

## II. TINJAUAN PUSTAKA

### A. Biodiesel

#### 1. Bahan Baku Biodiesel

Biodiesel adalah bahan bakar alternatif yang dapat digunakan secara langsung atau dicampur dengan solar untuk mesin diesel. Dewasa ini keterkaitan terhadap biodiesel terus meningkat karena selain dapat diperbarui, bahan bakar alternatif ini juga diketahui memiliki sifat-sifat yang lebih baik dibandingkan diesel petrokimia. Pada dasarnya biodiesel merupakan alkil ester asam lemak yang dapat dihasilkan dari rangkaian reaksi esterifikasi dan transesterifikasi asam lemak yang terkandung dalam minyak nabati maupun minyak hewani.

Meskipun kedua jenis bahan baku di atas dapat digunakan, namun hingga dewasa ini bahan baku yang paling umum digunakan adalah minyak nabati. Bahan baku ini masih menjadi andalan dan potensial karena keberadaannya yang dapat diperbaharui. Selain itu, terdapat beberapa kelebihan biodiesel antara lain adalah tidak beracun, dapat dibiodegradasi, mempunyai bilangan setana yang tinggi, mengurangi emisi karbon monoksida, hidrokarbon dan NO<sub>x</sub>. Dan memiliki *flash point* yang lebih tinggi dari bahan bakar diesel petroleum.

Karena tanaman penghasil minyak nabati lebih melimpah dibandingkan sumber minyak hewani. Tabel.1 menunjukkan berbagai penghasil minyak nabati yang dapat dimanfaatkan sebagai bahan baku pembuatan biodiesel.

**Tabel.1** Beberapa tanaman penghasil minyak nabati

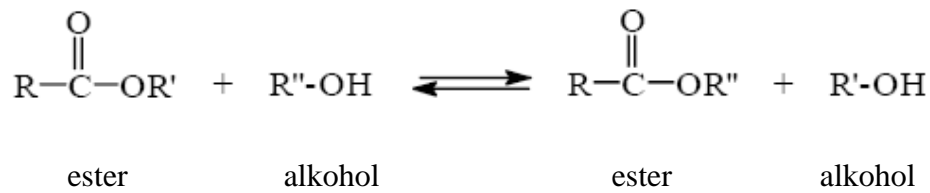
| Tanaman        | Nama Latin                |
|----------------|---------------------------|
| Sawit          | <i>Elaeis guineensis</i>  |
| Kelapa         | <i>Cocos nucifera</i>     |
| Jarak Pagar    | <i>Jatropha curcas</i>    |
| Jarak Kaliki   | <i>Ricinus communis</i>   |
| Kapas          | <i>Gossypium arboreum</i> |
| Kanola (lobak) | <i>Brassica napus</i>     |

Sumber: Soerawidjaja, 2006; Tambun, 2006.

Di Indonesia khususnya di Provinsi Lampung tanaman kelapa merupakan sumber minyak nabati yang sangat potensial untuk industri biodiesel didukung oleh luas perkebunan kelapa yang mencapai 377.350 Ha (BPS, 2012) selain kelapa, kelapa sawit, jarak pagar, dan jarak kaliki juga merupakan tanaman penghasil minyak nabati yang sangat potensial di Indonesia.

## 2. Reaksi Pembuatan Biodiesel

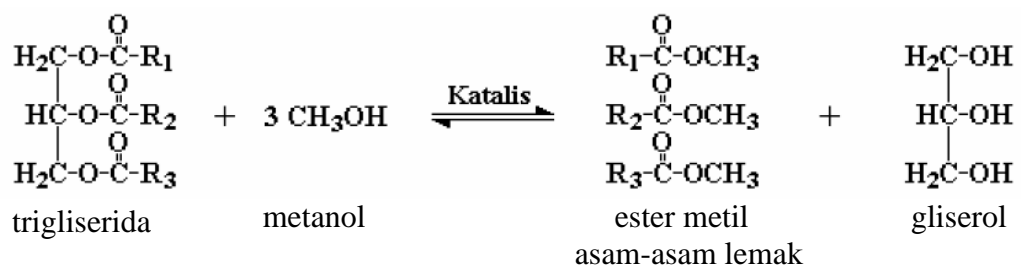
Seperti dipaparkan sebelumnya, biodiesel pada hakekatnya adalah produk reaksi transesterifikasi minyak nabati atau minyak hewani. Transesterifikasi merupakan reaksi perubahan suatu ester menjadi ester lain dengan mereaksikannya dengan suatu alkohol. Secara umum transesterifikasi dapat dituliskan dengan persamaan reaksi seperti ditunjukkan dalam Gambar 1.



**Gambar 1.** Reaksi transesterifikasi

Dikaitkan dengan biodiesel, transesterifikasi merupakan perubahan gliserida menjadi ester yang lebih sederhana dengan mereaksikannya dengan alkohol terutama metanol dan etanol. Dalam reaksi ini, gugus gliserida digantikan oleh gugus metil atau etil dari alkohol dan gliserida diubah menjadi gliserol sebagai hasil samping.

