



**MODIFIKASI KATALIS ZEOLIT ALAM MENJADI
HIERARCHICAL ZEOLITE DENGAN METODE DESILIKASI
MENGUNAKAN NaOH UNTUK SINTESIS SOLKETAL**

SKRIPSI

**Diajukan untuk memenuhi salah satu syarat
untuk memperoleh gelar Sarjana Sains
Program Studi Kimia**

oleh

Dwi Kurniawati

4311415019

JURUSAN KIMIA

FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM

UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

2019

PERNYATAAN

Saya menyatakan bahwa skripsi ini bebas plagiat, dan apabila dikemudian hari terbukti terdapat plagiat dalam skripsi ini, maka saya bersedia menerima sanksi sesuai ketentuan perundang-undangan.

Semarang, 26 November 2019



METERAI
TEMPEL
B1930AFF818258694
6000
ENAM RIBU RUPIAH

Dwi Kurniawati
4311415019

PERSETUJUAN PEMBIMBING

Skripsi ini telah disetujui oleh pembimbing untuk diajukan ke Sidang Panitia Ujian Skripsi Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Semarang pada:

Hari : Selasa

Tanggal : 10 Desember 2019

Semarang, 26 November 2019
Pembimbing Skripsi



Dr. Jumaeri, M.Si

NIP. 196210051993031002

PENGESAHAN

Skripsi berjudul

MODIFIKASI KATALIS ZEOLIT ALAM MENJADI *HIERARCHICAL ZEOLITE* DENGAN METODE DESILIKASI MENGGUNAKAN NaOH UNTUK SINTESIS SOLKETAL

Disusun oleh

Dwi Kurniawati

4311415019

telah dipertahankan dalam Ujian Skripsi FMIPA Universitas Negeri Semarang pada tanggal 10 Desember 2019 dan disahkan oleh Panitia Ujian.

Semarang, 31 Desember 2019

Panitia



Dr. Sugianto, M.Si
NIP. 196102191993031001

Penguji I

Dr. Sigit Priatmoko, M.Si
NIP. 196504291991031001

Sekretaris

A handwritten signature in black ink, enclosed in a circular scribble.

Dr. Sigit Priatmoko, M.Si
NIP. 196504291991031001

Penguji II

A handwritten signature in black ink, enclosed in a circular scribble.

Dr. Nanik Wijayati, M.Si
NIP. 196910231996032002

Penguji III/Pembimbing I

A handwritten signature in black ink, enclosed in a circular scribble.

Dr. Jurnaeri, M.Si
NIP. 196210051993031002

MOTTO DAN PERSEMBAHAN

MOTTO

1. “Maka sesungguhnya bersama kesulitan itu ada kemudahan. Sesungguhnya bersama kesulitan itu ada kemudahan.” (Q.S. Al-Insyirah: 5-6)
2. “Waktu bagaikan pedang. Jika engkau tidak memanfaatkannya dengan baik (untuk memotong), maka ia akan memanfaatkan (dipotong).” (HR. Muslim)

PERSEMBAHAN

Dengan segala rasa syukur atas karunia Tuhan Yang Maha Esa, skripsi ini saya persembahkan untuk:

1. Bapak, Ibu, dan Kakakku tercinta atas segala doa, motivasi, dan dukungan moril maupun materil yang diberikan kepada penulis.
2. Keluarga besar saya, terima kasih atas do'a dan dukungannya.
3. Teman-teman seperjuangan Program Studi Kimia 2015 yang telah memberikan semangat dan motivasi.
4. *Research Assistant* (RA) dan teman-teman seperjuangan di Laboratorium Katalis dan Material Kimia, Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia yang telah memberikan semangat, motivasi dan membantu selama penelitian.
5. Teman-teman kos Wisma Mayda 2, Hani, Elma, Nadia, mbak Lely, mbak Anggi atas segala keceriaan dan semangat yang diberikan kepada penulis

PRAKATA

Assalamualaikum Wr. Wb

Syukur Allhamdulillah penulis panjatkan kehadiran Allah SWT karena dengan Rahmat dan Karunian-Nya penulis dapat menyelesaikan skripsi yang berjudul “**Modifikasi katalis zeolit alam menjadi *hierarchical zeolite* dengan metode desilikasi menggunakan NaOH untuk sintesis solketal**”. Penulis menyadari penyusunan skripsi ini mendapat banyak bantuan, bimbingan dan arahan dari berbagai pihak. Dalam kesempatan ini dengan segala kerendahan hati, penulis mengucapkan terima kasih kepada:

1. Rektor Universitas Negeri Semarang atas kesempatan yang telah diberikan kepada penulis untuk menyelesaikan Studi Stara Satu di Universitas Negeri Semarang.
2. Dekan Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Negeri Semarang.
3. Dr. Sigit Priatmoko, M.Si selaku Ketua Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Negeri Semarang serta penguji 1 yang telah memberikan banyak masukan dan saran yang bermanfaat.
4. Cepi Kurniawan, S.Si., M.Si., Ph.D selaku Ketua Program Studi Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Negeri Semarang.
5. Dr. Jumaeri M.Si selaku Pembimbing yang telah memberikan pengarahan serta bimbingannya dalam menyelesaikan skripsi.
6. Prof. Dr. Silvester Tursiloadi, M.Eng selaku Pembimbing yang telah memberikan pengarahan serta bimbingannya selama melakukan penelitian di LIPI Kimia Serpong.
7. Dr. Nanik Wijayati, M.Si selaku penguji II yang telah memberikan banyak masukan serta saran yang bermanfaat.
8. Segenap dosen Program Studi Kimia atas ilmu pengetahuan, motivasi, serta pengalaman hidup yang telah ikhlas diajarkan dan diberikan kepada penulis

9. Pusat Penelitian Kimia Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia yang telah mengizinkan penulis untuk melakukan penelitian.
10. Serta semua pihak yang telah membantu penulis secara langsung maupun tidak langsung, yang tidak dapat disebutkan satu persatu.

Semoga arahan, motivasi, dan bantuan yang telah diberikan menjadi amal ibadah bagi keluarga, bapak, dan rekan-rekan, sehingga memperoleh balasan yang lebih baik dari Allah SWT. Penulis berharap skripsi ini dapat bermanfaat bagi penulis dan dapat dijadikan sebagai sumbangan pikiran bagi kemajuan ilmu dan teknologi.

Wassalamu'alaikum Wr. Wb

Semarang, 26 November 2019

Penulis

ABSTRAK

Kurniawati, D. 2019. Modifikasi katalis zeolit alam menjadi *hierarchical zeolite* dengan metode desilikasi menggunakan NaOH untuk sintesis solketal. Skripsi, Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Negeri Semarang. Pembimbing Dr. Jumaeri, M.Si dan Prof. Dr. Silvester Tursiloadi, M.Eng.

Kata kunci: zeolit alam, *hierarchical zeolite*, desilikasi, gliserol, solketal.

