II. TINJAUAN PUSTAKA

A. Bahan Bakar Cair (*Liquid Fuel*)

Liquid Fuel adalah istilah umum untuk bahan bakar berwujud cair. Dalam konteks energi terbarukan bahan bakar cair meliputi tiga jenis utama yakni bioetanol, biodiesel, dan bahan bakar cair hasil perengkahan senyawa organik besar/biomassa. Hingga sekarang bahan bakar cair yang sudah berkembang hingga skala industri adalah bioetanol dan biodiesel. Masalah utama dari kedua bahan bakar cair ini adalah keduanya memerlukan substrat yang spesifik, yang merupakan salah satu keterbatasan dalam produksinya. Bioetanol hanya dapat dihasilkan dari gula reduksi dengan cara fermentasi sehingga bahan baku terbatas pada karbohidrat yang dapat diubah menjadi gula reduksi, dan dewasa ini bahan baku paling banyak digunakan adalah pati dari beberapa tanaman, misalnya jagung (Tri, 2011) dan ubi kayu (Arnata dkk, 2013). Berkaitan dengan dua bahan baku di atas, yang harus dipertimbangkan adalah keduanya merupakan komoditas utama pertanian yang dimanfaatkan sebagai bahan pangan dan digunakan juga sebagai bahan baku industri lain, sehingga tidak mungkin digunakan sepenuhnya untuk industri bioetanol.

Persaingan antara penggunaan sebagai bahan pangan dan sebagai sumber energi terbarukan juga dihadapi dalam industri biodesel. Hal ini terjadi karena untuk

pembuatan biodiesel, minyak nabati yang digunakan sebagai bahan baku, terutama minyak kelapa (Putri dkk, 2012; Padil dkk, 2012) dan minyak kelapa sawit (Prastyo dkk, 2011; Anshary dkk, 2012) juga merupakan bahan pangan yang sangat penting dan digunakan juga sebagai bahan baku untuk industri lain.

Kendala lain dalam industri bioetanol dan biodiesel adalah dalam proses pembuatannya, baik dari sisi waktu, dan kebutuhan akan bahan baku lainnnya. Proses pembuatan bioetanol memerlukan tahap hidrolisis yang memerlukan asam dan bahan tambahan ragi atau enzim dan nutrisi khusus penopang pertumbuhan mikroorganisme. Demikian juga dalam proses pembuatan biodiesel dengan transesterifikasi memerlukan metanol (Padil dkk, 2012), memerlukan asam/basa dan terbentuknya produk samping berupa sabun, serta memerlukan pemisahan produk biodiesel yang dihasilkan dengan katalis (Putri dkk, 2012). Sehingga proses pembuatan bioetanol dan biodiesel disamping memerlukan waktu yang lama juga dalam aspek ekonomis cukup mahal.

Berbeda dengan dua jenis bahan bakar cair di atas, bahan bakar cair yang diperoleh dengan cara pirolisis pada prinsipnya tidak terkendala oleh bahan baku, karena dapat dihasilkan dari semua bahan organik berukuran besar, atau biomassa. Di Indonesia banyak ditemukan bahan baku biomassa contoh, sisa pemotongan kayu, ranting kayu, bonggol jagung, sekam dan lain-lain. Perbedaan penting lainnya adalah pembuatan bahan bakar cair dengan pirolisis tidak memerlukan bahan baku lain, dan prosesnya berlangsung sangat cepat. Dengan demikian, bahan bakar cair hasil pirolisis sangat menguntungkan dan potensial untuk dikembangkan.

B. Pembuatan Bahan Bakar Cair dengan Metode Pirolisis

1. Pirolisis

Pirolisis dapat didefinisikan sebagai dekomposisi material organik dengan bantuan panas (termal) pada suasana inert (tanpa oksigen), menjadi senyawa yang lebih sederhana. Pirolisis pada umumnya dilakukan pada suhu 200-500 °C (Sheth *and* Babu, 2006), dan menghasilkan tiga macam produk, yakni gas, cair, dan padat (*char).* Komposisi produk pirolisis pada umumnya dipengaruhi sejumlah faktor, antara lain, jenis bahan baku, suhu pirolisis, waktu pirolisis dan kondisi proses pirolisis. Dalam prakteknya, pirolisis telah dilakukan tanpa dan dengan bantuan katalis, dengan hasil yang beragam tergantung pada jenis bahan baku seperti minyak sawit (Masuda *et al*., 2001; Twaiq *et al*., 2003; Nasikin dkk, 2009; Wijanarko dkk, 2006; Nurjanah dkk, 2010), *Palm Fatty Acid Distillate* (Yelmida dkk, 2012), minyak jelantah (Kadarwati dkk, 2010) serbuk kayu (Danarto dkk, 2010), tempurung kelapa (Joardder *et al*., 2011), cangkang sawit (Abniza, *et al*., 2011) sekam padi (Xiujuan *et al*., 2011), biji jarak (Sing *and* Shadangi, 2011), biji polanga (Shadangi *and* Sing, 2012), kondisi proses seperti reaktor fluida (*Fluidized bed reactor*) (Jung *et al*., 2008), reaktor berpengaduk (S*tirrer bed reactor*) (Manasomboonphan *and* Junyapoon, 2012) dan jenis katalis yang digunakan seperti zeolit HZSM-5 (Vitolo *et al*., 2001; Lima *et al*., 2004; Nurjanah dkk, 2010), zeolit NiMo/ tipe klipnotilolit (Nasikin dkk, 2009) Pd/C (Duan *and* Savage, 2009) zeolit (Danarto dkk, 2010), katalis γ-alumina (Wijanarko dkk, 2006)

2. Bahan Bakar Cair Hasil Pirolisis

Meskipun belum mencapai tahap industri, produksi bahan bakar cair hasil pirolisis dewasa ini terus diteliti secara ekstensif, baik tanpa katalis maupun dengan bantuan katalis. Dengan metode pirolisis tanpa katalis, Jung *et al*., (2008) meneliti pengolahan jerami padi menjadi bahan bakar cair. Dalam penelitian tersebut jerami padi diolah menggunakan reaktor fluida (*fluidized bed reactor*) dengan suhu pirolisis 415-540 °C. Pirolisis jerami padi dihasilkan produk yang optimal pada suhu 440-500 °C. Peneliti yang sama juga mengolah serbuk bambu menjadi bahan bakar cair dengan reaktor yang sama tetapi dengan suhu yang berbeda yakni 350-510 °C sedangkan produk optimal dihasilkan pada suhu 405-450 °C dan pada serbuk bambu *yield* bahan bakar cair tertinggi 70%. Senyawa utama yang dihasilkan adalah *fenolat*, *furfural*, asam asetat, *levoglucosan*, *guaiacol*, dan *alkyl guaiacol*. Bahan bakar cair yang dihasilkan memiliki kandungan logam alkali dan alkali tanah yang rendah, sehingga memiliki kinerja yang baik sebagai bahan bakar. Xiujuan *et al*., (2011) meneliti pengolahan sekam padi menjadi bahan bakar cair dengan metode pirolisis, dan hasilnya difraksinasi menjadi tiga, yakni fraksi ringan, fraksi menengah, dan fraksi berat. Komposisi kimia dianalisa dengan kromatografi gas dan spektrometer massa (GC-MS), dan ditemukan bahwa bahan fraksi ringan dari bakar cair yang dihasilkan mengandung asam, aldehida, keton, alkohol, fenol, gula, sementara fraksi menengah dan fraksi berat terdiri dari fenol dan *levoglucosan*. Karakteristik termal produk, yakni penguapan dan dekomposisi diteliti menggunakan *termogravimetri analyzer* digabungkan dengan spektrometer inframerah (TG-FTIR). Distribusi produk diketahui sangat tergantung pada kadar selulosa, hemiselulosa, dan lignin. Hasil

pirolisis terdiri dari zat cair sebesar 46,36% dan gas sebesar 27% , sisanya adalah tar.