Secara garis besar, gliserida yang terkandung dalam minyak nabati dapat dibedakan menjadi tiga golongan yakni monogliserida, digliserida, dan trigliserida. Ketiga jenis trigliserida tersebut dapat mengalami transesterifikasi mengikuti persamaan reaksi yang dicontohkan dalam Gambar 2.



**Gambar 2.** Reaksi transesterifikasi antara trigliserida dan metanol

Seperti terlihat pada Gambar 2, transesterifikasi mengakibatkan pemutusan ikatan rangkap pada digliserida dan trigliserida menghasilkan metil ester asam lemak.

Perubahan ini mengakibatkan penurunan viskositas dan kenaikan volatilitas

biodiesel dibanding dengan viskositas dan volatilitas minyak nabati, sehingga biodiesel menjadi bahan bakar yang lebih baik dari minyak nabati asalnya.

Reaksi transesterifikasi minyak nabati dengan alkohol (metanol) berlangsung sangat lambat. Oleh karena itu, katalis menjadi kebutuhan yang mutlak harus ada dalam reaksi tersebut. Beberapa peneliti telah melaporkan pembuatan biodiesel dengan menggunakan katalis asam atau basa kuat. Katalis asam atau basa yang umum digunakan dalam pembuatan biodiesel yaitu  $H_2SO_4$  (Al-Widyan and Al-Shyouk, 2002), HCl (Al-Widyan and Al-Shyouk, 2002), NaOH (Haryanto, 2002; Utami dkk, 2007) dan KOH (Prakoso, 2004).

Penggunaan katalis asam atau basa masih memiliki beberapa kelemahan.

Penggunaan katalis asam diketahui membutuhkan waktu reaksi yang cukup lama (Schuarddt *et al.*, 1998) dan pemisahan katalis dan produk sangat sulit sehingga di butuhkan perlakuan khusus untuk memisahkannya. Di samping itu, reaksi harus dilangsungkan tanpa air karena adanya air akan meningkatkan pembentukan asam karboksilat sehingga mengurangi rendemen reaksi. Dibanding dengan asam, katalis basa menghasilkan reaksi dengan laju yang lebih tinggi. 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 (Freedman *et al.*, 1986).

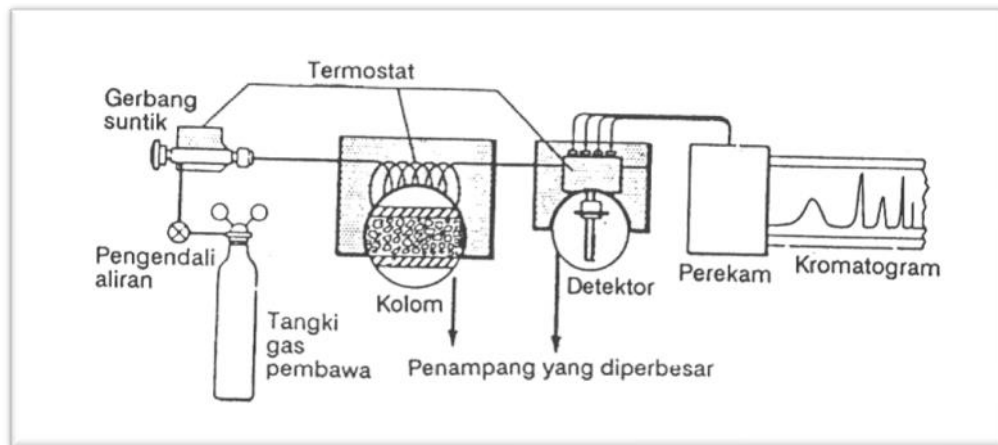
Karena alasan tersebut, banyak peneliti menggagaskan penggunaan katalis heterogen dalam reaksi transesterifikasi untuk pembuatan biodiesel diantaranya adalah abu tandan kosong sawit (Imadudin dkk, 2008),  $Nb_2O_5$ -ZAA (Padmaningsih dkk, 2006),  $Fe-SiO_2$  (Pandiangan dkk, 2009). Penggunaan katalis heterogen dalam reaksi transesterifikasi minyak nabati menunjukkan konversi yang cukup besar, yaitu mencapai 92% menggunakan abu tandan kosong sawit (Imadudin dkk, 2008), 76,6% menggunakan  $Nb_2O_5$ -ZAA (Padmaningsih dkk, 2006), dan 70 % menggunakan  $Fe-SiO_2$  (Pandiangan dkk, 2009). Disamping persen konversi yang cukup besar, katalis heterogen memiliki beberapa kelebihan diantaranya yaitu ketahanannya terhadap reaksi bersuhu tinggi (Shriver *et al.*, 1990), kemudahan pemisahan katalis dari campuran reaksi, serta dapat digunakan berulang-ulang (Moffat, 1990; Frenzer and Maier, 2006).

### **3. Karakteristik Biodiesel**

Seperti dipaparkan sebelumnya, biodiesel pada hakekatnya adalah metil atau etil ester asam lemak, tergantung pada jenis alkohol yang digunakan. Untuk mengetahui komposisinya, biodiesel umumnya dianalisis menggunakan kromatografi gas spektrometri massa (GC-MS), dengan memanfaatkan volatilitas ester yang tinggi sehingga dapat diubah menjadi gas dengan mudah 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. Secara sederhana, pemisahan

komponen sampel dengan perangkat kromatografi gas ditunjukkan dalam Gambar 3.