Zeolit alam merupakan mineral yang memiliki komposisi unsur-unsur aluminium (Al), silika (Si), dan logam-logam alkali sebagai kation penyeimbang. Di samping itu, zeolit alam juga mengandung zat-zat pengotor seperti Ca, Mg dan Fe. Adanya zat pengotor menyebabkan ukuran porinya menjadi kecil sehingga aktivitas katalitiknya menjadi rendah. Untuk meningkatkan sifat katalitik zeolit, dapat dilakukan dengan modifikasi menjadi *hierarchical zeolite* dengan metode desilikasi menggunakan NaOH. Penggunaan *hierarchical zeolite* sebagai katalis untuk memproduksi solketal sebagai zat aditif Bahan Bakar Minyak (BBM) dengan mereaksikan antara gliserol dan aseton melalui reaksi ketalisasi. Tujuan penelitian ini yaitu menganalisis pengaruh konsentrasi NaOH terhadap karakteristik zeolit alam yang berasal dari Tasikmalaya dan perbandingan mol reaktan, waktu reaksi dan konsentrasi katalis terhadap konversi gliserol serta selektivitas solketal. Hasil penelitian menunjukkan bahwa *hierarchical zeolite* terbaik adalah yang diberi perlakuan NaOH 0,1 M. Hasil karakterisasi zeolit menggunakan TGA/DSC menunjukkan perubahan penurunan berat sampel setelah dilakukan pemanasan sebesar 14,74%. Hasil SAA menunjukkan terjadinya *hierarchical zeolite* dengan meningkatnya luas permukaan zeolit sebelum dan setelah perlakuan alkali sebesar 13,91 m²/g menjadi 19,66 m²/g dan volume mesopori sebesar 0,06 mL/g menjadi 0,09 mL/g. Hasil XRD menunjukkan jenis zeolit campuran tipe heulandite dan mordenite dengan puncak tertinggi pada 2θ = 25,6°. Pada hasil SEM-EDX menunjukkan penurunan rasio Si/Al sebelum dan setelah perlakuan alkali sebesar 5,15 menjadi 5,02. Hasil TPD-NH₃ menunjukkan peningkatan keasaman total pada zeolit sebelum dan setelah perlakuan alkali sebesar 0,53 mmol/g dan 0,59 mmol/g. Berdasarkan hasil dari reaksi ketalisasi, solketal dikarakterisasi menggunakan GC-MS diperoleh kondisi optimum perbandingan mol gliserol dan aseton 1:2, waktu 5 jam, dan konsentrasi katalis 1%. Nilai konversi dan selektivitas yang diperoleh sebesar 98,73% dan 74,66%. Karakteristik zeolit alam menggunakan metode desilikasi dengan variasi konsentrasi NaOH tidak merubah struktur kristalinitas pada zeolit dan konsentrasi yang terlalu tinggi dapat menurunkan rasio Si/Al serta dapat meningkatkan luas permukaan, volume mesopori, dan keasaman total pada zeolit. Semakin besar perbandingan mol gliserol dan aseton, maka konversi gliserol yang diperoleh akan semakin besar. Waktu reaksi yang digunakan semakin lama maka solketal yang dihasilkan akan menurun dengan cepat. Sedangkan, konsentrasi katalis yang digunakan semakin besar maka semakin besar pula jumlah total luas situs asam aktif keseluruhan dan akan semakin cepat reaktan yang terkonversi menjadi suatu produk.

ABSTRACT

Kurniawati, D. 2019. Modification of natural zeolite catalyst into hierarchical zeolite by desilication method using NaOH for synthesis of solketal. Thesis, Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Semarang State University. Supervisor Dr. Jumaeri, M.Si and Prof. Dr. Silvester Tursiloadi, M.Eng.

Keywords: natural zeolite, hierarchical zeolite, desilication, glycerol, solketal.

Natural zeolite is a mineral that has a composition of aluminum (Al), silica (Si), and alkali metals as a balancing cation. In addition, natural zeolites also contain impurities such as Ca, Mg and Fe. The presence of impurities causes the size of the portion to be small so that the catalytic activity is low. To improve the catalytic properties of zeolites, modification into hierarchical zeolite can be done by desilication method using NaOH. The use of hierarchical zeolite as a catalyst to produce solketal as an additive of fuel oil (BBM) by reacting between glycerol and acetone through a ketalization reaction. The purpose of this study was to analyze the effect of NaOH concentration on the characteristics of natural zeolites originating from Tasikmalaya and the reactant mole ratio, reaction time and catalyst concentration on glycerol conversion and solketal selectivity. The results showed that the best hierarchical zeolite was treated with 0.1 M NaOH treatment. The results of zeolite characterization using TGA/DSC showed changes in sample weight reduction after heating by 14.74%. The results of SAA showed the occurrence of hierarchical zeolite with increasing zeolite surface area before and after alkali treatment by 13.91 m²/g to 19.66 m²/g and mesoporous volume by 0.06 mL/g to 0.09 mL/g. The XRD results showed a zeolite mixture of heulandite and mordenite types with the highest peak at $2\theta = 25.6^\circ$. The SEM-EDX results show a decrease in Si/Al ratio before and after alkali treatment by 5.15 to 5.02. TPD-NH₃ results showed an increase in total acidity in zeolites before and after alkali treatment by 0.53 mmol/g and 0.59 mmol/g. Based on the results of the catalyzing reaction, solketal was characterized using GC-MS, obtained optimum conditions of 1:2 mole ratio of glycerol and acetone, 5 hours time, and 1% catalyst concentration. The conversion value and selectivity obtained were 98.73% and 74.66%. Characteristics of natural zeolites using the desilication method with variations in NaOH concentration do not change the crystallinity structure in zeolites and concentrations that are too high can reduce the Si/Al ratio and can increase surface area, mesoporous volume, and total acidity in zeolites. The greater the mole ratio of glycerol and acetone, the greater the glycerol conversion obtained. Reaction time is used the longer the resulting solketal will decrease rapidly. Meanwhile, the greater the catalyst concentration used, the greater the total area of the whole active acid site and the faster the reactants are converted to a product.

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL.....	i
PERNYATAAN.....	ii
PERSETUJUAN PEMBIMBING.....	iii
PENGESAHAN	iv
MOTTO DAN PERSEMBAHAN	v
PRAKATA.....	vi
ABSTRAK	viii
ABSTRACT.....	ix
DAFTAR ISI.....	x
DAFTAR GAMBAR	xiii
DAFTAR TABEL.....	xv
DAFTAR LAMPIRAN.....	xvi
BAB I PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Rumusan Masalah.....	3
1.3 Tujuan Penelitian	4
1.4 Manfaat Penelitian	4
BAB II TINJAUAN PUSTAKA.....	5
2.1 Zeolit.....	5
2.2 <i>Hierarchical Zeolite</i>	9
2.3 Katalis	11
2.4 Gliserol.....	12
2.5 Aseton	13
2.6 Reaksi Ketalisasi dalam Sintesis Solketal dari Gliserol	13
2.7 Karakterisasi Katalis <i>Hierarchical Zeolite</i> dan Solketal	15
2.7.1 TGA/DSC (<i>Thermogravimetric Analysis/Differential Scanning Calorimetry</i>).....	16
2.7.2 SAA (<i>Surface Area Analyzer</i>).....	17
2.7.3 XRD (<i>X-ray diffraction</i>).....	19