Metode pirolisis langsung juga telah dilakukan peneliti lain (Manasomboonphan *and* Junyapoon, 2012) untuk mengolah oli bekas menjadi bahan bakar cair, menggunakan reaktor berpengaduk. Percobaan dilakukan pada suhu 200-500 °C pada kondisi vakum. Hasil percobaan menunjukkan bahwa bahan bakar cair mulai dihasilkan pada suhu 350 °C, dengan rendemen ≥50%, dan mengandung hidrokarbon sebagai komponen utama.

Selain pirolisis langsung, pirolisis dengan bantuan katalis juga terus dikembangkan dewasa ini. Dari berbagai literatur dapat diketahui bahwa berbagai jenis katalis telah dikembangkan dan digunakan untuk mengolah berbagai jenis bahan baku. Vitolo *et al*., (2001) menggunakan zeolit HZSM-5 sebagai katalis dalam pirolisis kayu pada rentang suhu 450-500 °C dengan perbandingan Si/Al 50 (HZSM-5/50) dan 80 (HZSM-5/80) dan optimal pada suhu 500 °C. Pada zeolit HZSM-5 aktifitas katalitik dilakukan situs asamnya melalui mekanisme ion karbonium, deoksigenasi, dekarboksilasi dan dekarboksilasi bahan bakar cair terjadi, *cracking*, oligomerisasi, alkilasi, isomerisasi, siklisasi dan aromatisasi.

Lima *et al*., (2004) melaporkan pengolahan beberapa jenis minyak nabati (minyak kedelai, minyak batang sawit, dan minyak jarak kaliki) secara pirolisis juga menggunakan zeolit HZSM-5 sebagai katalis, pada rentang suhu 350-400 °C. Bahan bakar cair yang dihasilkan selanjutnya difraksinasi dengan metode destilasi fraksinasi ke dalam empat komponen berdasarkan rentang titik didih, yakni

< 80 °C, 80-140 °C, 140-200 °C dan > 200 °C dan dihasilkan *yield* tertinggi ≥ 60% pada rentang titik didih > 200 °C. Komposisi kimia dianalisa dengan GC-MS dan ditemukan bahwa mengandung hidrokarbon alkana, alkena, alkadiena dan asam karboksilat.

Nurjanah dkk, (2010) melaporkan menggunakan katalis yang sama untuk pirolisis minyak sawit. Pirolisis dilakukan dengan mikroreaktor *fixed bed* pada temperatur 350-500 °C dan laju alir gas $N_2$100-160 mL/menit selama 120 menit. Hasil pirolisis dianalisa dengan metode gas kromatografi. Hasil yang diperoleh untuk katalis HZSM-5 fraksi gasoline dengan *yield* tertinggi 28,87%, kerosin 16,70% dan diesel 12,20% pada suhu reaktor 450 °C dan laju gas $N_2$100 mL/menit. Wijanarko dkk, (2006) melaporkan menggunakan katalis asam yaitu γ-alumina untuk pirolisis minyak sawit dengan menggunakan *stirrer bed reactor* dengan perbandingan minyak/katalis 100:1, 75:1 dan 50:1 pada rentang suhu 260-340 °C dalam variasi 1-2 jam. Hasil reaksi pirolisis diperoleh produk *biogasoline*. Dari hasil uji densitas, viskositas, *Fourier Transform Infra Red Spektrofotometer* (FTIR) dan *Gas Chromtography-Mass Spectroscopy* (GC-MS) produk ini menunjukkan hasil yang mendekati sifat bensin komersial. Berdasarkan hasil uji tersebut produksi *biogasoline* pada penelitian ini memiliki *yield* 11,8% (v/v) dan konversi 28,0% (v/v) terhadap umpan minyak sawit dengan bilangan oktan produknya sebesar 61,0. Dari informasi literatur yang dipaparkan di atas, terlihat bahwa salah salah satu jenis katalis yang digunakan adalah zeolit.

3. Karakteristik Bahan Bakar Cair

Aspek penting lain dari bahan bakar cair adalah karakteristiknya, untuk mendapatkan gambaran tentang kelayakannya untuk digunakan sebagai bahan bakar. Atas dasar ini, banyak peneliti juga mempelajari karakteristik bahan bakar cair yang dihasilkan dari beragam bahan baku. Sebagai contoh, Dickerson *and* Soria (2013) membandingkan karakteristik bahan bakar cair yang dihasilkan dari proses pirolisis lignoselulosa dengan minyak mentah hasil petrokimia, seperti tertera pada Tabel 1.

Tabel 1. Perbandingan karakteristik bahan bakar cair hasil pirolisis dan minyak mentah (Dickerson *and* Soria, 2013)

Komposisi	Bio-oil	Minyak mentah
Air (wt%)	15-30	0,1
pH	2,8-3,8	-
Berat Jenis(Kg/L)	1,05-1,25	0,86
Viskositas 50^{o}C (cP)	40-100	180
HHV (MJ/Kg)	16-19	44
C (wt%)	55-65	83-86
O (wt%)	28-40	<1
H (wt%)	5-7	11-14
S (wt%)	<0,05	<4
N (wt%)	<0,4	<1
Abu (wt%)	<0,2	0,1
H/C	0,9-1,5	1,5-2,0
O/C	0,3-0,5	≈ 0

Dalam penelitian lain (Duan *and* Savage, 2009), bahan bakar cair hasil pirolisis mikroalga pada suhu 400 ^{o}C, dengan variasi jumlah katalis dan waktu reaksi menggunakan katalis Pd/C. Hasil percobaan menunjukkan bahwa bahan bakar cair yang dihasilkan memiliki karakteristik yang dipengaruhi oleh jumlah katalis dan waktu reaksi. Hasil percobaan seperti disajikan dalam Tabel 2 dan Tabel 3.

Tabel 2. Karakteristik bahan bakar cair hasil pirolisis mikroalga (*Nannochloropsis sp.*) yang dihasilkan dengan jumlah katalis Pd/C yang berbeda.

Katalis (%)	Waktu	C	H	O	N	S	H/C	O/C	N/C	HHV (Mj/Kg)
5	4 jam	78,27	10,78	6,97	3,98	n.d	1,65	0,067	0,044	40,60
10	4 jam	78,86	11,00	6,18	3,96	n.d	1,67	0,059	0,043	41,26
20	4 jam	81,73	11,51	3,08	3,68	n.d	1,69	0,028	0,039	43,51
40	4 jam	80,21	11,72	4,85	3,19	n.d	1,76	0,045	0,034	43,02
60	4 jam	80,65	11,71	5,38	2,26	n.d	1,74	0,050	0,024	43,02
80	4 jam	81,02	12,10	4,89	1,99	n.d	1,79	0,045	0,021	43,79

Tabel 3. Karakteristik bahan bakar cair hasil pirolisis mikroalga (*Nannochloropsis sp.*) yang dihasilkan dengan waktu yang berbeda.