**Gambar 3.** Bagian dasar kromatografi gas

Komponen penting dalam kromatografi gas adalah:

1. Tangki pembawa gas yang dilengkapi dengan pengatur tekanan
2. Tempat injeksi sampel
3. Kolom
4. Detektor yang dilengkapi termostat
5. Pernerkuat arus (amplifier)
6. Rekorder atau integrator

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.

## **B. Katalis Transesterifikasi**

### **1. Katalis Homogen**

Katalis homogen merupakan katalis yang mempunyai fasa sama dengan reaktan dan produk. Penggunaan katalis homogen ini mempunyai kelemahan yaitu: mencemari lingkungan, tidak dapat digunakan kembali, bersifat korosif, berbahaya karena dapat merusak kulit, mata, paru-paru bila tertelan, sulit dipisahkan dari produk sehingga terbuang pada saat pencucian (Widyastuti, 2007). Selain itu katalis homogen juga umumnya hanya digunakan pada skala laboratorium ataupun industri bahan kimia tertentu, sulit dilakukan secara komersil, operasi pada fase cair dibatasi pada kondisi suhu dan tekanan, sehingga peralatan lebih kompleks dan diperlukan pemisahan antara produk dan katalis.

Katalis basa homogen seperti NaOH (natrium hidroksida) dan KOH (kalium hidroksida) merupakan katalis yang paling umum digunakan dalam proses pembuatan biodiesel karena dapat digunakan pada temperatur dan tekanan operasi yang relatif rendah serta memiliki kemampuan katalisator yang tinggi. Akan tetapi, katalis basa homogen sangat sulit dipisahkan dari campuran reaksi sehingga tidak dapat digunakan kembali dan pada akhirnya akan ikut terbuang sebagai limbah yang dapat mencemarkan lingkungan (Kirk and Othmer, 1980). Keunggulan katalis homogen adalah konversi reaksi yang dihasilkan lebih besar dibandingkan katalis heterogen, tidak membutuhkan suhu dan tekanan yang tinggi dalam reaksi (Setyawardhani dan Distantina, 2010).

## 2. Katalis Heterogen

Katalis heterogen merupakan katalis yang memiliki fasa berbeda dengan reaktan. Katalis heterogen berada pada fasa padat sedangkan reaktan berada pada fasa cair. Katalis heterogen memiliki berbagai keunggulan dibandingkan katalis homogen, antara lain biaya pembuatannya murah, tidak korosif, ramah lingkungan (Bangun, 2007), efisiensinya yang tinggi, kemudahan untuk digunakan dalam berbagai media, kemudahan pemisahan katalis dari campuran reaksi, dan penggunaan ulang katalis (Moffat, 1990; Frenzer and Maier, 2006).

Dalam reaksi transesterifikasi katalis akan memecahkan rantai kimia minyak nabati sehingga rantai ester minyak nabati akan terlepas, begitu ester terlepas alkohol akan segera bereaksi dengannya dan membentuk biodiesel, sedangkan gliserin dan katalis yang tersisa akan mengendap setelah reaksi selesai.

Penggunaan katalis tidak boleh terlampaui banyak ataupun terlampaui sedikit, penggunaan katalis yang terlampaui banyak reaksi transesterifikasi akan menghasilkan emulsi, dan jika sedikit mengakibatkan pemisahan gliserol dan metil ester tidak sempurna.

Aktivitas suatu katalis juga sangat bergantung pada komponen penyusunnya. Katalis heterogen terdiri atas penyangga dan situs aktif (dopan). Situs aktif merupakan logam-logam transisi yang memiliki orbital  $d$  kosong atau memiliki elektron tunggal yang akan disumbangkan pada molekul reaktan sehingga terbentuk ikatan baru dengan kekuatan ikatan tertentu (Campbell, 1998). Sedangkan penyangga katalis merupakan tempat terikatnya situs aktif.



Berbagai logam telah diaplikasikan sebagai situs aktif diantaranya Fe, Ni, Ti, Al, Co, Cu, Zn dan lain-lain. Terlepas dari peranan situs aktif, penyangga katalis mengambil peranan penting dalam aktivitas katalisis suatu katalis heterogen.

Banyak bahan yang telah diaplikasikan sebagai penyangga katalis seperti alumina aktif (Wang and Liu, 1998), zeolit (Breck, 1974; Hideyuki *et al.*, 2004), dan silika (Benvenuti and Yoshitaka, 1998; Yang *et al.*, 2006; Pandiangan dkk, 2009).

### **3. Karakterisasi Katalis Heterogen**

#### **1. Difraksi 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, zeolit, dan logam yang berpenyangga. XRD menjadi teknik yang cukup handal dan mendasar untuk mengevaluasi sifat-sifat fasa kristal dan ukuran kristal (Leofanti *et al.*, 1997).