2.7.4	SEM-EDX (<i>Scanning Electron Microscopes Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy</i>).....	21
2.7.5	TPD-NH ₃ (<i>Temperature Programmed Desorption</i>)	23
2.7.6	GC-MS (<i>Gas Chromatography-Mass Spectrometry</i>)	24
BAB III	METODE PENELITIAN.....	26
3.1	Waktu dan Tempat Penelitian.....	26
3.2	Variabel Penelitian.....	26
3.2.1	Variabel Bebas	26
3.2.2	Variabel Terikat	26
3.2.3	Variabel Kontrol	26
3.3	Alat dan Bahan.....	26
3.4	Prosedur Penelitian	27
3.4.1	Preparasi Katalis <i>Hierarchical Zeolite</i>	27
3.4.2	Sintesis Solketal dari Gliserol	28
3.4.3	Karakterisasi Katalis <i>Hierarchical Zeolite</i>	28
3.4.4	Karakterisasi Solketal	29
BAB IV	HASIL DAN PEMBAHASAN	30
4.1	Karakteristik Modifikasi Katalis Zeolit Alam	30
4.1.1	Analisis Katalis Zeolit Alam Menggunakan TGA/DSC.....	30
4.1.2	Analisis Katalis Zeolit Alam Menggunakan <i>Surface Area Analyzer (SAA)</i>	31
4.1.3	Analisis Katalis Zeolit Alam Menggunakan XRD (<i>X-Ray Diffraction</i>).....	34
4.1.4	Analisis Katalis Zeolit Alam Menggunakan SEM-EDX	36
4.1.5	Analisis Katalis Zeolit Alam Menggunakan TPD-NH ₃	38
4.2	Analisis Hasil Solketal (2,2-dimetil-1,3-dioksolan-4-metanol) Menggunakan GC-MS	40
4.2.5	Variasi Perbandingan Mol Reaktan	40
4.2.6	Variasi Waktu	44
4.2.7	Variasi Konsentrasi Katalis.....	47
BAB V	PENUTUP.....	52

5.1 Kesimpulan	52
5.2 Saran	52
DAFTAR PUSTAKA	53
LAMPIRAN	58

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 Bentuk tetrahedral kerangka silika dan alumina	5
Gambar 2.2 Susunan tetrahedral SiO_4 dan AlO_4	6
Gambar 2.3 Mekanisme desilikasi dengan NaOH	10
Gambar 2.4 Skema reaksi transesterifikasi biodiesel menggunakan metanol	13
Gambar 2.5 Struktur aseton.....	13
Gambar 2.6 Struktur solketal	14
Gambar 2.7 Reaksi katalisis antara gliserol dan aseton	14
Gambar 2.8 Skema termogram reaksi dekomposisi satu tahap.....	16
Gambar 2.9 Skema alat TGA/DSC Netzsch STA 409-CD.....	17
Gambar 2.10 <i>Surface Area Analyzer</i> (SAA).....	17
Gambar 2.11 Mekanisme X-Ray Diffraction.....	21
Gambar 2.12 Skema Instrumen SEM.....	23
Gambar 2.13 Skema alat TPD- NH_3	24
Gambar 2.14 Diagram alat kromatografi gas	25
Gambar 3.1 Reaksi kimia antara gliserol dan aseton menjadi solketal.....	28
Gambar 3.2 Seperangkat reaktor refluks.....	28
Gambar 4.1 Grafik hasil analisis TGA/DSC.....	30
Gambar 4.2 Grafik isoterm adsorpsi-desorpsi zeolit.....	34
Gambar 4.3 Pola difraksi zeolit alam.....	35
Gambar 4.4 Mikrograf SEM.	37
Gambar 4.5 Grafik TPD- NH_3 pada zeolit alam	40
Gambar 4.6 Kurva hasil konversi gliserol dan selektivitas solketal pada variasi perbandingan mol reaktan	41
Gambar 4.7 Kromatogram GC-MS variasi perbandingan mol reaktan 1:1	41
Gambar 4.8 Kromatogram GC-MS variasi perbandingan mol reaktan 1:2	42
Gambar 4.9 Kromatogram GC-MS variasi perbandingan mol reaktan 1:3	43
Gambar 4.10 Kurva hasil konversi gliserol dan selektivitas solketal pada variasi waktu reaksi	44
Gambar 4.11 Kromatogram GC-MS variasi waktu reaksi 2 jam.....	45
Gambar 4.12 Kromatogram GC-MS variasi waktu reaksi 5 jam.....	45

Gambar 4.13 Kromatogram GC-MS variasi waktu reaksi 8 jam.....	46
Gambar 4.14 Kurva hasil konversi gliserol dan selektivitas solketal pada variasi konsentrasi katalis	47
Gambar 4.15 Kromatogram GC-MS variasi konsentrasi 0,5%	48
Gambar 4.16 Kromatogram GC-MS variasi konsentrasi 1%.....	48
Gambar 4.17 Kromatogram GC-MS variasi konsentrasi 3%.....	49
Gambar 4.18 Mekanisme reaksi ketalisasi antara gliserol dan aseton.	50

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 Komposisi dan formula dari zeolit tipe kalsit	7
Tabel 2.2 Komposisi dan formula dari zeolit tipe alkalik	7
Tabel 2.3 Hasil konversi gliserol dan selektivitas solketal	15
Tabel 4.1 Hasil analisis SAA pada katalis zeolit alam.....	32
Tabel 4.2 Rasio Si/Al zeolit sebelum dan sesudah perlakuan alkali.....	37
Tabel 4.3 Data keasaman total pada katalis zeolit alam.....	39

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1 Preparasi pembuatan katalis <i>hierarchical zeolite</i>	58
Lampiran 2 Sintesis solketal	59
Lampiran 3 Perhitungan pembuatan larutan NaOH.....	60
Lampiran 4 perhitungan pembuatan larutan NH ₄ Cl 0,1 M.....	61
Lampiran 5 Perhitungan variasi rasio mol gliserol/aseton	62
Lampiran 6 Perhitungan variasi konsentrasi katalis.....	64
Lampiran 7 Perhitungan konversi gliserol dan selektivitas solketal	65
Lampiran 8 Hasil preparasi katalis <i>hierarchical zeolite</i> dan solketal	67
Lampiran 9 Hasil analisis katalis zeolit alam menggunakan TGA/DSC	68
Lampiran 10 Hasil analisis katalis zeolit alam menggunakan SAA	68
Lampiran 11 Hasil analisis katalis zeolit alam menggunakan TPD-NH ₃	71
Lampiran 12 Hasil analisis katalis zeolit alam menggunakan XRD.....	74
Lampiran 13 Hasil analisis katalis zeolit alam menggunakan SEM-EDX	76
Lampiran 14 Hasil analisis terbaik solketal menggunakan GC-MS	79

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Zeolit merupakan mineral yang memiliki struktur kristal alumina silika dengan unsur yang terdiri dari kation alkali dan alkali tanah. Berdasarkan asalnya zeolit dikelompokkan menjadi zeolit alam dan zeolit sintetik. Zeolit alam merupakan suatu mineral yang terdapat di alam memiliki komposisi senyawa seperti aluminium (Al), silika (Si), dan logam alkali sebagai kation penyeimbang (Nuryoto *et al.*, 2016). Sedangkan zeolit sintetik merupakan zeolit yang dibuat secara rekayasa dari percampuran bahan-bahan kimia sehingga diperoleh karakteristik yang lebih baik dari zeolit alam. Zeolit alam dan sintetik memiliki bentuk tetrahedral kerangka silika dan alumina yang sama.