Katalis (%)	Waktu Reaksi	C	H	O	N	S	H/C	O/C	N/C	HHV (Mj/Kg)
40	1 jam	78,73	11,31	6,72	3,24	n.d	1,72	0,064	0,035	41,56
40	2 jam	79,22	11,26	6,65	2,87	n.d	1,71	0,063	0,031	41,67
40	4 jam	80,21	11,75	4,85	3,19	n.d	1,76	0,045	0,034	43,02
40	6 jam	81,22	11,85	4,83	2,10	n.d	1,75	0,045	0,022	43,51
40	8 jam	81,21	11,78	4,62	2,39	n.d	1,74	0,043	0,025	43,45

Xiujuan *et al*., (2011) melakukan penelitian untuk menghasilkan bahan bakar cair dari pirolisis sekam padi yang memiliki karakteristik pH sebesar 3,36 dengan kadar air 33,8%, massa jenis 1,21g/cm^3, viskositas 82,43 mm^2/s (40 °C), oksigen 57,37%, karbon 35,63%, hidrogen 7%, dan HHV 13,36 MJ/Kg.

Choi *et al*., (2014) melakukan penelitian untuk menghasilkan bahan bakar cair dari alga *Saccarina japonica* pada suhu 450 °C. Karakteristik contoh bahan bakar cair yang dihasilkan disajikan dalam Tabel 4.

Tabel 4. Karakteristik bahan bakar cair hasil pirolisis S*accarina japonica*

Sifat-sifat	Nilai
Kadar air (%)	1,23
Massa jenis (@15 ^{o}C, kg/m^{3})	955,5
pH	5,4
Karbon	75,10
Hidrogen	9,6
Nitrogen	3,20
Sulfur	0,11
Oksigen	8,68
HHV(MJ/Kg)	37,54

Dalam prakteknya, cara lain yang digunakan untuk mengevaluasi unjuk kerja proses pirolisis adalah dengan membandingkan jumlah komponen gas, cair, dan padatan yang dihasilkan. Dari informasi literatur dapat diketahui bahwa komposisi produk pirolisis dipengaruhi oleh bahan baku dan kondisi proses pirolisis yang diterapkan. Sundaram *and* Natarajam (2009) melakukan penelitian dengan pirolisis tempurung kelapa menghasilkan fasa padat, cair dan gas. Produk fasa padat 22-31%, fasa cair 38-44% dan gas sebesar 30-33%. Danarto dkk, (2010) melaporkan hasil penelitiannya dengan mengolah serbuk kayu menjadi bahan bakar cair. Dalam penelitian tersebut variabel yang digunakan adalah jumlah dan variasi penambahan katalisator zeolit. Hasil penelitian menunjukan bahwa produk yang dihasilkan sebesar 52 mL fasa cair, 61,89 gram fasa padat dan 54800 mL fasa gas dari 200 gram sampel tanpa katalis. Dari hasil penelitian tersebut fasa cair yang dihasilkan meningkat dengan variasi penambahan katalis yaitu 55 mL dengan penambahan 50 gram serbuk katalis, 76 mL penambahan 100 gram katalis, 85 mL untuk penambahan 150 gram katalis dan 95 mL untuk penambahan 200 gram serbuk katalis.

Choi *et al*., (2014) melakukan penelitian untuk mengolah alga *saccarina japonica*. Dalam penelitian tersebut digunakan tiga jenis sampel, yakni alga murni, alga yang direfluks dengan etanol, dan alga yang dipanaskan dalam asam sulfat sebagai praperlakuan. Hasil penelitian menunjukkan bahwa produk pirolisis terdiri dari cair, padat, dan gas. Untuk produk cair didapatkan jumlah relatif sebesar 47% dari bahan baku alga murni, 44,4% dari alga yang diperlakukan dengan etanol, dan 37,3% dari alga yang diperlakukan dengan asam.

Metode lain yang digunakan untuk karakterisasi bahan bakar cair adalah kromatografi gas dan spektrometri massa (GC-MS), yang dimaksudkan untuk mengidentifikasi senyawa yang menjadi komponen bahan bakar cair. Karakterisasi bahan bakar cair yang dilakukan oleh Duan *and* Savage,(2011) dengan GC-MS menunjukkan bahwa hasil pirolisis alga mengandung tiga kelompok besar senyawa yakni hidrokarbon, senyawa aromatis, dan senyawa nitrogen. Untuk golongan hidrokarbon, senyawa yang terdeteksi antara lain adalah pentadekana sebagai komponen utama dan senyawa dengan rantai C_8-C_{32}. Pentadekana ini diduga merupakan hasil dekarboksilasi asam palmitat. Contoh senyawa golongan aromatis yang terdeteksi adalah turunan benzena seperti naftalena, turunan pirolidin, turunan piperidin, sementara senyawa nitrogen antara lain adalah senyawa amina, amida, palmitamida, dan pentadekanitril. Analisis GC-MS juga telah dilakukan oleh Nasikin *et al*., (2009) terhadap hasil pirolisis minyak sawit (*biogasoline*) dan diketahui mengandung hidrokarbon dengan panjang rantai C_8 hingga C_{19}, dengan kadar yang berbeda, dan komponen dengan kadar tertinggi adalah rantai C_9 (37,97%), dan rantai C_{15} (37,26%). Dalam penelitian lain (Lima *et al*., 2004) hasil pirolisis tiga jenis minyak nabati, yakni

minyak kedelai, minyak batang sawit, dan minyak jarak, dianalisis dengan GC-MS dan menemukan bahwa komponen utama dalam bahan bakar cair hasil ketiga bahan baku di atas terdiri dari senyawa hidrokarbon meliputi alkana, alkena, dan alkadiena, serta beberapa senyawa oksigen.

Dari beberapa contoh penelitian yang dilaporkan di atas, terlihat bahwa bahan bakar cair yang hasilkan dari bahan baku minyak nabati mengandung hidrokabon sebagai komponen utama. Ini artinya bahan bakar cair hasil pirolisis minyak nabati memiliki keunggulan dibanding bahan bakar cair dari bahan baku lainnya. Atas dasar ini, dalam penelitian ini digunakan minyak kelapa dan minyak jarak.

C. Katalis

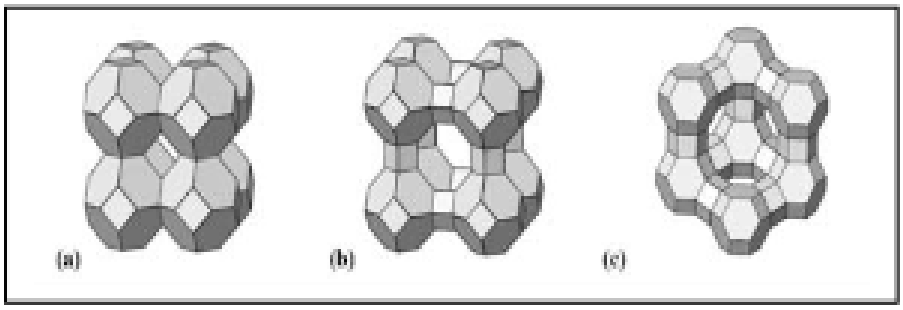
Secara sederhana, katalis (*catalyst*) diartikan sebagai zat yang meningkatkan laju reaksi kimia tanpa ikut terpakai. Katalis dapat bereaksi membentuk zat antara, tetapi akan diperoleh kembali dalam tahab reaksi berikutnya. Salah satu kegunaan katalis adalah menurunkan energi aktivasi sehingga meningkatkan laju reaksi. Fungsi katalis dalam suatu reaksi kimia ialah menyajikan reaksi alternatif sehingga meningkatkan fraksi molekul yang memiliki energi melebihi energi aktivasi sehingga menciptakan mekanisme yang berbeda.