Di dalam analisis XRD, kristal katalis memantulkan sinar-X yang dikirimkan dari sumber dan diterima oleh detektor. Dengan melakukan 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  $2\theta$ , dimana  $\theta$  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,  $\lambda$  yang 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 adalah merupakan fungsi dari ukuran partikel, maka ukuran kristal (*crystallite size*) dinyatakan dalam Persamaan Scherrer berikut (Richardson, 1989):

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

Dimana  $K=1.000$ ,  $B$  adalah lebar peak untuk jalur difraksi pada sudut  $2\theta$ ,  $b$  adalah Instrument peak broadening ( $0.1^\circ$ ), dan  $\lambda$  adalah panjang gelombang pada  $0.154$  nm (Wolfovich *et al.*, 2004; Richardson, 1989). Suku  $(B^2 - b^2)^{1/2}$  adalah lebar peak untuk *corrected instrumental broadening*.

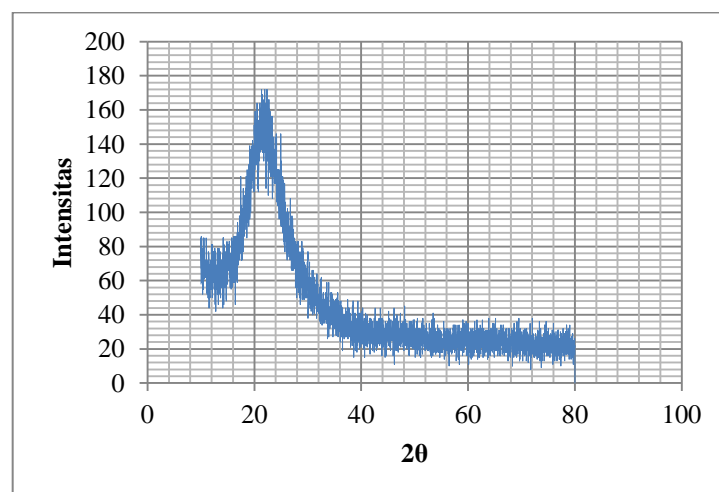
Metode XRD banyak digunakan untuk mengidentifikasi dan mengkarakterisasi material yang digunakan sebagai katalis, karena banyak material katalis yang berwujud kristal. Teknologi XRD ini juga mempunyai kemampuan untuk

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-K $\alpha$  radiation. Tabung X-ray dioperasikan pada 40 kV dan 30 mA.

Karakteristik yang paling penting dari katalis logam berpenyangga 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.
- Rasio antar permukaan kristal, yang mempunyai peran penting dalam reaksi sebagai struktur yang sensitif.

Berikut ini disajikan contoh difraktogram silika sekam padi yang dikalsinasi pada suhu 550 °C.

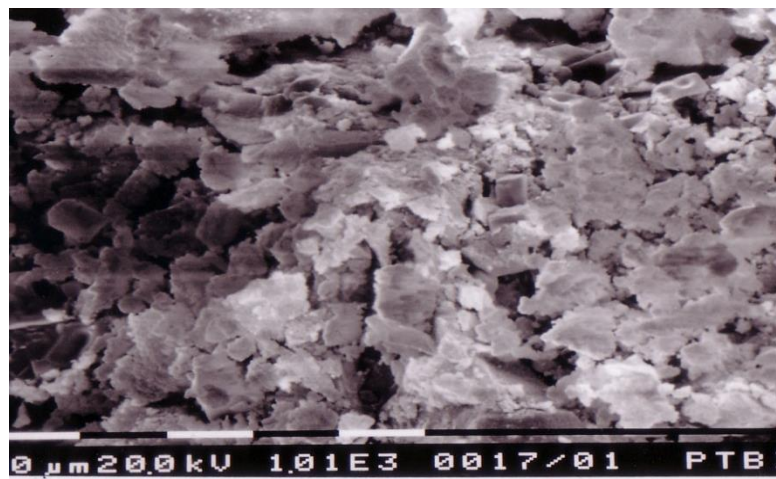


**Gambar 4.** Pola difraksi sinar-X pada sampel silika sekam padi setelah kalsinasi 550 °C (Anggraini, 2009).

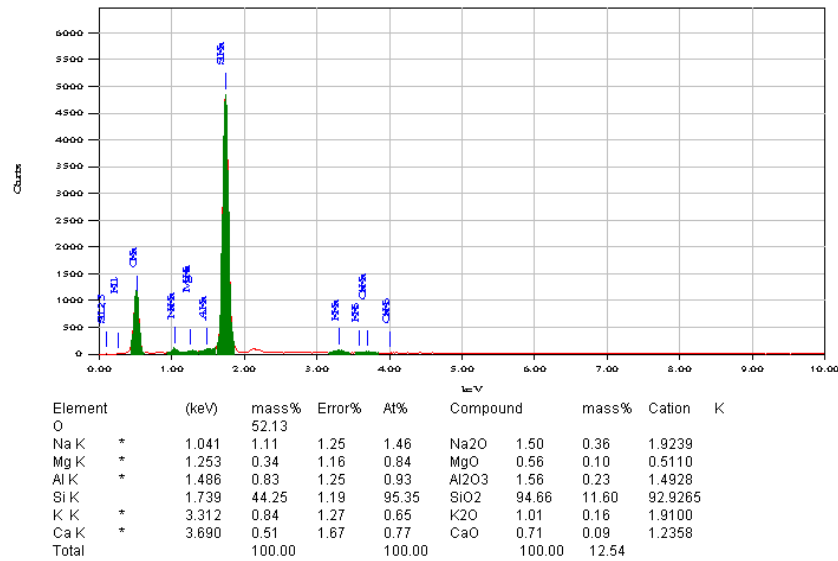
## 2. *Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray Spektrometer (SEM-EDX)*

