristalisasi memberikan hasil transformasi yang signifikan. Untuk melihat perubahan transformasi menggunakan alat *X-Ray Diffraction* (XRD) dan *Scanning Electron Micrograph* (SEM) digunakan untuk melihat distribusi ukuran partikel, pada kondisi optimum ukuran partikelnya 7-14 µm. Metode preparasi katalis dengan hidrothermal memerlukan waktu lama dan banyak bahan kimia yang terbuang, dan teknik pembuatan katalis dengan *microwaves* masih dipertanyakan mengenai keamanan dan efek kesehatan bagi pengguna karena tingginya frekuensi yang digunakan.

Fuadi dkk (2012) melakukan pencampuran abu sekam padi dengan natrium silikat, air dan NaOH yang dimasukkan ke *microwave* pada berbagai variasi suhu dan waktu, dihasilkan zeolit dengan kristalinitas tinggi setelah 60 menit pada suhu rendah. Tepamat *et al.*, (2013) melakukan sintesis zeolit jenis NaA menggunakan abu sekam padi dengan metode hidrotermal pada suhu 100°C selama 4 jam, dari perlakuan ini dihasilkan bentuk kristal dari zeolit NaA adalah kubik.

Terkait dengan penelitian ini, yaitu pembuatan zeolit sintetis dari bahan baku sekam padi sebagai katalis untuk reaksi transesterifikasi, Artkla (2008) melakukan sintesis sejenis material mesoporus RH-MCM-41 yang berasal dari sekam padi dengan metode hidrotermal sebagai dopan K₂O. Katalis K₂O/RH-MCM-41 digunakan untuk reaksi transesterifikasi minyak sawit. Katalis dengan muatan K₂O sebesar 8% memberikan persen konversi metil ester sebesar 84% pada suhu 100°C.

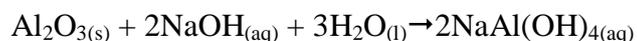
Atas dasar berbagai kemudahan dalam penggunaan sekam padi, dengan mengadopsi penelitian Suka (2008), penelitian ini mengekstraksi silika dari sekam padi dengan larutan NaOH 1,5% yang diasamkan hingga menjadi gel silika pada pH 7. Silika yang dihasilkan digunakan sebagai bahan baku zeolit sintetis menggunakan metode elektrokimia dengan logam aluminium sebagai elektroda.

2.2.2 Logam Aluminium

Terkait dengan pembuatan zeolit sintetis, bahan baku kedua adalah logam aluminium. Penggunaan aluminium didasarkan pada sifat logamnya yakni memiliki daya hantar listrik yang baik, sulit berkarat, dan memiliki tingkat

ekonomis tinggi sehingga sering dijumpai dalam alat rumah tangga, bingkai jendela dan sebagainya. Aluminium ditemukan dalam berupa mineral-mineral, salah satu mineral yang umum digunakan untuk pengolahan aluminium adalah bijih bauksit (Al_2O_3). Proses pemurnian aluminium terjadi pada dua tahap yakni, proses Bayer dan proses Hall-Herault. Proses Bayer merupakan proses pemurnian bijih bauksit untuk memperoleh aluminium oksida, untuk proses Hall-Herault merupakan proses peleburan aluminium oksida untuk menghasilkan aluminium murni.

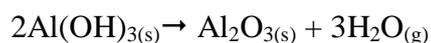
Pada proses Bayer, bijih bauksit yang mengandung 50-60% Al_2O_3 yang bercampur dengan zat-zat pengotor terutama Fe_2O_3 , SiO_2 dan TiO_2 . Untuk memisahkan Al_2O_3 dari zat-zat pengotor tersebut, maka bijih bauksit tersebut dilarutkan dalam NaOH , melalui reaksi berikut :



Aluminium oksida dapat larut dalam NaOH dikarenakan sifat amfoter dari Al_2O_3 sehingga zat-zat pengotor lainnya yang tidak larut dapat dipisahkan melalui proses penyaringan. Larutan $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ yang terbentuk dialirkan dengan gas CO_2 untuk mendapatkan endapan $\text{Al}(\text{OH})_3$.