Dalam konteks produksi bahan bakar cair, katalis yang dinginkan adalah katalis yang mampu menurunkan suhu pirolisis serendah mungkin dengan hasil yang seoptimal mungkin. Dalam prakteknya, untuk pembuatan bahan bakar cair dengan metode pirolisis, katalis yang digunakan adalah katalis heterogen. Berbagai jenis katalis telah dikembangkan antara lain adalah γ-alumina

(Wijanarko dkk, 2006), Pd/C (Duan *and* Savage, 2009; Choi *et al*., 2014), Alumunium silikat (Twaiq *et al*., 2003), Cr/zeolit (Kadarwati dkk, 2010), HZSM-5 (Xiao *et al*., 2001; Vitolo *et al*., 2001; Lima *et al*., 2004, Nurjanah dkk, 2010; Yelmida dkk, 2012). Dari berbagai katalis yang telah dikembangkan, zeolit sintetik merupakan jenis katalis yang paling banyak dimanfaatkan, dan inilah yang menjadi dasar gagasan untuk membuat zeolit sintetik dalam penelitian ini.

D. Zeolit

Secara kimia, zeolit merupakan senyawa alumunium silikat berbentuk kristalin dengan struktur berpori yang ditempati oleh air, kation alkali atau kation alkali tanah. Zeolit memiliki struktur 3 dimensi polihedral yang terbentuk dari jaringan SiO_4^{4-} dan AlO_4^{5-} terhubung pada satu sudut oleh atom oksigen, seperti ditunjukkan dalam Gambar 1 (Georgiev *et al.*, 2009):



Gambar 1. Struktur kimia zeolit.

Sejarah penemuan zeolit diawali dengan penemuan zeolit alam, pemanfaatan zeolit alam di Indonesia telah banyak dilakukan dibidang pertanian, peternakan, perikanan dan berbagai industri. Namun dewasa ini zeolit yang paling banyak digunakan adalah zeolit sintetik. Perkembangan ini dilatarbelakangi berbagai

kelemahan zeolit alam seperti komposisi yang tidak spesifik tergantung pada sumber zeolit tersebut, dan zeolit alam bukan merupakan senyawa murni karena mengandung berbagai jenis pengotor. Karena alasan tersebut zeolit alam perlu dimurnikan sebelum digunakan sehingga membutuhkan biaya produksi tambahan.

1. Zeolit Alam

Zeolit alam merupakan mineral alam dengan komposisi yang berbeda, seperti terlihat dalam contoh zeolit alam yang disajikan dalam Tabel 5. Secara umum zeolit dinyatakan dengan rumus :

$$M_{x/n}[(AlO_2)x(SiO_2)y].wH_2O,$$

Dengan M adalah kation alkali atau kation alkali tanah seperti Natrium (Na^+) atau 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 tetrahedral per unit sel, dan nisbah y/x biasanya memiliki nilai 1 hingga 5, meskipun nisbah juga dikenal dalam rentang 10 hingga 100 (Georgieve, *et.al*, 2009).

Tabel 5. Contoh zeolit alam yang umum ditemukan (Subagjo, 1993)

No	Zeolit Alam	Komposisi
1	Kabasit	$(Na_2,Ca)_6(Al_{12}Si_{24}O_{72}).40H_2O$
2.	Klipnotilolit	$(Na_4K_4)(Al_8Si_{40}O_{96}).24H_2O$
3.	Analsim	$Na_{16}(Al_{16}Si_{32}O_{96}).16H_2O$
4.	Heulandit	$Ca_4(Al_8Si_{28}O_{72}).24H_2O$
5.	Erionit	$(Na,Ca_5K)(Al_9Si_{27}O_{72}).27H_2O$
7.	Ferrierit	$(Na_2Mg_2)(Al_6Si_{30}O_{72}).18H_2O$
8.	Natrolit	$Na_4(Al_4Si_6O_{20}).4H_2O$
9.	Laumonit	$Ca(Al_8Si_{16}O_{48}).16H_2O$
10.	Mordenit	$Na_8(Al_8Si_{40}O_{96}).24H_2O$
11.	Filipsit	$(Na,K)10(Al_{10}Si_{22}O_{64}).20H_2O$
12.	Wairakit	$Ca(Al_2Si_4O_{12}).12H_2O$

Di Indonesia ditemukan beberapa jenis zeolit alam tersebar diberbagai daerah antara lain didaerah Kalianda Lampung, Bayah Banten, Nangung Bogor,

Cikembar Sukabumi, Nagreg Bandung, Cipatujah Tasik Malaya, dan Sangkaropi Toraja (Adriany, 2012). Seperti terlihat dalam Tabel 5, zeolit alam memiliki komposisi yang sangat bervariasi, namun komponen utamanya adalah alumina dan silika, dan berbagai logam seperti Na, K, Ca, Mg, dan Fe, sebagai komponen minor (Bogdanov *and* Akimkhan, 2012).

2. Zeolit Sintetik

Zeolit sintetik adalah zeolit yang dibuat dengan mereaksikan bahan baku yang mengandung silika dan alumina, dengan menambahkan komponen minor yang diinginkan. Karena zeolit sintetik dibuat dari bahan baku murni, komposisi zeolit sintetik dapat diatur dan memiliki tingkat kemurnian tinggi. Dengan perkembangan penelitian, dewasa ini telah dikenal beragam zeolit sintetik, dan beberapa diantaranya disajikan dalam Tabel 6

Tabel 6. Contoh zeolit sintetik yang sudah diproduksi (Georgiev *et al*., 2009).

Nama Zeolit	Komposisi
Zeolit A	$Na_2O.Al_2O_3.2SiO_2.4{,}5H_2O$
Zeolit N-A	$(Na,TMA)_2O.Al_2O_3.4{,}8SiO_2.7H_2O$ TMA – $(CH_3)4N^+$
Zeolit H	$K_2O.Al_2O_3.2SiO_2.4H_2O$
Zeolit L	$(K_2Na_2)O.Al_2O_3.6SiO_2.5H_2O$
Zeolit X	$Na_2O.Al_2O_3.2{,}5SiO_2.6H_2O$
Zeolit Y	$Na_2O.Al_2O_3.4{,}8SiO_2.8{,}9H_2O$
Zeolit P	$Na_2O.Al_2O_3.2\text{-}5SiO_2.5H_2O$
Zeolit O	$(Na,TMA)_2O.Al_2O_3.7SiO_2.3{,}5H_2O$ TMA – $(CH_3)_4N^+$
Zeolit Ω	$(Na,TMA)_2O.Al_2O_3.7SiO_2.5H_2O$ TMA – $(CH_3)_4N^+$
Zeolit ZK-4	$0{,}85Na_2O.0{,}15(TMA)_2O.Al_2O_3.3{,}3SiO_2.6H_2O$
Zeolit ZK-5	$(R,Na_2)O.Al_2O_3.4\text{-}6SiO_2.6H_2O$

Dewasa ini zeolit sintetik terus dikembangkan, dengan dua fokus utama yaitu bahan baku dan metode. Dari segi bahan baku utama, digunakan dua jenis bahan baku yakni bahan baku sintetik dan bahan baku limbah. Wongkasemjit (2002)

mensintesis zeolit ANA dan GIS dari bahan baku sintetik alumatran dan silatran dengan proses sol-gel dan teknik *microwave.* Alumatran dan silatran digunakan sebagai prekursor untuk menghasilkan aluminosilikat melalui proses sol-gel. NaCl dan NaOH digunakan sebagai agen hidrolisis. Konsentrasi NaOH mempengaruhi bentuk kristalnya, kristal yang sangat baik terbentuk pada konsentrasi NaOH yang tinggi. Proses pembentukan gel adalah reaksi endotermik. Menggunakan *differential scanning calorimetry* (DSC), pertumbuhan kristal maksimum terjadi pada suhu 106 °C. Dengan NaOH/H_2O sebagai agen hidrolisis dan rasio SiO_2, Al_2O_3, Na_2O dan H_2O 1:0,25: 3:410, Na-P1 (GIS) terbentuk dengan perlakuan hidrotermal selama 3 jam pada suhu 110 °C, sedangkan *analcime* (ANA) terbentuk pada suhu 130 °C selama 8 jam. Ukuran partikel yang terbentuk, GIS 4,55 µm dan ANA berukuran 9,96 µm.