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 (*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 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 silika sekam padi pada pembuatan katalis heterogen berbasis silika sekam padi dengan metode sol-gel. Berikut ini disajikan gambar yang diperoleh dari hasil uji karakteristik silika sekam padi menggunakan SEM-EDX (Yuliyati, 2011) pada Gambar 5 dan 6.



**Gambar 5.** Mikrostruktur silika sekam padi



**Gambar 6.** Hasil analisis EDX silika sekam padi

### 3. BET (*Brunauer-Emmett-Teller*)

Luas permukaan, volume total pori, dan rata-rata jari-jari pori merupakan faktor penentu unjuk kerja suatu katalis. Suatu bahan padat seperti katalis, memiliki luas permukaan yang dapat dibedakan menjadi luas permukaan eksternal (makroskopik) dan internal (mikroskopik). Luas permukaan eksternal hanya meliputi permukaan luar bahan, sedangkan luas permukaan internal meliputi semua pori-pori kecil, celah, dan rongga pada padatan (Nurwijayadi, 1998). Luas permukaan katalis pada penelitian ini ditentukan melalui pengukuran menggunakan *Surface Area Analyzer Quantachrome NOVA-1000* versi 2.2 yang didasarkan pada metode BET yaitu adsorpsi dan desorpsi isothermis dari gas yang diserap (nitrogen). Kuantitas gas yang diserap dapat dihitung dengan persamaan sebagai berikut :

$$\frac{1}{W[(\frac{P_0}{P}) - 1]} = \frac{1}{WmC} + \left[ \frac{C-1}{WmC} \right] \frac{P}{P_0} \quad (1)$$

Dimana:

- W = Berat gas yang diserap (adsorbed) pada tekanan relatif P/P<sub>0</sub>
- W<sub>m</sub> = Berat gas nitrogen (adsorbed) pada lapis tunggal
- P = Tekanan kesetimbangan adsorpsi
- P<sub>0</sub> = Tekanan uap jenuh adsorpsi
- P/P<sub>0</sub> = Tekanan relatif adsorpsi
- C = Konstanta energi

Persamaan BET di atas akan merupakan garis lurus apabila dibuat grafik 1/[W (P/P<sub>0</sub> - 1)] versus P/P<sub>0</sub> (Lowell and Shields, 1984). Selanjutnya untuk pengukuran luas permukaan dengan metode BET berdasarkan pada persamaan berikut:

$$St = \frac{(Wm N Acs)}{M} \quad (2)$$

Dimana:

- St = luas permukaan total (m<sup>2</sup>)
- W<sub>m</sub> = berat gas nitrogen (g)
- M = berat molekul dari gas nitrogen
- N = bilangan Avogadro (6,023 x 10<sup>23</sup> molekul/mol)
- Acs = luas molekul *cross sectional* gas nitrogen (16,2 Å)

Pengukuran luas permukaan spesifik ditentukan dengan menggunakan persamaan berikut:

$$S = \frac{St}{bc} \quad (3)$$

Dimana:

- S = luas permukaan spesifik (m<sup>2</sup>/g)
- St = luas permukaan total (m<sup>2</sup>)
- bc = berat cuplikan (g)

Volume total pori adalah volume gas yang teradsorpsi pada tekanan jenuh, untuk menghitung volume total pori digunakan persamaan berikut:

$$V_{\rho} = \frac{W_a}{\rho} \quad (4)$$

Dimana:

$$\begin{aligned} V_{\rho} &= \text{volume total pori (cc/g)} \\ W_a &= \text{berat nitrogen yang teradsorpsi pada } P/P_o = 0,99 \\ \rho &= \text{densitas nitrogen pada } 77^{\circ}\text{K} \end{aligned}$$