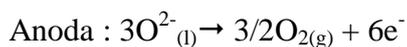
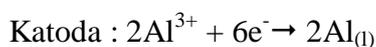
Endapan $\text{Al}(\text{OH})_3$ disaring, kemudian dikeringkan dan dipanaskan sehingga diperoleh aluminium oksida murni (Al_2O_3).



Setelah didapatkan Al_2O_3 murni, proses selanjutnya adalah melelehkan Al_2O_3 dalam kriolit (Na_3AlF_6). Kriolit ditambahkan untuk menurunkan titik lebur

Al_2O_3 menjadi suhu 850-950°C, sehingga leburan tersebut bisa dielektrolisis menggunakan grafit sebagai anoda dan katodanya. Ketika listrik dijalankan ion-ion Al^{3+} yang ada dalam larutan bergerak menuju katoda, yang direduksi menjadi aluminium cair, sedangkan O^{2-} akan bergerak menuju anoda yang selanjutnya dioksidasi menjadi gas oksigen. Aluminium yang dihasilkan di katoda dialirkan keluar dari sel dan suhunya diturunkan sehingga diperoleh aluminium padat.

Reaksi yang terjadi pada katoda dan anoda dapat dilihat sebagai berikut :



Terkait dengan beberapa keunggulan dari logam aluminium, pada penelitian ini digunakan logam aluminium murni beserta silika yang telah diekstrak dari sekam padi untuk membuat zeolit sintetis menggunakan metode elektrosintesis.

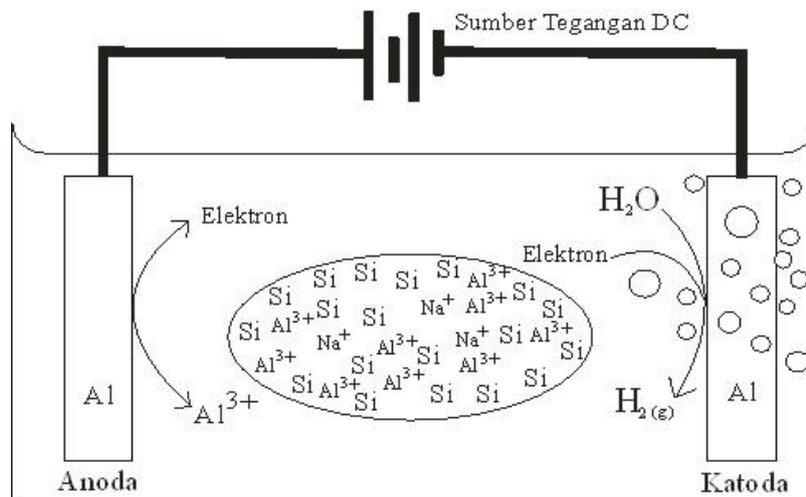
C. Elektrosintesis

Selain pemanfaatan yang sudah umum (konvensional), pemanfaatan lain dari metode elektrokimia adalah elektrosintesis. Meskipun bidang elektrosintesis ini masih relatif terbatas, ada beberapa contoh senyawa organik yang telah disintesis dengan metode ini, seperti yang dilakukan oleh Wu *et al* (2012) yang mensintesis organik karbonat dari CO_2 dengan alkohol dibawah kondisi galvanistik pada suhu kamar dan tekanan normal dalam DMF/MeCN tanpa penambahan katalis.

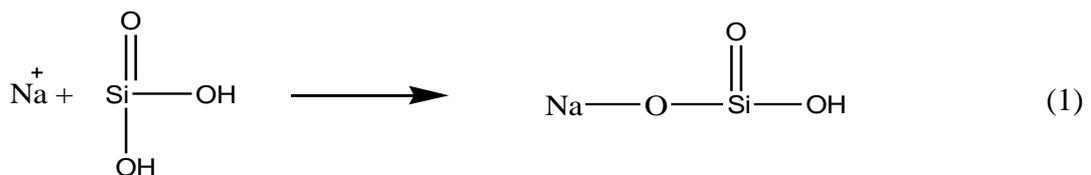
Nevin *et al* (2011) menggunakan mikroba *C. Aceticum*, *S. Sphaeroides*, *C. ljungdahlii* dan *M. thermoacetica* untuk mereduksi karbon dioksida menjadi