Zeolit memiliki fungsi sebagai katalis karena pada zeolit memiliki sifat asam pada permukaannya. Kation yang menetralkan muatan negatif dalam zeolit dapat dipertukarkan dengan kation lain dan dengan proses pemanasan akan terbentuk asam Bronsted. Asam Bronstad merupakan donor proton yang dapat meningkatkan aktivitas katalis zeolit. Zeolit alam memiliki kelebihan antara lain mempunyai harga yang lebih murah dibandingkan dengan zeolit sintetik dan mudah diperoleh karena memiliki kelimpahan di alam yang cukup besar terutama di Indonesia. Namun, zeolit alam memiliki beberapa kekurangan antara lain banyak mengandung zat pengotor seperti Na, K, Ca, Mg dan Fe, memiliki sifat kristalinitasnya yang kurang baik dan memiliki ukuran pori yang kecil yaitu <2 nm (mikropori).

Adanya suatu zat pengotor dan ukuran pori yang kecil dapat mengurangi aktivitas dari zeolit. Ukuran pori yang kecil dapat membuat tingkat akses molekul yang rendah ke kristal zeolit. Untuk memperoleh karakteristik zeolit yang baik, dapat dilakukan aktivitas dan modifikasi zeolit terlebih dahulu. Salah satunya merubah zeolit alam menjadi *hierarchical zeolite*. *Hierarchical zeolite* merupakan zeolit yang terdiri dari dua ukuran pori yaitu mikro dan mesopori.

Hierarchical zeolite ini memiliki kelebihan yaitu transportasi yang cepat pada reaktan. Hal ini diakibatkan dari efek mesopori yang memberikan

penambahan akses reaktan dan memungkinkan mencapai sisi aktif yang berada di bagian dalam. Efek tersebut memberikan efek positif yakni meningkatnya aktifitas katalitik dan waktu pakai dari katalis. Metode yang sering digunakan yaitu pertukaran ion, dealuminasi, desilikasi dan substitusi isomorfis.

Desilikasi adalah salah satu metode yang akan digunakan untuk memodifikasi zeolit alam menjadi *hierarchical zeolite*. Metode desilikasi didasarkan pada penghilangan kerangka silika dari struktur zeolit dalam kondisi alkali dan tetap terjaga ukuran mikropori dan sifat keasamannya. Kerangka silika dalam struktur zeolit menghasilkan silika yang bersifat amorf. Beberapa contoh *hierarchical zeolite* antara lain zeolit ZSM-5 dan zeolit Beta. Zeolit H-ZSM-5 yang merupakan salah satu jenis zeolit sintetik dengan menggunakan metode desilikasi yang menghasilkan zeolit dengan ukuran pori 4 nm (Xiao dan Wang, 2015).

Penelitian terkait pemanfaatan katalis *hierarchical zeolite* sudah mulai berkembang salah satunya digunakan dalam memproduksi zat aditif pada Bahan Bakar Minyak (BBM) yaitu berupa solketal (2,2-dimetil-1,3-dioksolan-4-metanol). Solketal diperoleh dengan mereaksikan antara gliserol dan senyawa karbonil salah satunya aseton melalui reaksi ketalisasi. Solketal mempunyai manfaat sebagai aditif salah satunya untuk menaikkan angka oktan dan menurunkan gum pada bahan bakar (Mota *et al.*, 2010 dan Malleshham *et al.*, 2014). Solketal merupakan zat aditif pengganti TEL (*Tetra Ethyl Lead*) dikarenakan TEL dapat menimbulkan emisi bahan bakar yang dapat membahayakan kesehatan manusia karena adanya senyawa Pb serta bersifat karsinogenik. Oleh karena itu, solketal merupakan pengganti yang ramah lingkungan dengan menggunakan senyawa organik.

Reddy *et al.*, (2011) melakukan penelitian sintesis solketal menghasilkan konversi gliserol sebesar 98% dan selektivitas 97% menggunakan katalis zirkonia dengan perbandingan mol gliserol/aseton 1:6, konsentrasi katalis 5% dan suhu 25°C serta waktu 90 menit. Penelitian Sonar *et al.*, (2018) mensintesis solketal menggunakan senyawa karbonil aldehyd dan katalis H/BEA₅ yang merupakan *hierarchical zeolite* menghasilkan konversi gliserol 78% dan selektivitas solketal

85% dengan suhu yang digunakan 25°C, waktu 240 menit, katalis 10% dan perbandingan mol gliserol/aseton 1:1,2. Penelitian Manjunathan *et al.*, (2015) menghasilkan konversi gliserol 86% dan selektivitas solketal 98,5% menggunakan rasio mol gliserol/aseton 1:2, katalis H-Beta 5%, suhu 28°C dan waktu 1 jam.

Penelitian ini berfokus pada pembuatan katalis asam untuk sintesis solketal dari gliserol. Katalis yang digunakan adalah katalis heterogen salah satunya yaitu zeolit alam yang berasal dari Tasikmalaya. Zeolit alam ini selanjutnya dimodifikasi menjadi *hierarchical zeolite* menggunakan metode desilikasi untuk membentuk ukuran kedua pori zeolit yaitu mesopori yang selanjutnya digunakan untuk mensintesis solketal. Pengubahan ukuran pori-pori menggunakan zeolit alam diharapkan akan menghasilkan ukuran pori yang lebih besar sehingga reaksi katalisis terjadi hingga sisi aktif bagian dalam yang diharapkan dapat meningkatkan nilai konversi gliserol dan selektivitas solketal yang maksimal.

Zeolit yang telah dimodifikasi dengan variasi konsentrasi NaOH selanjutnya dikarakterisasi bertujuan untuk mengetahui perubahan berat sampel setelah dilakukan pemanasan, mengukur perubahan entalpi yang timbul dalam sampel, menentukan luas permukaan, ukuran pori, dan volume pori. Kemudian, untuk mengetahui ukuran suatu kristal dan kristalinitas zeolit, morfologi senyawa padatan dan komposisi unsur yang terdapat dalam suatu unsur senyawa, serta mengetahui tingkat keasaman dari zeolit. Sintesis solketal dengan variasi perbandingan mol reaktan, waktu reaksi, dan konsentrasi katalis selanjutnya dikarakterisasi bertujuan untuk mengetahui konversi gliserol dan selektivitas solketal.

1.2 Rumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang, maka dapat dirumuskan permasalahan sebagai berikut:

1. Bagaimana pengaruh variasi konsentrasi NaOH terhadap karakteristik zeolit alam yang berasal dari Tasikmalaya?

2. Bagaimana pengaruh variasi perbandingan mol reaktan, waktu reaksi dan konsentrasi katalis terhadap konversi gliserol dan selektivitas solketal?

1.3 Tujuan Penelitian

Tujuan yang ingin dicapai dalam penelitian ini sebagai berikut:

1. Menganalisis pengaruh variasi konsentrasi NaOH terhadap karakteristik zeolit alam yang berasal dari Tasikmalaya.
2. Menganalisis variasi perbandingan mol reaktan, waktu reaksi dan konsentrasi katalis terhadap konversi gliserol dan selektivitas solketal.