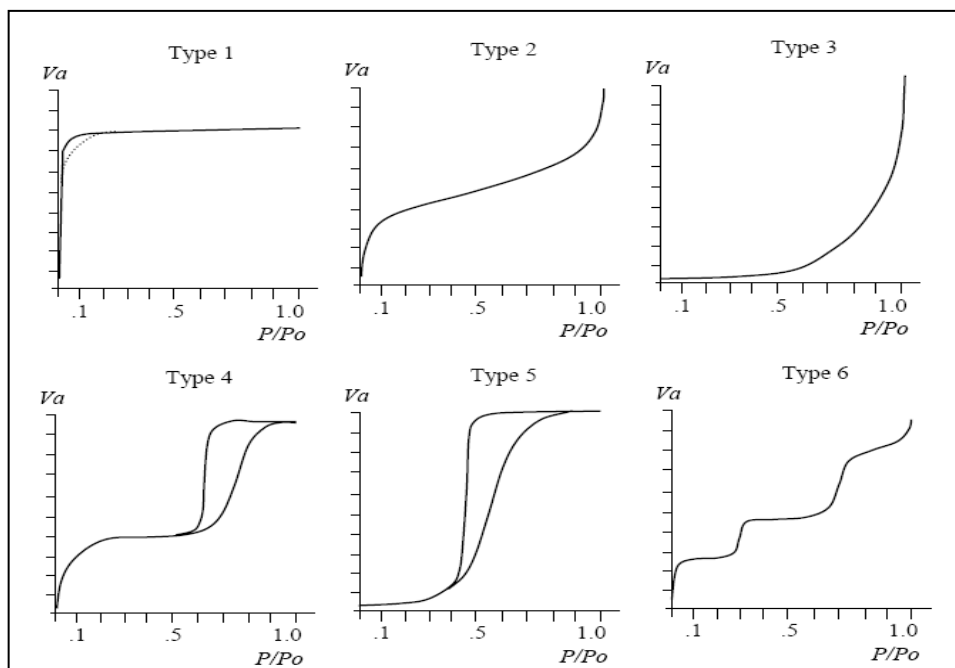
Perhitungan ukuran pori dilakukan dengan asumsi bahwa geometri pori berbentuk silindris sehingga rata-rata jari-jari pori dihitung dari perbandingan volume total pori dan luas permukaan spesifik, dengan menggunakan persamaan berikut:

$$r_p = \frac{2V_{\rho}}{S} \quad (5)$$

Dimana:

$$\begin{aligned} R_p &= \text{rata-rata jari-jari pori} \\ V_{\rho} &= \text{volume total pori} \end{aligned}$$

Terdapat enam tipe adsorpsi isotermis pada metode BET bila volume total gas adsorpsi ( $V_a$ ) diplotkan sebagai fungsi  $P/P_o$ , hasil adsorpsi isotermis tersebut disajikan pada Gambar 7.



**Gambar 7.** Enam tipe adsorpsi dan desorpsi isotermis pada padatan atau bahan mesopori dan mikropori

Tipe I merupakan karakteristik padatan mikropori seperti zeolit, yang menunjukkan kapasitas adsorpsi yang tinggi dan cepat. Tipe II menunjukkan adsorpsi isotermis pada material atau bahan yang tak berpori, sedangkan pada tipe III untuk bahan yang makropori. Ciri utama isotermis pada tipe IV adalah adanya *hysteresis loop* dan kenaikan grafik yang tinggi pada  $P/P_o$ . Isotermis tipe ini umumnya terdapat pada bahan mesopori seperti silika gel. Pada tipe V menunjukkan adsorpsi nitrogen yang rendah pada tekanan relatif rendah, kenyataan ini mengindikasikan bahwa interaksi rendah antara adsorben dengan adsorben. Isotermis tipe VI sangat jarang ditemukan, tipe ini dapat dihasilkan pada nitrogen yang diadsorpsi pada karbon spesial (Sing *et al.*, 1985).



## C. Zeolit

### 1. Zeolit Alam

Zeolit alam ditemukan dalam bentuk mineral dengan komposisi yang berbeda, terutama dalam nisbah Al/Si dan jenis logam yang menjadi komponen minor, seperti diperlihatkan dalam Tabel 2.

**Tabel 2.** Contoh zeolit alam yang umum ditemukan (Subagjo, 1993)

| 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      | $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$                           |

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 (Lestari, 2010). Sebagai produk alam, zeolit alam diketahui memiliki komposisi yang sangat bervariasi, namun komponen utamanya adalah alumina dan silika. Di samping komponen utama ini, zeolit juga mengandung berbagai unsur minor, antara lain Na, K, Ca (Bogdanov, 2009), Mg, dan Fe

(Akimkhan, 2012). Zeolit alam yang umum ditemukan di Indonesia adalah jenis zeolit klinoptilolit (Lestari, 2010).

Zeolit klinoptilolit memiliki diameter pori 0,45-0,65 nm (Bogdanov, 2009).

Klinoptilolit memiliki sifat stabil di berbagai media kaustik, stabil terhadap suhu tinggi, dan tingkat kesetimbangan sorpsinya tinggi, sehingga banyak digunakan dalam perlindungan kimia lingkungan dan industri (Korkuna, 2006). Dewasa ini klinoptilolit banyak digunakan dalam bidang pengolahan air dan limbah cair (Hrenovi, 2003; Erdem, 2004), adsorpsi (Polat, 2004), pengolahan limbah nuklir (Prikryl, 1999), pertanian (Földesová, 2007), dan pengobatan (Pavelic, 2002; Zarkovic, 2003).

Terlepas dari aplikasinya yang luas, zeolit alam memiliki beberapa kelemahan, diantaranya mengandung banyak pengotor seperti Na, K, Ca, Mg dan Fe serta kristalinitasnya kurang baik. Keberadaan pengotor-pengotor tersebut dapat mengurangi aktivitas dari zeolit. Untuk memperbaiki karakter zeolit alam sehingga dapat digunakan sebagai katalis, adsorben, atau aplikasi lainnya, biasanya dilakukan aktivasi dan modifikasi terlebih dahulu (Mockovciakova *et al.*, 2007; Setiadi dan Pertiwi 2007; Yuanita, 2010).