senyawa multi karbon dengan efisiensi penggunaan elektron tertinggi hingga 80 %. Selain senyawa organik, senyawa anorganik juga dapat dihasilkan dengan metode elektrosintesis khususnya bahan-bahan atau senyawa berbasis logam, misalnya komposit PANI-Nano TiO₂ sebagai pelapis anti korosi telah berhasil di elektrosintesis dari anilin dalam larutan asam oksalat yang mengandung nano TiO₂ menggunakan voltametri siklik. (Karpakam *et al.*, 2011).

Terkait dengan penelitian ini, zeolit sintetis dihasilkan dengan metode elektrosintesis menggunakan sol silika sekam padi yang dilarutkan dalam larutan NaOH dan batangan logam aluminium sebagai anoda dan katoda. Secara garis besar pembuatan zeolit sintetis dengan metode elektrosintesis dapat dijelaskan dalam Gambar 5 dan Gambar 6.



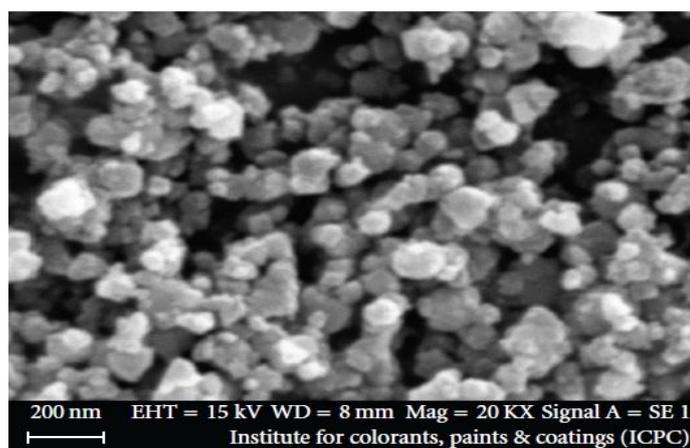
Gambar 5. Mekanisme pembentukan zeolit dalam reaktor elektrosintesis



D. Karakterisasi Katalis Zeolit

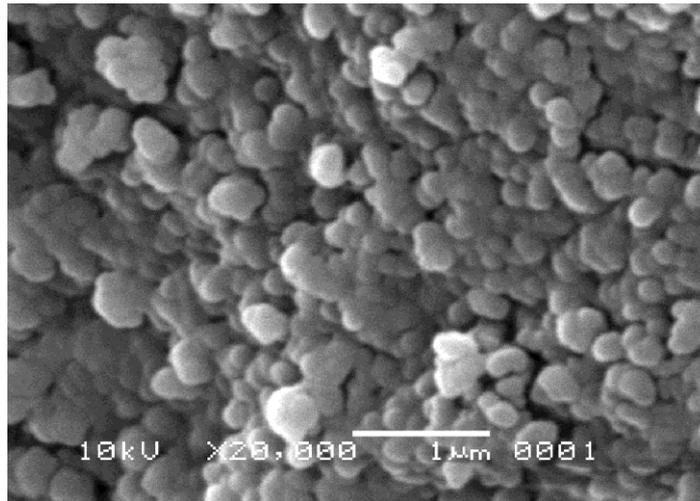
1. *Scanning Electron Microscopy-Energi Dispersive X-ray Spektrometer (SEM-EDS)*

Untuk menganalisis komposisi kimia suatu permukaan secara kualitatif dan kuantitatif digunakan perangkat alat SEM (*Scanning Electron Microscopy*) yang dirangkaikan dengan EDS (*Energy Dispersive X-ray Spectrometer*). Pada SEM (*Scanning Electron Microscopy*) dapat diamati karakteristik bentuk, struktur, serta distribusi pori pada permukaan bahan, sedangkan komposisi serta kadar unsur yang terkandung dalam sampel dapat diamati dengan EDS. Analisis EDS dimaksudkan untuk mengetahui ketidakhomogenan pada sampel dan menganalisis secara kualitatif dan kuantitatif jenis unsur atau oksida logam M yang masuk ke dalam matriks silika sekampadi. Ghasemi dan Younesi (2010) melakukan sintesis zeolit NaA dari sekam padi menggunakan metode hidrotermal tanpa penambahan zat tambahan organik. Hasil analisis SEM menunjukkan nanozeolit NaA berhasil disintesis dengan ukuran partikel 50-120 nm dengan perbandingan $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ sebesar 6 seperti ditunjukkan dalam Gambar 7.