Sunardi (2007) melaporkan telah mensintesis zeolit dengan bahan baku abu layang batu bara dengan metode peleburan menggunakan NaOH serta aplikasinya sebagai adsorben logam merkuri (II). Abu layang dan NaOH dicampur dan dihomogenkan lalu dilebur pada temperatur 550 °C selama 60 menit. Hasil peleburan ditambahkan aquades, diaduk selama 12 jam dan dihidrotermalkan pada temperatur 90 °C selama 24 jam. Hasil karakterisasi menggunakan *Fourrier Transform Infra Red* (FTIR) dan *X-Ray Diffraction* (XRD) menunjukkan bahwa telah terbentuk zeolit tipe faujasit. Dengan bahan baku yang sama, Laosiripojana (2010) berhasil mensintesis zeolit dengan metode fusi. Abu layang dicampur dengan NaOH kondisi udara pada suhu 450 °C di dalam *furnace*. Produk yang dihasilkan dilarutkan dengan aquades kemudian diaduk dengan mesin pengaduk

selama 12 jam. Kristal yang dihasilkan dicuci dengan aquades dan dikeringkan semalaman dengan suhu 105 °C. Karakterisasi zeolit menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD) diketahui bahwa zeolit hasil sintesis memiliki rumus oksida $1.08Na_2O.Al_2O_3.1.68SiO_2.1.8H_2O$. Analisis *X-ray flouresensi* (XRF) dan *Brunauer-Emmett-Teller* (BET) diketahui luas permukaan 49-69 m^2/g.

Bahan baku lain yang digunakan dalam sintesis zeolit adalah silika sekam padi. 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 800 °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. Analisis adsorbsi nitrogen diketahui luas permukaannya 39-211 m^2/g, volume pori 0,014-0,075 cm^3/g dan rata-rata diameter pori 2,95-6 nm.

Wittayakun (2008) melaporkan telah mensintesis zeolit NaP dari NaY dari silika sekam padi dengan metode hidrothermal. Dalam pelaksanaannya, proses dilakukan secara hidrotermal pada suhu 1000 °C dengan rasio optimum dari SiO_2, Al_2O_3 dan Na_2O 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.

Dengan metode dan bahan yang sama, Yuliyati (2011) mensintesis zeolit ZSM-5 menggunakan *templat tetrapropilaluminium bromida* (TPABr) dengan variabel yang di pelajari adalah waktu kalsinasi. Sekam padi dikarbonisasi dan dihancurkan hingga berukuran (-100/+300 mesh). Abu yang dihasilkan di refluks dengan asam nitrat, selanjutnya dicampurkan dalam larutan NaOH dan TPABr. Campuran di *autoclave* pada suhu 200 °C selama 20 menit untuk menghasilkan komposit zeolit-karbon. Kemudian dikalsinasi dengan variasi temperatur (400-900 °C) dalam keadaan udara dan argon, dikarakterisasi menggunakan FTIR, XRD dan SEM-EDX didapatkan komposit zeolit-karbon membentuk ZSM-5 dan kembali ke fasa kristobalit pada suhu kalsinasi 800 °C.

E. Silika Sekam Padi

Sekam merupakan hasil samping penggilingan padi tertinggi sekitar 20% (Widowati, 2001). Hasil penelitian Sharma (1984) menunjukkan bahwa dalam sekam padi terkandung silika dengan kadar sekitar 22%, di samping komponen lain seperti ditunjukkan dalam Tabel 7.

Tabel 7. Komposisi sekam padi (Sharma, 1984).

Komposisi	Kandungan (% Berat)
Senyawa-senyawa organik	73,87
Al_2O_3	1,23
Fe_2O_3	1,28
CaO	1,24
MgO	0,21
SiO_2	22,12
MnO_2	0,074

Karena kandungan silikanya yang tinggi, sekam padi merupakan salah satu sumber silika nabati yang berpotensi untuk dimanfaatkan sebagai alternatif silika mineral sebagai bahan baku pembuatan zeolit sintetik. Potensi ini juga didasarkan pada pemanfaatannya yang luas sebagai bahan baku pembuatan material silika dalam industri dewasa ini. Sebagai gambaran, silika telah dimanfaatkan secara luas untuk pembuatan keramik (Sitorus, 2009; Wittayakun, 2011; Sembiring, 2011; Sembiring, *et al*., 2014), katalis (Adam, 2006), berbagai material komposit (Suka, 2009; Handayani, 2009; Marlina, 2012), dan zeolit sintetik (Prasetyoko, 2007). Pemanfaatan silika yang demikian luas juga didukung kemudahan untuk memperoleh silika dari sekam padi, yakni dengan cara ekstraksi atau dengan pengabuan.

Suka (2008) berhasil mengkarakterisasi sekam padi Provinsi Lampung dengan metode ekstraksi. Mula-mula sekam padi di preparasi, sekam padi direndam dalam air panas selama 2 jam dan dicuci berulang-ulang dengan air panas untuk menghilangkan pengotor organiknya. Kemudian, sekam padi yang telah bersih direndam ke dalam KOH 5% selama 60 menit. Filtrat yang diperoleh diasamkan dengan HCl hingga pH mencapai 7,0. Karakterisasi dengan FTIR, muncul puncak Si-OH, dan Si-O-Si yang menunjukkan adanya gugus fungsi siloksan, yang mengindikasikan bahwa silika sekam padi merupakan silika reaktif. Sifat reaktif silika ini juga didukung hasil karakterisasi menggunakan XRD, yang menunjukkan bahwa silika adalah amorf dengan fase kristobalit. Karakterisasi dengan EDS menunjukkan unsur unsur yang terkandung, meliputi O, Na, Mg, Al, Si, K dan Ca. Hasil yang di dapatkan, sekam padi yang diekstraksi memiliki kadar silika 40,8% dengan kemurnian sekitar 95,53%.

Dengan metode yang sama, Agung (2013) mengekstraksi silika dari abu sekam padi. Sekam padi yang bersih dibuat menjadi arang dan dipanaskan dalam furnace selama 4 jam dengan temperature 700 °C. Abu yang dihasilkan di ayak hingga ukurannya 200 mesh. Abu sekam kemudian dilarutkan kedalam larutan KOH dan dipanaskan sampai suhu 85 °C sambil diaduk. Kemudian disaring dan filtratnya di tambahkan HCl 1N secara perlahan-lahan hingga pH mencapai 7,0. Endapan kemudian disaring dan dioven. Dari hasil yang didapatkan, ekstraksi silika dari abu sekam padi dengan larutan KOH menunjukkan semakin besar waktu dan konsentrasi KOH akan semakin banyak rendemen silika yang diperoleh. Rendemen pengambilan terbesar yaitu 50,97% pada konsentrasi KOH 10% dengan waktu ekstraksi 90 menit. Menurut Mittal (1997) reaksi yang terjadi antara SiO_2 yang terkandung dalam abu sekam padi dengan larutan alkali, larutan KOH adalah sebagai berikut:

$$SiO_2 + 2KOH \longrightarrow K_2SiO_3 + H_2O$$

Kemudian, dalam larutan tersebut ditambahkan asam, larutan HCl yang digunakan untuk mengikat kalium sehingga dihasilkan SiO_2. Reaksi yang terjadi sebagai berikut:

$$K_2SiO_3 + HCl \longrightarrow SiO_2 + KCl + H_2O$$

Selain ekstraksi menggunakan alkali, Zulhajri (2000) mengekstrak silika dari sekam padi dengan cara perendaman di dalam larutan asam klorida dengan konsentrasi 0, 1, 3, 5, dan 10% selama 24 jam dilanjutkan dengan pengabuan pada suhu pemanasan 900 °C selama 2 jam dan pengekstrakan dengan asam nitrat encer. Residu kemudian dipanaskan pada suhu 900 °C selama 2 jam. Pengunaan asam klorida, karena cenderung bereaksi dengan oksida logam sehingga kadar

logam dalam sekam padi dapat berkurang. Peningkatan konsentrasi asam klorida dapat meningkatkan kadar (kemurnian) silika yang terdapat pada abu sekam padi sampai 99,68% dengan konsentrasi asam klorida 10%.