1.4 Manfaat Penelitian

Penelitian ini diharapkan memberikan informasi dan referensi tentang pemanfaatan dan pengembangan sumber daya alam yaitu zeolit alam menjadi *hierarchical zeolite* sebagai katalis dalam pengolahan gliserol menjadi produk solketal yang ramah lingkungan, bernilai tinggi dan mudah untuk diperbarui.

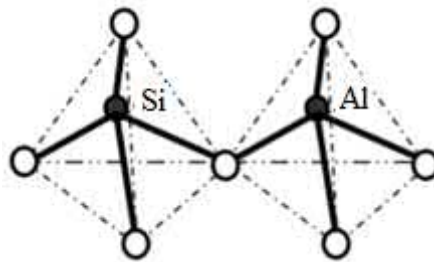
BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Zeolit

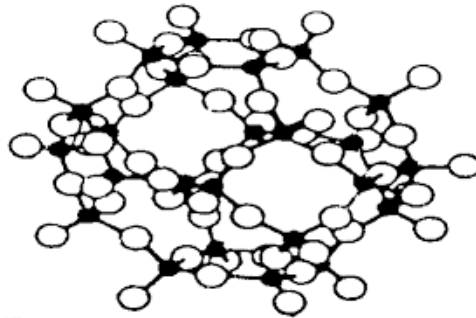
Zeolit adalah mineral kristal alumina silikat berpori terhidrat yang mempunyai struktur kerangka tiga dimensi terbentuk dari tetrahedral $[\text{SiO}_4]^{4-}$ dan $[\text{AlO}_4]^{5-}$ (Lestari, 2010). Kedua tetrahedral di atas dihubungkan oleh atom-atom oksigen, menghasilkan struktur tiga dimensi terbuka dan berongga yang didalamnya diisi oleh atom-atom logam biasanya logam-logam alkali atau alkali tanah dan molekul air yang dapat bergerak bebas (Breck, 1974; Chetam, 1992; Scot *et al.*, 2003). Umumnya, struktur zeolit adalah suatu polimer anorganik berbentuk tetrahedral unit TO_4 , dimana T adalah ion Si^{4+} atau Al^{3+} dengan atom O berada diantara dua atom T. Zeolit memiliki ukuran pori mikropori (<2 nm).

Atom Si sebagai atom pusat, maka muatan listrik akan netral. Namun jika beberapa atom Si yang bervalensi empat diganti dengan alumina yang bervalensi tiga, maka akan timbul muatan negatif dalam strukturnya. Muatan negatif ini akan dinetralkan oleh logam alkali atau alkali tanah (Wibisono, 2011). Struktur tetrahedral pada kerangka silika dan alumina disajikan pada Gambar 2.1.



Gambar 2.1 Bentuk tetrahedral kerangka silika dan alumina (Breck, 1974)

Struktur zeolit adalah kompleks yang merupakan senyawa aluminosilikat yaitu polimer kristal anorganik didasarkan kerangka tetrahedral yang diperluas tak terhingga dari AlO_4 dan SiO_4 dan dihubungkan satu dengan lainnya melalui pembagian bersama ion oksigen (Wibisono, 2011). Struktur tetrahedral SiO_4 dan AlO_4 yang membentuk rongga kubus-oktahedral dalam zeolit disajikan pada Gambar 2.2.



Gambar 2.2 Susunan tetrahedral SiO_4 dan AlO_4 yang membentuk rongga kubus-oktahedral dalam zeolit (Wibisono, 2011).

Rumus empiris dari zeolit adalah sebagai berikut:



Keterangan : M= kation alkali/alkali tanah

n = valensi kation M (alkali/alkali tanah)

x = bilangan tertentu alumina dari 2-10

y = bilangan tertentu silika dari 2-7

z = jumlah molekul air per unit sel

Zeolit dibedakan menjadi dua jenis yaitu zeolit alam dan zeolit sintetik. Zeolit alam merupakan mineral alam yang mempunyai komposisi senyawa seperti aluminium (Al), silika (Si), dan alkali metal sebagai kation penyeimbang (Nuryoto *et al.*, 2016). Zeolit alam terbentuk karena adanya suatu proses kimia dan fisika yang kompleks dari bahan vulkanik. Kondisi batuan, tanah dan lingkungan tempat pembentukannya mempengaruhi sifat-sifat fisik, kimia dan struktur mineral zeolit alam sehingga muncul beragam spesies. Batuan yang sangat jenuh dengan silika misalnya, membentuk zeolit alam jenis *faujasit*, *khabasit* dan *gmelinit*.

Zeolit sintetik merupakan zeolit yang dibuat secara rekayasa dari percampuran bahan-bahan kimia sehingga diperoleh karakter yang lebih baik dari zeolit alam. Pembuatan zeolit sintetik sangat tergantung pada pemanfaatannya. Sifat-sifat dimodifikasi dengan memvariasikan kadar unsur aluminium (Al) dan silika (Si) misalnya zeolit berkadar Si rendah yaitu zeolit A dan X, zeolit sintetik berkadar Si tinggi yaitu ZSM-5, ZSM-11 dan ZSM-21, sedangkan zeolit berkadar Si (100%) yaitu zeolit silikat.

Zeolit merupakan hasil letusan dari gunung berapi yang membeku menjadi batuan vulkanik, batuan sedimen dan batuan metamorfosa yang akan mengalami proses pelapukan karena adanya pengaruh panas dan dingin (Lesatri, 2010). Zeolit dibedakan dalam tipe kalsit dan alkali dengan komposisi yang berbeda. Komposisi dan formula dari zeolit tipe kalsit disajikan pada Tabel 2.1 dan tipe alkali disajikan pada Tabel 2.2.

Tabel 2.1 Komposisi dan formula dari zeolit tipe kalsit (Deer, 1963 dalam Hay, 1966)

Nama	Kation Dominan	Rumus Kimia	Massa Jenis
Stilbit	Ca, Na	$\text{Ca}_{0,5}\text{AlSiM}_{2,6-3,5}\text{O}_{7,2-9,2}\cdot 8-3,5\text{H}_2\text{O}$	2,18
Kabasit	Ca, Na	$\text{Ca}_{0,5}\text{AlSi}_{1,7-3,0}\text{O}_{5,4-8,0}\cdot 7-4,5\text{H}_2\text{O}$	2,08
Heulandit	Ca, Na	$\text{Ca}_{0,5}\text{AlSi}_{2,7-3,7}\text{O}_{7,4-9,4}\cdot 2,5-3,1\text{H}_2\text{O}$	2,18
Epistilbit	Ca, Na	$\text{Ca}_{0,5}\text{AlSi}_{2,4-3,2}\text{O}_{7,8-8,4}\cdot 2,6-2,8\text{H}_2\text{O}$	2,25
Filipsit	Ca, Na	$\text{Ca}_{0,5}\text{AlSi}_{1,3-2,2}\text{O}_{4,6-6,4}\cdot 1-7-2,4\text{H}_2\text{O}$	2,0-2,3
Gismondit	Ca, Na	$\text{Ca}_{0,5}\text{AlSi}_{1-1,2}\text{O}_{4-4,4}\cdot 2-2,2\text{H}_2\text{O}$	2,1-2,2
Laumontit	Ca	$\text{Ca}_{0,5}\text{AlSi}_2\text{O}_6\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,29
Skolesit	Ca	$\text{Ca}_{0,5}\text{AlSi}_{1,5}\text{O}_5\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	2,27
Thomsonit	Ca, Na	$\text{Ca}_{0,5}\text{AlSi}_{1-1,1}\text{O}_{4-9,2}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,37
Wairakit	Ca	$\text{Ca}_{0,5}\text{AlSi}_2\text{O}_6\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,265