## **2. Zeolit Sintetik**

Zeolit sintetik adalah zeolit yang dibuat secara rekayasa yang sedemikian rupa sehingga didapatkan karakter yang lebih baik dari zeolit alam. Prinsip dasar produksi zeolit sintetik adalah komponennya yang terdiri dari alumina dan silika, sehingga dapat disintesis dari berbagai bahan baku yang mengandung kedua

komponen di atas. Komponen minor dalam zeolit juga dapat ditambahkan dengan mudah menggunakan senyawa murni, sehingga zeolit sintetis memiliki komposisi yang tetap dengan tingkat kemurnian yang tinggi. Dengan perkembangan penelitian, dewasa ini telah dikenal beragam zeolit sintetis, dan beberapa diantaranya disajikan dalam Tabel 3.

**Tabel 3.** Rumus oksida beberapa jenis zeolit sintetis (Georgiev, 2009).

| <b>Zeolit</b>   | <b>Rumus Oksida</b>   |
|-----------------|---|
| 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 $\Omega$ | $(\text{Na}, \text{TMA})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 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     | $(\text{R}, \text{Na}_2)\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4-6\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$                                     |

Dewasa ini zeolit sintetis terus dikembangkan, dengan dua fokus utama yaitu bahan baku dan metode. Dari segi bahan baku utama, digunakan dua jenis bahan baku yakni bahan baku sintetis dan bahan baku limbah. Wongkasemjit (2002) mensintesis zeolit ANA dan GIS dari bahan baku sintetis aluminat dan silikat dengan proses *sol-gel* dan teknik *microwave*. Aluminat dan silikat 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<sub>2</sub>O sebagai agen hidrolisis dan rasio SiO<sub>2</sub>,

$\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  dan  $\text{H}_2\text{O}$  1:0,25:3:410, Na-P1 (GIS) terbentuk dengan perlakuan hidrotermal selama 3 jam pada suhu  $110\text{ }^\circ\text{C}$ , sedangkan *analcime* (ANA) terbentuk pada suhu  $130\text{ }^\circ\text{C}$  selama 8 jam. Ukuran partikel yang terbentuk, GIS  $4,55\text{ }\mu\text{m}$  dan ANA berukuran  $9,96\text{ }\mu\text{m}$ .

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  $550\text{ }^\circ\text{C}$  selama 60 menit. Hasil peleburan ditambahkan akuades, diaduk selama 12 jam dan dihidrotermalkan pada temperatur  $90\text{ }^\circ\text{C}$  selama 24 jam. Hasil karakterisasi menggunakan *Fourier 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  $450\text{ }^\circ\text{C}$  di dalam *furnace*. Produk yang dihasilkan dilarutkan dengan akuades kemudian diaduk dengan mesin pengaduk selama 12 jam. Kristal yang dihasilkan dicuci dengan akuades dan dikeringkan semalaman dengan suhu  $105\text{ }^\circ\text{C}$ .

Karakterisasi zeolit menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD) diketahui bahwa zeolit hasil sintesis memiliki rumus oksida  $1.08\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.68\text{SiO}_2 \cdot 1.8\text{H}_2\text{O}$ .

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  $800\text{ }^\circ\text{C}$  dengan rata-rata pemanasan  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{menit}$ . 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. Analisis adsorpsi nitrogen diketahui luas permukaannya 39-211 m<sup>2</sup>/g, volume pori 0,014-0,075 cm<sup>3</sup>/g dan rata-rata diameter pori 2,95-6 nm.

#### D. 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 4.

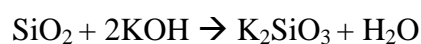
**Tabel 4.** Komposisi sekam padi (Sharma, 1984).

| <b>Komposisi</b>               | <b>Kandungan (% Berat)</b> |
|--------------------------------|----------------------------|
| Senyawa-senyawa organik        | 73,87                      |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1,23                       |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1,28                       |
| CaO                            | 1,24                       |
| MgO                            | 0,21                       |
| SiO <sub>2</sub>               | 22,12                      |
| MnO <sub>2</sub>               | 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), katalis (Adam, 2006), berbagai material komposit (Marlina, 2012; Suka, 2009; Handayani, 2009), 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 dkk. (2008) berhasil mengkarakterisasi sekam padi Provinsi Lampung dengan metode ekstraksi. Mula-mula sekam padi dipreparasi, 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 EDX 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%. Menurut Mittal (1997) reaksi yang terjadi antara SiO<sub>2</sub> yang terkandung dalam abu sekam padi dengan larutan alkali, larutan KOH adalah sebagai berikut:



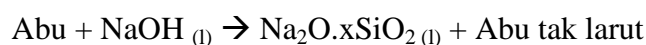
Kemudian, dalam larutan tersebut ditambahkan asam, larutan HCl yang digunakan untuk mengikat kalium sehingga dihasilkan SiO<sub>2</sub>. Reaksi yang terjadi sebagai berikut:



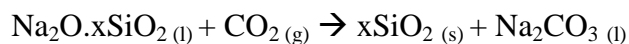
Selain ekstraksi menggunakan alkali, Zulhajri (2000) mengekstrak silika dari sekam padi dengan cara perendaman di dalam larutan asam klorida dengan konsentrasi 0%, 1%, 3%, 5%, dan 10% selama 24 jam dilanjutkan dengan pengabuan pada suhu pemanasan 900 °C selama 2 jam dan pengestrakan dengan asam nitrat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

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.