Gambar 7. Morfologi permukaan zeolit sintetis NaA dari sekam padi (Ghasemi and Younesi, 2010).

Terkait dengan penelitian ini, Simanjuntak, dkk (2013) berhasil mensintesis zeolit dari sekam padi menggunakan metode elektrosintesis dan dihasilkan morfologi partikel dengan ukuran nano dan relatif seragam, terdistribusi secara merata dan menghasilkan permukaan yang cukup homogen. Hasil morfologi dari zeolit tersebut disajikan dalam Gambar 8.



Gambar 8. Morfologi permukaan zeolit sintetik dari sekam padi dengan metode Elektrosintesis (Simanjuntak, dkk., 2013)

2. *Particle Size Analyser (PSA)*

Perkembangan ilmu pengetahuan lebih mengarah ke era nanoteknologi, para peneliti mulai menggunakan *Laser Diffraction (LAS)*, metode ini lebih akurat bila dibandingkan dengan metode analisa gambar maupun metode ayakan (*sieve analyses*), terutama untuk sample-sampel dalam skala nanometer maupun submicron. Contoh alat yang menggunakan metode *LAS* adalah *particle size analyzer (PSA)*. Metode *LAS* bisa dibagi dalam dua metode: (1) Metode basah yang menggunakan media pendispersi untuk mendispersikan material uji, (2) Metode kering yang memanfaatkan udara atau aliran udara untuk melarutkan

partikel dan membawanya ke sensing zone. Metode ini baik digunakan untuk ukuran yang kasar, dimana hubungan antarpartikel lemah dan kemungkinan untuk beraglomerasi kecil.

Pengukuran partikel dengan menggunakan PSA biasanya menggunakan metode basah. Metode ini dinilai lebih akurat jika dibandingkan dengan metode kering karena partikel didispersikan ke dalam media sehingga partikel tidak saling beraglomerasi (menggumpal). Dengan demikian ukuran partikel yang terukur adalah ukuran dari *single particle*. Selain itu hasil pengukuran dalam bentuk distribusi, sehingga hasil pengukuran dapat diasumsikan sudah menggambarkan keseluruhan kondisi sampel.

3. X-Ray Diffraction (XRD)

Metode XRD banyak digunakan untuk mengidentifikasi dan mengkarakterisasi material yang digunakan sebagai katalis, karena banyak material katalis yang berwujud kristal. Teknologi XRD ini jugamempunyai kemampuan untuk mengidentifikasi dan menentukan besarnya bagian fasa dalam padatan, film tipis, dan sample multi fasa.

Di dalam analisis XRD, kristal katalis memantulkan sinar-X yang dikirimkan dari sumber dan diterima oleh detektor. Dengan memantulkan sudut kedatangan sinar-X maka spektrum pantulan adalah spesifik yang berhubungan langsung dengan *lattice spacing* dari kristal yang dianalisis. Pola difraksi diplotkan berdasarkan intensitas peak yang menyatakan peta parameter kisi kristal atau indeks Miller (hkl) sebagai fungsi 2θ , dimana θ menyatakan sudut difraksi berdasarkan

persamaan Bragg Richardson. Pada persamaan interpretasi Hukum Bragg dilakukan berdasarkan asumsi bahwa permukaan dari mana sinar X dipantulkan adalah datar.