Selain itu, Javed (2010) mempelajari bagaimana pengaruh kalium permanganat terhadap sekam padi dan kualitas silika amorf yang dihasilkan dari pembakaran sekam padi. Sekam padi direndam dalam larutan $KMnO_4$ (0,001N) pada suhu ruang selama 30 menit dan digunakan sekam padi tanpa larutan $KMnO_4$ sebagai pembanding. Sekam padi dengan perlakuan dan tanpa perlakuan kemudian di analisis dengan SEM dan *Thermogravimetric Analyses* (TGA). Dari hasil analisis SEM, menunjukkan bahwa selulosa dan zat-zat organik dapat larut kedalam larutan $KMnO_4$. Analisis TGA dari sekam padi menunjukkan bahwa degradasi termal dari sekam padi dengan perlakuan relatif lebih cepat dibandingkan dengan sekam padi tanpa perlakuan, yang disebabkan karena adanya pembentukan oksigen dari dekomposisi $KMnO_4$.

Abu sekam padi yang dihasilkan dari pembakaran dengan *furnace* pada suhu 750 °C selama 1 jam, dikarakterisasi dengan XRD dan FTIR untuk mengetahui kualitas silika yang dihasilkan. Hasil analisis FTIR menunjukkan bahwa ikatan O-Si-O dalam abu sekam padi yang dihasilkan menjadi lemah akibat penambahan kalium permanganat. Dengan analisis XRD menunjukkan bahwa penambahan larutan kalium permanganat ke sekam padi menghasilkan silika amorf kualitas baik.

Karena teknologi dalam pembuatan silika dari sekam padi mengalami perkembangan dari tahun ke tahun. Sebuah institut di India dengan nama IPSIT

(*Indian Institute of Science Precipitate Silica Technology*) membuat sebuah metode dalam pengendapan silika dari abu sekam padi (Subbukrishna, 2007), dimana metode ini dapat diaplikasikan dalam skala industri. Secara garis besar, teknologi ini melibatkan tiga proses, seperti disajikan di bawah ini.

Digesti

$$\text{Abu} + NaOH_{(l)} \longrightarrow Na_2O.xSiO_{2\,(l)} + \text{Abu tak larut}$$

Presipitasi

$$Na_2O.xSiO_{2\,(l)} + CO_{2\,(g)} \longrightarrow xSiO_{2\,(s)} + Na_2CO_{3\,(l)}$$

Regenerasi

$$Na_2CO_{3\,(l)} + Ca(OH)_{2\,(s)} \longrightarrow CaCO_{3\,(s)} + NaOH_{(l)}$$

Dengan metode ini tahap pertama adalah digesti, mula mula abu sekam padi dilarutkan kedalam larutan NaOH agar terbentuk natrium silikat kemudian disaring dan filtrat yang bersih siap untuk diendapkan. Langkah selanjutnya adalah presipitasi, pada langkah ini bertujuan untuk mengendapkan silika dari larutan natrium silikat. Gas karbon dioksida dengan laju alir tertentu dilewatkan ke larutan silikat. Diaduk terus menerus dan endapan silika disaring dan dicuci dengan air untuk menghilangkan garam anorganik. Filtrat yang dihasilkan digunakan untuk tahap regenerasi.

Regenerasi adalah tahap dimana penambahan kalsium akan bereaksi natrium karbonat membentuk kalsium karbonat dan natrium hidroksida. Filtrat hasil proses pengendapan ditambahkan kalsium dan akan membentuk kalsium karbonat dan natrium hidroksida, kemudian disaring untuk menghilangkan kalsium karbonat dan larutan natrium hidroksida yang dihasilkan digunakan untuk proses

digesti. Kalsium karbonat dicuci dengan air dan dikeringkan, kalsium karbonat dikalsinasi untuk mendapatkan kalsium oksida untuk proses regenerasi kembali.

Penerapan metode ini menghasilkan silika dengan sifat-sifat seperti disajikan dalam Tabel 8.

Tabel 8. Karakteristik silika sekam padi yang dihasilkan dengan dengan metode IPSIT.

Sifat	Bubuk Amorf
Penampilan	Bubuk Putih
Kemurnian	>98%
Luas Permukaan Area 5	0-300 m2/gm
Berat jenis kotor	120-400 g / liter
Pengurangan pengapian	3,0-6,0%
pH dari 5% bubur	6.4 ± 0.5
Kehilangan panas	4.0-7.0%

F. Elektrosintesis

Elektrosintesis pada prinsipnya adalah teknik sintesis dengan memanfaatkan poses elektrokimia. Metode sintesis ini merupakan salah satu aplikasi proses elektrokimia yang terus dikembangkan. Sebagai contoh, metode ini telah diaplikasikan untuk pembuatan senyawa karbonat organik dari bahan baku karbon dioksida (Nevin *et al*., 2011). Metode yang sama telah diaplikasikan juga untuk pembuatan alumina dan zeolit sintetik.

Pembuatan alumina dengan metode elektrosintesis didasarkan pada proses elektrokimia seperti disajikan dalam reaksi di bawah ini.

Reaksi pada anoda :

$$Al \longrightarrow Al^{3+} + 3e$$

Reaksi pada katoda :

$$2H_2O + 2e \longrightarrow H_2 + 2OH^-$$

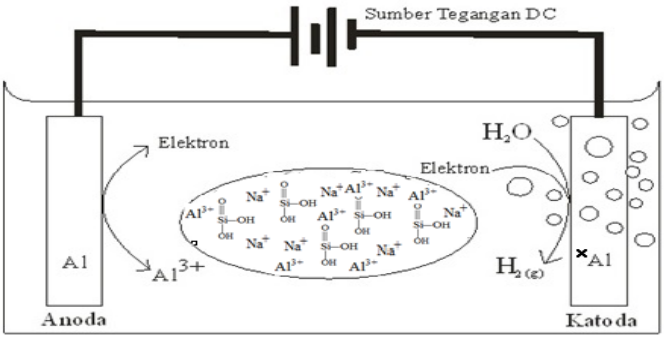
Ion Al^{3+} selanjutnya bereaksi dengan OH^- menghasilkan $Al(OH)_3$ sesuai dengan persamaan reaksi :

$$Al^{3+} + 3OH^- \longrightarrow Al(OH)_3$$

Untuk proses selanjutnya, $Al(OH)_3$ dipanaskan untuk menghasilkan alumina melalui proses pelepasan air sesuai dengan persamaan reaksi :

$$Al(OH)_3 \longrightarrow Al_2O_3 + H_2O$$

Pembuatan zeolit sintetik dengan metode elektrosintesis pada prinsipnya didasarkan pada reaksi elektrokimia yang melibatkan oksidasi logam aluminium yang ditempatkan dalam sol silika. Secara garis besar, proses yang berlangsung ditunjukkan dalam Gambar 2.