Tabel 2.2 Komposisi dan formula dari zeolit tipe alkali (Deer, 1963 dalam Hay, 1966)

Nama	Kation Dominan	Rumus Kimia	Massa Jenis
Faujasit	Ca, Na	$\text{NaAlSi}_{2,4}\text{O}_{7,2}\cdot 4,6\text{H}_2\text{O}$	1,92
Klinoptilotit	K, Ca, Na	$\text{NaAlSi}_{4,2-5}\text{O}_{10,4-12}\cdot 3,5-4\text{H}_2\text{O}$	2,13-2,17
Mordenit	Ca, Na	$\text{NaAlSi}_{4,2-5}\text{O}_{11-12}\cdot 3,2-3,5\text{H}_2\text{O}$	2,12
Erionit	Ka, Ca, Na	$\text{NaAlSi}_{3-3,5}\text{O}_{8-9}\cdot 3-3,4\text{H}_2\text{O}$	2,07
Kabasit	Ca, Na	$\text{NaAlSi}_{1,7-3}\text{O}_{5,4-8}\cdot 2,7-4\text{H}_2\text{O}$	2,08
Filipsit	Ka, Ca, Na	$\text{NaAlSi}_{1,3-3,4}\text{O}_{4,6-8,8}\cdot 1,7-3,3\text{H}_2\text{O}$	2,0-2,3
Gonardit	Ca, Na	$\text{NaAlSi}_{1,1-1,4}\text{O}_{4,4-4,8}\cdot 1,2-1,3\text{H}_2\text{O}$	2,27
Analsim	Na	$\text{NaAlSi}_{2-2,8}\text{O}_{6-7,6}\cdot 1-1,3\text{H}_2\text{O}$	2,26
Natrolit	Na	$\text{NaAlSi}_{1,5}\text{O}_5\cdot \text{H}_2\text{O}$	2,24

Pada era globalisasi, banyak penemuan-penemuan suatu kebutuhan industri sehingga mengurangi ketergantungan pada bahan impor. Zeolit alam salah satu alternatif dapat dimodifikasikan untuk ditingkatkan kualitasnya menjadi material industri, sehingga mengurangi ketergantungan material impor. Salah satu alternatif pemanfaatan zeolit yaitu sebagai katalis. Menurut Handhoyo

et al., (2005) zeolit katalis merupakan medium konduktif untuk proses katalisis reaksi-reaksi kimia organik karena $\text{Si/Al} > 10$ dan adanya pusat-pusat asam.

Zeolit alam memiliki beberapa kelemahan salahsatunya memiliki banyak kandungan zat pengotor seperti Na, K, Ca, Mg, dan Fe serta kristalinitasnya kurang baik. Adanya zat pengotor tersebut dapat mengurangi aktivitas dari zeolit. Dalam memperbaiki karakter dari zeolit alam biasanya digunakan sebagai katalis, adsorben, atau aplikasi lainnya dengan perlakuan awal yaitu dilakukan aktivasi dan modifikasi zeolit terlebih dahulu (Mockovciakova *et al.*, 2007). Jenis zeolit alam dibedakan menjadi 2 kelompok, yaitu:

- a. Zeolit yang terdapat diantara celah-celah batuan atau di antara lapisan batuan zeolit jenis ini biasanya terdiri dari beberapa jenis mineral zeolit bersama-sama dengan mineral lain seperti kalsit, kwarsa, renit, klorit, fluorit dan mineral sulfida.
- b. Zeolit yang berupa batuan, hanya sedikit jenis zeolit yang berbentuk batuan, diantaranya adalah: klinoptilolit, analsim, laumontit, mordenit, filipsit, erionit, kabsit dan heulandit (Lestari, 2010).

Proses sintesis zeolit baik untuk katalis terdapat suatu proses peningkatan ukuran pori dimana ukuran pori dari zeolit alam dapat dilakukan dengan metode pengasaman dan pemanasan (Mockovclako *et al.*, 2008; Akgul *et al.*, 2011). Pengasaman dan pemanasan pada zeolit alam yang terlalu tinggi dapat menyebabkan struktur dari zeolit alam akan rusak (Basabe *et al.*, 2010), karena pada suhu yang tinggi akan terjadi dehidroksilasi gugus OH dari zeolit (Barrer, 1982). Zeolit sintesis untuk katalis biasanya memiliki rasio Si/Al yang cukup tinggi sebagai contoh $\text{Si/Al} = 4-8$ untuk zeolit katalis dari faujasit atau $\text{Si/Al} = 8-25$ untuk zeolit katalis dari mordenit. Rasio Si/Al yang tinggi meningkatkan stabilitas termal, kekuatan asam dan konversi hidrokarbon yang sangat berpengaruh dalam proses katalis. Peningkatan rasio Si/Al antara lain dapat dilakukan dengan dealuminasi (Handhoyo *et al.*, 2005).

Zeolit memiliki fungsi sebagai katalis karena pada zeolit memiliki sifat asam pada permukaannya. Kation yang menetralkan muatan negatif dalam zeolit dapat dipertukarkan dengan kation lain dan dengan proses pemanasan akan

terbentuk asam *Bronsted*. Zeolit alam merupakan salah satu dari katalis heterogen. Zeolit alam memiliki harga lebih murah dibandingkan dengan zeolit sintetis.

Zeolit dapat berfungsi sebagai katalis asam, karena kationnya dapat dipertukarkan. Sebagai contoh zeolit asam, umumnya memiliki kation jenis alkali (misalnya Na^+), jika kation ini dipertukarkan dengan NH_4^+ yang diikuti pemanasan, maka pada permukaan zeolit akan terdapat ion H^+ . Secara katalitik ion berfungsi sebagai pusat aktif.

2.2 Hierarchical Zeolite

Beberapa tahun terakhir ini, beberapa peneliti mencoba mensintesis zeolit dengan mengkombinasi ukuran pori yaitu ukuran mikropori (<2 nm) dan mesopori (2-50 nm) (Chal *et al.*, 2011) yang disebut dengan *hierarchical zeolite*.