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Dimana d menyatakan jarak antar lapisan atom atau ion yang berdekatan, λ menyatakan panjang gelombang radiasi sinar-X, dan n adalah urutan pantulan. Kristalinitas dapat juga ditentukan dengan XRD melalui perbandingan intensitas atau luasan peak sampel dengan intensitas atau luasan peak standar yang ditunjukkan pada persamaan:

$$\text{Kristalinitas} = \frac{\text{Intensitas peak hkl sampel}}{\text{Intensitas peak hkl standar}} \times 100 \%$$

Lebar peak XRD merupakan fungsi dari ukuran partikel, maka ukuran kristal (*crystallite size*) dinyatakan dalam Persamaan Scherrer berikut (Richardson, 1989)

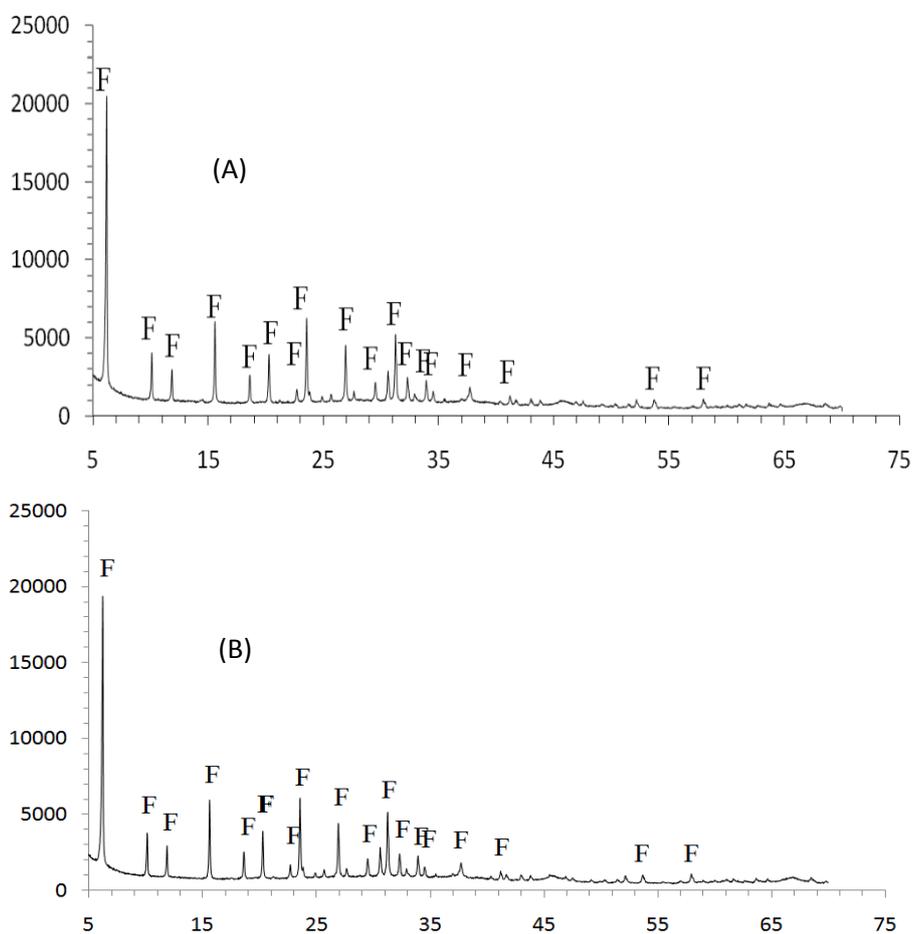
$$\text{Ukuran Kristal} = \frac{K \lambda}{(B^2 - b^2)^{1/2} \cos\left(\frac{2\theta}{2}\right)}$$

Dimana $K=1.000$, B adalah lebar peak untuk jalur difraksi pada sudut 2θ , b adalah instrument peak broadening (0.1°), dan λ adalah panjang gelombang pada 0.154 nm. Suku $(B^2 - b^2)^{1/2}$ adalah lebar peak untuk *corrected instrumental broadening*.

Karakteristik yang paling penting dari katalis logam berpenyangga antara lain (1) ukuran dan dispersi kristal, yang merupakan fraksi atau jumlah bagian atom logam yang berhubungan dengan jumlah situs aktif, (2) distribusi di dalam granula penyangga, yang menentukan akses kesitus aktif, (3) rasio antar permukaan

kristal, yang mempunyai peran penting dalam reaksi sebagai struktur yang sensitif.