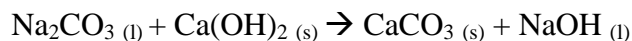
#### Digesti



### Presipitasi



### Regenerasi



Dengan metode ini tahap pertama adalah digesti, mula mula abu sekam padi dilarutkan ke dalam 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 5.



**Tabel 5.** Karakteristik silika sekam padi yang dihasilkan dengan dengan metode IPSIT (*Indian Institute of Science Precipitate Silica Technology*).

| <b>Sifat</b>          | <b>Bubuk Amorf</b>        |
|-----------------------|---------------------------|
| Penampilan            | Bubuk Putih               |
| Kemurnian             | >98%                      |
| Luas Permukaan Area   | 50-300 m <sup>2</sup> /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%                  |

### **E. Elektrolisis**

Elektrolisis adalah proses penggunaan energi listrik menjadi energi kimia. Dalam proses elektrolisis, larutan yang dihasilkan tidak hanya menghantarkan arus listrik, melainkan juga mengalami perubahan kimia. Perubahan kimia yang terjadi selama proses elektrolisis mudah dilihat di sekitar elektroda, walaupun perubahan ini hanya berupa penguraian sederhana (Svehla, 1985).

Aliran listrik melalui suatu konduktor (penghantar) melibatkan perpindahan elektron dari potensial negatif tinggi ke potensial lainnya yang lebih rendah. Mekanisme dari transfer ini tidak sama untuk berbagai konduktor. Dalam penghantar elektronik, seperti padatan dan lelehan logam, penghantaran berlangsung melalui perpindahan elektron langsung melalui penghantar dari potensial yang diterapkan.

Dalam hal ini, atom-atom penyusun penghantar listrik tidak terlibat dalam proses tersebut. Akan tetapi penghantar elektrolitik yang mencakup larutan elektrolit dan lelehan garam-garam. Penghantaran berlangsung melalui perpindahan ion-ion baik positif maupun negatif menuju elektroda-elektroda. Migrasi ini tidak hanya melibatkan perpindahan listrik dari suatu elektroda ke elektroda lainnya tetapi juga melibatkan adanya transport materi dari suatu bagian konduktor ke bagian lainnya (Mulyati, 2003).

### **1. Faktor-Faktor yang Mempengaruhi Elektrolisis**

Faktor-faktor yang mempengaruhi proses elektrolisis yaitu kerapatan listrik, waktu, tegangan, kadar keasaman (pH), ketebalan plat dan jarak antar elektroda (Putero, 2008). Pemilihan elektroda juga berpengaruh dalam proses elektrolisis. Faktor-faktor yang dipertimbangkan ketika memilih bahan elektroda adalah stabilitas fisik dan kimiawi yang meliputi ketahanan terhadap korosi, pembentukan oksida dan hidrida tertentu, laju dan selektivitas produk yang akan terbentuk, konduktivitas listrik, ketahanan dan harga faktor, serta kesesuaian dengan desain sel atau sistem (Artadi, 2007).

### **2. Reaksi pada Elektroda**

Apabila listrik dialirkan melalui lelehan senyawa ion maka senyawa ion itu akan diuraikan. Kation direduksi di katoda, sedangkan anion dioksidasi di anoda.

Reaksi elektrolisis dalam larutan elektrolit berlangsung lebih kompleks. Spesi yang bereaksi belum tentu kation atau anionnya, tetapi mungkin saja air atau

elektrodanya. Hal itu bergantung pada potensial spesi-spesi yang terdapat dalam larutan (Keenan, 1984). Pada proses elektrolisis air dengan elektroda aluminium, pada anoda terjadi oksidasi Al menjadi  $\text{Al}^{3+}$  dan pada katoda air mengalami reduksi menghasilkan gas hidrogen ( $\text{H}_2$ ) (Holt *et al.*, 2002).

### 3. Hukum Faraday

Akibat aliran arus listrik searah ke dalam larutan elektrolit akan terjadi perubahan kimia dalam larutan tersebut. Menurut *Michael Faraday* (1834) lewatnya arus 1 F mengakibatkan oksidasi 1 massa ekuivalen suatu zat pada suatu elektroda (anoda) dan reduksi 1 massa ekuivalen suatu zat pada elektroda yang lain (katoda) (Mollah *et al.*, 2004).

Hukum Faraday I : Massa zat yang timbul pada elektroda karena elektrolisis berbanding lurus dengan jumlah listrik yang mengalir melalui larutan.

$$W = \frac{Ar \cdot i \cdot t}{n \cdot F}$$

Keterangan:

W = massa zat yang diendapkan (g)

Ar = Massa atom relatif

n = valensi ion

t = waktu (dt)

F = bilangan Faraday = 96500 C