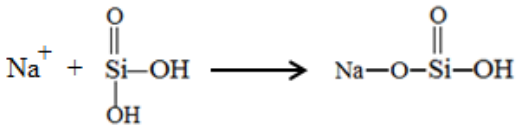
Gambar 2. Mekanisme sintesis zeolit dengan metode elektrokimia

Reaksi yang terjadi dapat dirinci sebagai berikut :

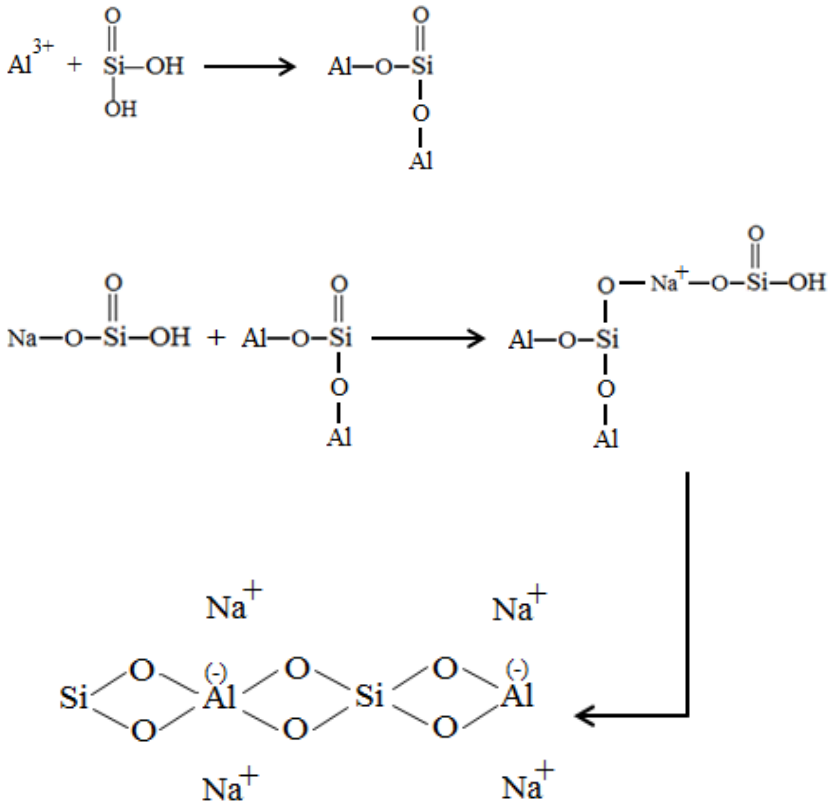
Katoda : $H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + OH^-$

Anoda : $Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^-$

Reaksi pembentukan zeolit sebagai berikut:



$$Al \longrightarrow Al^{3+} + 3e^-$$



Metode elektrosintesis untuk pembuatan zeolit sintetik merupakan metode yang sangat menarik karena menawarkan sejumlah keunggulan dibanding dengan metode konvensional yang sudah umum digunakan. Dari sisi proses, memungkinkan reaksi yang selektif tanpa pengaturan temperatur dan penambahan reagen mahal. Selain itu reaksi yang terjadi dapat dikontrol dengan mengatur variabel elektrokima yang diterapkan, antara lain kuat arus, potensial pH, dan waktu

untuk mendapatkan zeolit dengan komposisi yang berbeda. Dari sisi bahan baku, proses elektrokimia dapat diterapkan pada silika yang dapat larut, misalnya silika sekam padi yang dapat larut dalam larutan alkali. Dari sisi karakteristik, zeolit sintetik yang dihasilkan memiliki homogenitas tinggi karena reaksi yang berlangsung dengan metode elektrosintesis merupakan reaksi dalam tingkat molekuler.

G. Minyak Nabati

1. Minyak Kelapa

Minyak kelapa berdasarkan kandungan asam lemak digolongkan ke dalam minyak asam laurat, karena kandungan asam lauratnya paling besar jika dibandingkan dengan asam lemak lainnya. Berdasarkan tingkat kejenuhannya yang dinyatakan dengan bilangan Iod (*Iodine Value*), maka minyak kelapa dapat dimasukkan ke dalam golongan *non drying oils*, karena bilangan iod minyak tersebut berkisar antara 7,5 10,5.

Komposisi asam lemak minyak kelapa dapat dilihat pada Tabel 9.

Tabel 9. Komposisi Asam Lemak Minyak Kelapa (Ketaren, 1986)

Asam Lemak	**Rumus Kimia**	**Jumlah (%)**
Asam Lemak Jenuh :		
Asam Kaproat	$C_5H_{11}COOH$	0,0 – 0,8
Asam Kaprilat	$C_7H_{17}COOH$	5,5 – 9,5
Asam Kaprat	$C_9H_{19}COOH$	4,5 – 9,5
Asam Laurat	$C_{11}H_{23}COOH$	44,0 – 52,0
Asam Miristat	$C_{13}H_{27}COOH$	13,0 – 19,0
Asam Palmitat	$C_{15}H_{31}COOH$	7,5 – 10,5
Asam Stearat	$C_{17}H_{35}COOH$	1,0 – 3,0
Asam Arachidat	$C_{19}H_{39}COOH$	0,0 – 0,4
Asam Lemak Tidak Jenuh :		
Asam Palmitoleat	$C_{15}H_{29}COOH$	0,0 – 1,3
Asam Oleat	$C_{17}H_{33}COOH$	5,0 – 8,0
Asam Linoleat	$C_{17}H_{31}COOH$	1,5 – 2,5

Dari tabel tersebut dapat dilihat bahwa asam lemak jenuh minyak kelapa kurang dari 90 persen. Minyak kelapa mengandung 84 persen trigliserida dengan tiga molekul asam lemak jenuh, 12 persen trigeliserida dengan dua asam lemak jenuh dan 4 persen trigliserida dan dengan satu asam lemak jenuh.

2. Minyak Jarak

Biji jarak diperoleh dari pohon jarak yang menghasilkan biji. Biji jarak pagar (Jatropa curcas Linn) terdiri dari 60% berat kernel (daging biji) dan 40% berat kulit (Hambali,dkk.,2006). Beberapa penelitian menyebutkan dalam satu daging biji terkandung sekitar 45-60% minyak sehingga dapat diekstraksi secara mekanis maupun ekstraksi pelarut dan sisanya berupa ampas yang bisa digunakan sebagai pupuk kaya nitrogen. Karena kandungan minyaknya yang tinggi, daging biji jarak pagar mudah diekstraksi. Komposisi asam lemak penyusun trigliserida dari minyak jarak pagar dapat dilihat pada Tabel 10.

Tabel 10. Komposisi Asam Lemak dari Minyak Jarak Pagar (Sudrajat, R. 2006)

Jenis Asam Lemak	Sifat dan Komposisi	Komposisi (%)
Asam Oleat	Tidak Jenuh, $C_{18:1}$	35-64
Asam Linoleat	Tidak Jenuh $C_{18:2}$	19-42
Asam Linolenat	Tidak Jenuh $C_{18:3}$	2-4
Asam Palmitat	Jenuh $C_{16:0}$	12-17
Asam Stearat	Jenuh $C_{18:0}$	5-10

H. Karakterisasi Katalis Heterogen

1. Keasaman katalis

$$:NH_3 + M^{2+}_{permukaan} \longrightarrow H_3N: \text{---} M^{2+}_{permukaan}$$

NH_3 adalah basa Lewis dan katalis dikatakan mempunyai situs asam Lewis, karena logam atau kation menerima pasangan elektron dari NH_3.