Liani (2014) melakukan sintesis zeolit dari alumina yang dihasilkan dengan metode elektrokimia yang digunakan sebagai bahan baku untuk pembuatan zeolit sintetik faujasit dengan metode hidrotermal. Zeolit yang terbentuk dikalsinasi pada suhu yang berbeda, yakni 350, 450, dan 550 °C, kemudian dikarakterisasi menggunakan difraksi sinar X (XRD) untuk mempelajari proses pembentukan fasa zeolit. Contoh hasil karakterisasi disajikan dalam Gambar 9.



Gambar 9. Difraktogram sampel zeolit yang dikalsinasi pada suhu yang berbeda. (A) 350 °C, (B) 450 °C (Liani, 2014).

Dari kedua gambar di atas menunjukkan pola yang praktis sama, yang mengindikasikan bahwa pembentukan zeolit jenis faujasit sudah mencapai tahap yang sempurna pada suhu 350°C. Suhu pembentukan zeolit yang tergolong rendah ini mengindikasikan bahwa alumina yang dihasilkan secara elektrokimia dan silika sekam padi yang digunakan sebagai bahan baku, keduanya mampu bereaksi dengan energi yang kecil.

E. Karakterisasi Biodiesel

1. Uji Kelayakan Biodiesel

Biodiesel didefinisikan sebagai alkil ester asam lemak yang berasal dari minyak nabati. Biodiesel harus memenuhi standar kelayakan sebelum digunakan sebagai bahan bakar mesin diesel. Standar kelayakan didasarkan atas “*An American National Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels*” dan SNI 04-7182-2006. Berikut ini data standar dan sifat fisika dan kimia berdasarkan *An American National Standard for Biodiesel (B100)* dan Standard Nasional Indonesia (SNI).

2. Gas Chromatography – Mass Spectrofotometry (GC-MS)

Biodiesel umumnya dianalisis menggunakan kromatografi gas spektrometri massa (GC-MS), dengan memanfaatkan volatilitas ester yang tinggi sehingga dapat diubah menjadi gas dalam perangkat GC-MS.

Perangkat GC-MS pada dasarnya merupakan paduan perangkat GC, yang berperan untuk memisahkan komponen yang ada dalam suatu sampel, dan perangkat MS yang berperan sebagai detektor. Komponen penting dalam kromatografi gas adalah tangki pembawa gas yang dilengkapi dengan pengatur tekanan, tempat injeksi sampel, kolom, detektor yang dilengkapi thermostat, amplifier dan rekorder.

Fungsi gas pembawa adalah mengangkut cuplikan dari kolom menuju detektor, gas tersebut haruslah inert dan murni, gas pembawa yang sering digunakan adalah nitrogen, hidrogen, helium, dan argon. Kolom kromatografi terdiri dari tiga bagian yaitu wadah luar, isi kolom yang terdiri dari padatan pendukung dan fasa cairan.

Spektroskopi massa dapat digunakan untuk mengidentifikasi senyawa yang dipengaruhi oleh kestabilan senyawa dalam bentuk ion. Puncak paling tinggi disebut *base peak*, pola fragmentasi dalam bentuk deretan garis, puncak pendek dan kecil yang disebut isotop. Perpaduan spektroskopi massa dengan kromatografi gas akan menghasilkan analisis yang lebih baik. Berkas elektron yang ditembakkan ke molekul senyawa biasanya 7-15 eV yang menyebabkan senyawa mengalami ionisasi.

Instrumen alat ini terdiri dari tempat menginjeksi sampel, ruang pengion, pengumpul ion, penguat sinyal dan rekorder. Proses analisisnya adalah sebagai berikut yaitu sampel diuapkan dan didorong menuju ruang pengion yang akan menghasilkan ion-ion bermuatan positif dan molekul dipisahkan dalam bentuk ionnya, ion positif masuk ke daerah penganalisis massa dan akibat medan magnet

yang menyebabkan lintasan menjadi melengkung, fragmen akan bergerak cepat menuju celah keluar dengan cara memvariasikan potensial akselerasi atau kekuatan medan magnet yang akan dicatat oleh rekorder.