Hierarchical zeolite merupakan zeolit yang terdiri dari dua ukuran pori yaitu mikro dan mesopori. Zeolit ini memiliki kelebihan yaitu transportasi yang cepat pada reaktan. Hal ini diakibatkan dari efek mesopori yang memberikan penambahan akses reaktan dan memungkinkan mencapai sisi aktif yang berada di bagian dalam. Adanya efek tersebut dapat meningkatkan aktifitas katalitik dan waktu pakai dari katalis. Beberapa sintesis zeolit dengan *hierarchical zeolite* antara lain zeolit ZSM-5, zeolit Beta, dan zeolit mordenit. Metode yang digunakan untuk sintesis *hierarchical zeolite* diantaranya:

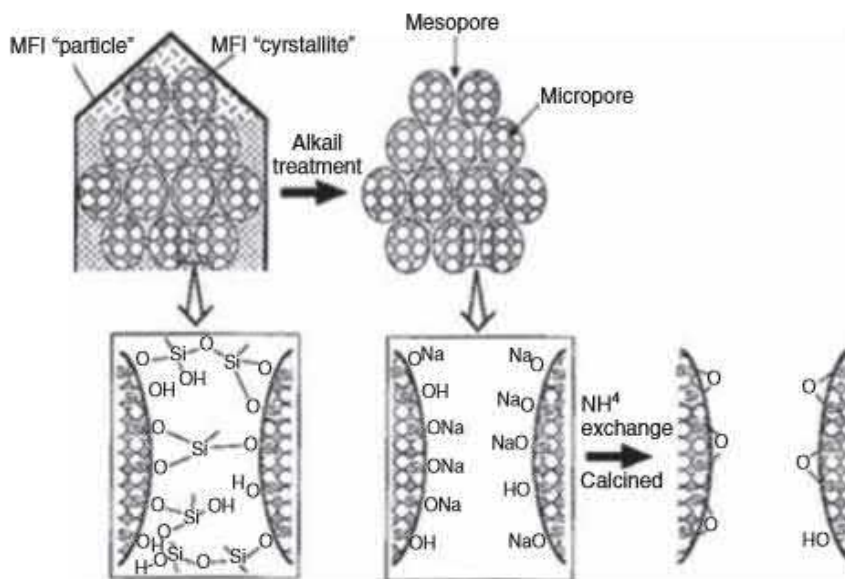
1. Penghilangan penyusun kerangka: desilikasi, dealuminasi, demetalasi, dan irradiasi
2. Rekristalisasi dengan bantuan surfaktan
3. Dual template dengan surfaktan
4. Sintesis menggunakan bantuan template: template karbon, polimer atau padatan lain (Felickzak-Guzik, 2017).

Dari penelitian ini, zeolit alam akan dikonversi menjadi *hierarchical zeolite* menggunakan metode desilikasi. Dengan metode ini, diharapkan ukuran mikropori menjadi pori-pori hirarkis/*hierarchical pores* dapat digunakan untuk mensintesis solketal dari gliserol.

Desilikasi merupakan salah satu prosedur yang umum digunakan untuk menghasilkan pori kedua pada zeolit. Metode ini didasarkan pada penghilangan

silika dari struktur zeolit dalam kondisi alkali. Metode desilikasi sering kali disebut dengan *alkaline treatment* (AT). Teknik ini sudah lama dikenal untuk menghasilkan zeolit dengan rasio Si/Al yang rendah serta perubahan sifat keasaman pada zeolit yang sangat kecil (Ogura *et al.*, 2001).

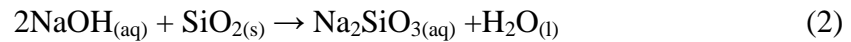
Hierarchical zeolite yang diperoleh ditandai dengan terbentuknya ukuran pori (2-50 nm) atau mesopori dan tetap terjaganya ukuran mikropori (>2 nm) dan sifat keasaman dari zeolit. Pembentukan sistem pori tambahan dengan metode desilikasi dapat mempengaruhi sifat struktural. Sifat ini mempengaruhi aktivitas, selektivitas, dan umur zeolit yang digunakan dalam katalisis (Felickzak-Guzik, 2017). Gambaran terkait mekanisme desilikasi dengan perlakuan NaOH dapat disajikan pada Gambar 2.3.



Gambar 2.3 Mekanisme desilikasi dengan NaOH (Davis, 2015)

Penggunaan larutan basa untuk memodifikasi zeolit dapat meningkatkan kinerja zeolit dalam adsorpsi. Zeolit mordenit yang diolah dengan larutan basa memperlihatkan kristalinitas yang tinggi (Verboeken *et al.*, 2011). Dessau *et al.*, (1992) melaporkan peleburan kristal besar ZSM-5 dalam upaya untuk mengidentifikasi gradien Al. Mereka membuktikan bahwa penghapusan selektif kerangka silikon dan peleburan anisotropik dari kristal ZSM-5. Sisipan terakhir oleh muatan negatif yang terkait dengan pusat kisi Al, yang menghambat

peleburan pada daerah tersebut (Verboeken *et al.*, 2011). Reaksi kimia antara zeolit dengan NaOH sebagai berikut:



2.3 Katalis

Katalis merupakan suatu senyawa yang dapat meningkatkan laju reaksi tetapi tidak dikonsumsi oleh reaksi. Katalis digunakan secara luas baik di alam, laboratorium dan industri (Shriver dan Atkins, 1999). Katalis mempercepat reaksi dengan cara menurunkan energi aktivasi reaksi. Penurunan energi aktivasi tersebut terjadi sebagai akibat dari interaksi antara katalis dan reaktan. Dengan adanya katalis maka energi minimum yang dibutuhkan untuk terjadinya tumbukan berkurang sehingga terjadinya reaksi berjalan cepat.

Pembuatan katalis perlu dilakukan pengujian untuk mengetahui struktur dan karakteristiknya. Pengujian katalis ini disebut dengan karakterisasi. Pemilihan metode karakterisasi merupakan hal yang amat penting untuk mengidentifikasi sifat-sifat katalis. Pemilihan metode karakterisasi katalis dapat ditinjau dari keperluan atau kepentingannya secara ilmiah dan teknis, biaya karakterisasi, dan kemudahan akses peralatan (Istadi, 2011).

Katalis dapat digolongkan ke dalam 2 jenis, yaitu katalis homogen dan katalis heterogen. Dalam reaksi dengan katalis homogen, katalis berada dalam fasa yang sama dengan reaktan. Dalam reaksi dengan katalis heterogen, katalis dan reaktan berada dalam fasa yang berbeda. Katalis heterogen cenderung lebih mudah untuk dipisahkan dan digunakan kembali dari campuran reaksi karena fasa yang digunakan berbeda dengan produk reaksinya. Katalis heterogen juga lebih mudah dibuat dan mudah diletakkan pada reaktor karena fasa yang berbeda dengan pereaktannya. Biasanya katalis heterogen yang digunakan berupa fase padat (Istadi, 2011).

Katalis heterogen terdiri atas dua jenis yaitu katalis heterogen yang bersifat asam dan katalis heterogen yang bersifat basa. Beberapa katalis heterogen telah disintesis baik yang bersifat asam maupun basa. Katalis basa heterogen yang paling umum digunakan adalah senyawa oksida logam seperti logam alkali, alkali tanah sebagai katalis transesterifikasi minyak nabati. Oksida logam alkali tanah

(MgO, CaO, SrO, dan BaO) dikenal sebagai oksida logam tunggal (single metal oxides) (Endalew *et al.*, 2011). Contoh katalis heterogen yaitu katalis logam Ni digunakan sebagai katalis pada reaksi hidrogenasi etena menjadi etana. Teori Brønsted-Lowry mendefinisikan asam sebagai zat atau materi pemberi proton. Lewis mendefinisikan asam sebagai zat atau materi akseptor pasangan elektron.