Dalam kimia permukaan, sifat asam basa berperan pada pembentukan ikatan antar muka. Dalam bidang katalitik sifat ini dibutuhkan untuk menganalisis kereaktifan dan keselektifan katalis (McCafferty, 1998). Molekul yang umum digunakan untuk menguji sifat asam-basa permukaan, adalah CO (Zecchina *et al.*, 1998).

Namun interaksi antara amoniak dengan permukaan logam ternyata dapat digunakan untuk mengetahui sifat asam-basa permukaan yang terbentuk akibat pemasifan permukaan logam dalam larutan (Kaltchev and Tysoe, 1999).

Metode yang biasa dipakai untuk mengukur keasaman atau kebasaan suatu katalis adalah metode gravimetri, yaitu dengan menghitung daya adsorpsi katalis terhadap basa. Pada umumnya basa yang digunakan adalah ammonia, karena mampu berikatan dengan situs asam katalis melalui reaksi:

$$:NH_3 \quad + \quad M^{2+}{}_{permukaan} \longrightarrow H_3N: \text{ --- } M^{2+}{}_{permukaan}$$

Banyaknya mol basa yang teradsorbsi pada situs asam menyatakan kekuatan asam dari katalis (Richardson, 1989). Berat katalis yang telah mengadsorpsi basa diukur untuk mendapatkan mol basa yang teradsorpsi pada silika-katalis dengan rumus:

$$Berat\ teradsorpsi = \frac{(W_3 - W_2)}{(W_2 - W_1)}\ mol\ g^{-1}$$

dengan W_1 adalah berat wadah kosong, W_2 berat wadah dan cuplikan, W_3 berat wadah dan cuplikan yang telah mengadsorpsi amonia dan BM adalah berat molekul amonia.

2. Difraxi Sinar-X (*X-Ray Diffraction)*

Karakterisasi *X-Ray Diffraction* (XRD) dimaksudkan untuk mengidentifikasi fasa *bulk* suatu katalis dan untuk menentukan sifat kristal atau kristalinitas dari suatu katalis. Kebanyakan dari katalis adalah berbentuk padatan kristal seperti oksida logam, zeolite, dan logam yang berpenyangga. XRD menjadi teknik yang cukup

handal dan mendasar untuk mengevaluasi sifat-sifat fasa kristal and ukuran kristal (Leofanti *et al*., 1997).

Di dalam analisis XRD, kristal katalis memantulkan sinar-X yang dikirimkan dari sumber dan diterima oleh detektor. Dengan melalukan 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 (1989). 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 yang menyatakan panjang gelombang radiasi sinar-X, dan *n* adalah urutan pantulan. Kristalinitas dapat juga ditentukan dengan XRD melalui pembandingan intensitas atau luasan peak sampel dengan intensitas atau luasan peak standar yang ditunjukkan

pada persamaan :

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

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

(Richardson, 1989):

$$Crystallite\ size = \frac{K\lambda}{(B^2 - b^2)^{1/2} \cos(2\theta/2)}$$

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 (Wolfovich *et al*., 2004; Richardson, 1989). Suku $(B^2-b^2)^{½}$ adalah lebar peak untuk *corrected instrumental broadening.*

Metode XRD banyak digunakan untuk mengidentifikasi dan mengkarakterisasi material yang digunakan sebagai katalis, karena banyak material katalis yang berwujud kristal. Teknologi XRD ini juga mempunyai kemampuan untuk mengidentifikasi dan menentukan besarnya bagian fasa dalam padatan, film tipis, dan sample multi fasa. Salah satu alat XRD yang biasa digunakan adalah Siemen D5000 yang menggunakan radiasi Cu-Kα = 1,54056). Tabung *X-ray* dioperasikan pada 40 kV dan 30 mA.

Katalis logam berpenyangga memiliki sejumlah karakteristik yang sangat berperan dalam menentukan unjuk kerjanya. Karakteristik pertama adalah ukuran dan dispersi kristal, yang merupakan fraksi atau jumlah bagian atom logam yang berhubungan dengan jumlah situs aktif, distribusi di dalam granul penyangga, yang menentukan akses ke situs-situs aktif, serta nisbah antar permukaan kristal, yang mempunyai peran penting dalam reaksi sebagai struktur yang sensitif.

3. *Scanning Electron Microscopy-Energi Dispersive X-ray Spektrometer* (SEM-EDX)

Untuk menganalisis komposisi kimia suatu permukaan secara kualitatif dan kuantitatif digunakan perangkat alat SEM (*Scanning Electron Microscopy*) yang dirangkaikan dengan EDX (*Energy Dispersive X-ray Spectrometer*). Pada SEM

(*Scannng 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 EDX (Sartono, 2007). Analisis EDX dimaksudkan untuk mengetahui ketidakhomogenan pada sampel dan menganalisis secara kualitatif dan kuantitatif jenis unsur atau oksida logam M yang masuk ke dalam matriks katalis.

4. Karakterisasi dengan PSA (*Particle Size Analyzer*)

Ada beberapa cara yang bisa digunakan untuk mengetahui ukuran partikel yaitu :

1. Metode ayakan (*Sieve analyses*)
2. *Laser Diffraction (LAS)*
3. Metode sedimentasi
4. *Electronical Zone Sensing (EZS)*
5. Analisa gambar (mikrografi)
6. Metode kromatografi
7. Ukuran aerosol submikron dan perhitungan

Sieve analyses (analisis ayakan) dalam dunia farmasi sering kali digunakan dalam bidang mikromeritik, yaitu ilmu yang mempelajari tentang ilmu dan teknologi partikel kecil. Metode yang paling umum digunakan adalah analisa gambar (mikrografi). Metode ini meliputi metode mikroskopi dan metode holografi. Alat hasil pengukuran dapat diasumsikan sudah menggambarkan keseluruhan kondisi sampel. Beberapa analisis yang dilakukan, antara lain :

1. Menganalisa ukuran partikel.
2. Menganalisa nilai zeta potensial dari suatu larutan sampel.

3. Mengukur tegangan permukaan dari partikel *clay* bagi industri keramik dan sejenisnya. Dimana hal ini akan berpengaruh pada struktur lapisan *clay*. Struktur lapisan clay ini sangat berpengaruh pada metode *slip casting.*
4. Mengetahui zeta potensial koagulan untuk proses koagulasi partikel pengotor bagi industri WTP (*Water Treatment Plant*)
5. Mengetahui ukuran partikel tegangan permukaan dari densitas pada emulsi yang digunakan pada produk-produk industri *beverage* (Rusli, 2011)

Laser Diffraction (LAS) merupakan metode yang lebih akurat dibandingkan dengan metode analisis gambar maupun metode ayakan (*sieve analyses*).

Metode LAS bisa dibagi dalam dua metode yaitu metode basah dan metode kering. Metode basah mengggunakan media pendispersi untuk mendispersikan material uji. Metode kering memanfaatkan udara atau aliran udara untuk melarutkan partikel dan membawanya ke *sensing zone*. Pengukuran partikel PSA biasanya menggunakan metode basah. Metode ini lebih akurat terutama untuk sampel-sampel dalam orde nanometer dan submikron yang biasanya mempunyai kecenderungan aglomerasi yang tinggi. Hal ini dikarenakan partikel didispersikan kedalam media sehingga partikel tidak saling beraglomerasi(menggumpal). Dengan demikian ukuran partikel yang terukur adalah ukuran dari *single particle.* Selain itu hasil pengukuran dapat diasumsikan sudah menggambarkan keseluruhan kondisi sampel. Alat ini mampu mengukur ukuran partikel dan molekul yang berada dalam rentang 0,15 nm sampai 10 µm (*www.nanotech.co.id, 2014)*