Katalis heterogen memiliki keuntungan dibandingkan dengan katalis homogen yaitu mudah dipisahkan dari produk reaksi, lebih tahan terhadap asam lemak bebas yang terkandung di dalam bahan baku tanpa melalui reaksi saponifikasi sehingga memungkinkan untuk melakukan reaksi transesterifikasi dan esterifikasi sekaligus dengan bahan baku yang mengandung kadar asam lemak bebas yang tinggi, baik bahan baku yang berasal dari hewan maupun yang berasal dari tumbuhan (Drelinkiewicz *et al.*, 2014). Mekanisme katalisis heterogen sebagai berikut:

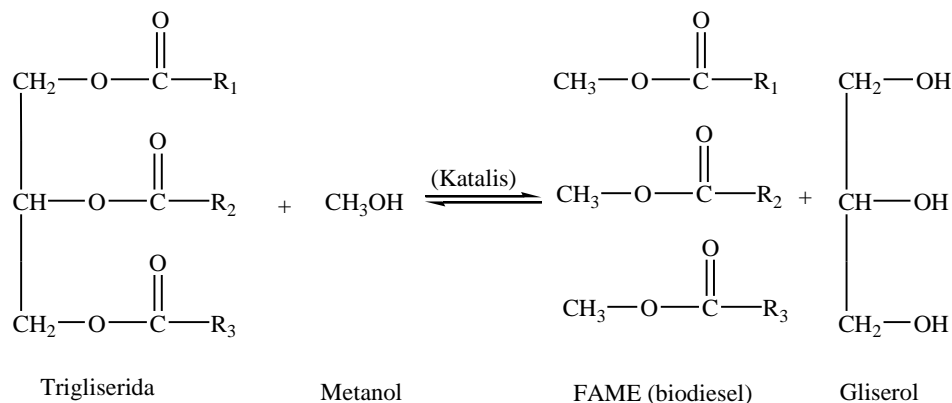
1. Difusi molekul-molekul pereaksi menuju permukaan
2. Adsorpsi molekul-molekul pereaksi pada permukaan
3. Reaksi pada permukaan
4. Desorpsi hasil dari permukaan
5. Difusi hasil dari permukaan menuju badan sistem.

Pada kenyataannya, proses katalis heterogen pada permukaan padatan selalu berhubungan dengan adsorpsi molekul reaktan dan desorpsi produk. Kajian kontak katalis didasarkan pada proses adsorpsi-desorpsi. Akibat terjadinya adsorpsi kimia, aktivitas molekul mengalami perubahan. Atom yang teradsorpsi menjadi lebih reaktif dibandingkan molekul bebasnya, karena mengalami pemutusan ikatan kovalen atau ikatan hidrogen.

2.4 Gliserol

Gliserol merupakan senyawa alkohol dengan gugus hidroksil berjumlah 3 buah. Gliserol merupakan hasil samping dari reaksi transesterifikasi dari pembuatan biodiesel (Jaichandar dan Annamalai, 2001). Sifat fisika dari gliserol antara lain memiliki berat molekul sebesar 92,09 g/mol, densitas sebesar 1,261 g/mL, titik didih sebesar 290°C dan gliserol merupakan cairan yang tidak

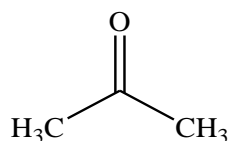
berwarna dan tidak bau. Reaksi transesterifikasi biodiesel menggunakan metanol menghasilkan hasil samping gliserol disajikan pada Gambar 2.4.



Gambar 2.4 Skema reaksi transesterifikasi biodiesel menggunakan metanol

2.5 Aseton

Aseton merupakan cairan volatil yang mudah menguap, mudah terbakar, bersifat reaktif apabila kontak dengan senyawa oksidator, pereduksi asam dan alkali, serta larut dalam air dan benzena dengan berbagai perbandingan. Aseton memiliki nama lain dimetil keton, dimetilformaldehida. Sifat fisik dari aseton antara lain memiliki densitas sebesar 0,79 g/mL, titik beku sebesar -94°C dan titik didih sebesar $56,53^\circ\text{C}$ (329,4K) dan berat molekul sebesar 58,08 g/mol. Berikut merupakan struktur aseton pada Gambar 2.5. Aseton banyak digunakan dalam reaksi kimia seperti reaksi kondensasi aldol dengan mereaksikan furfural dan aseton membentuk 4-(2-furanil)-3-buten-2-on (Puspitasari *et al.*, 2014)

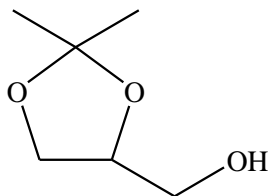


Gambar 2.5 Struktur aseton

2.6 Reaksi Ketalisasi dalam Sintesis Solketal dari Gliserol

Solketal merupakan suatu turunan dari gliserol yang direaksikan dengan aseton. Solketal memiliki potensi yang sangat besar apabila diaplikasikan sebagai zat aditif pada Bahan Bakar Minyak (BBM). Solketal digunakan untuk meningkatkan sifat bahan bakar, mengurangi viskositas dan membantu mendapatkan persyaratan standar titik nyala untuk biodiesel dan stabilitas oksida.

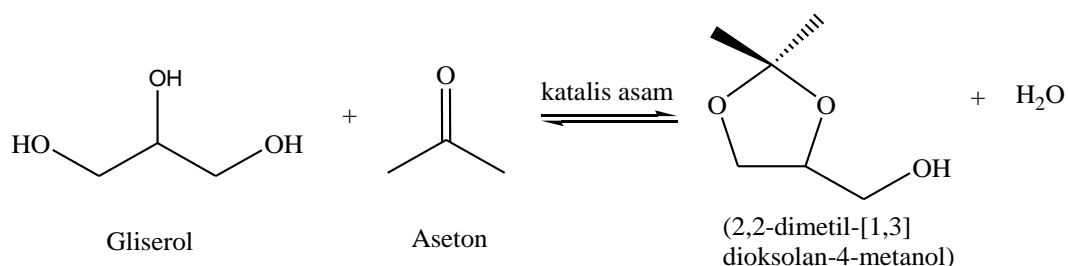
Solketal memiliki kegunaan lain yaitu sebagai pelarut pada industri polimer dan industri farmasi. Struktur solketal disajikan pada Gambar 2.6.



Gambar 2.6 Struktur solketal

Sifat fisika dari solketal antara lain memiliki berat molekul 132,16 g/mol, berbentuk cairan, tidak berwarna, memiliki titik didih 188°C, titik leleh -26,4°C, dan densitas 1,06 g/mL. Sifat kimia dari solketal antara lain mudah terbakar dalam fase cair maupun uap, bersifat reaktif apabila kontak dengan senyawa oksidator, dan larut dalam bensin maupun cairan petrol lainnya.

Dalam memperoleh produk soketal terdapat beberapa tipe reaksi yang sering digunakan peneliti salah satunya yaitu ketalisasi. Reaksi ketalisasi diperoleh dengan mereaksikan antara gliserol dengan senyawa karbonil. Senyawa karbonil yang dapat digunakan adalah keton dan aldehyd. Sebagian besar studi memilih senyawa keton sebagai sumber senyawa karbonil, dimana keton hanya akan menghasilkan *5-membered cycle acetal* (solketal) (Silva *et al.*, 2009). Pada reaksi gliserol dengan aldehyd akan menghasilkan 2 senyawa asetal siklik, yaitu *5-membered cyclic acetal* (solketal) dan *6-membered cyclic acetal*. Gliserol menghasilkan senyawa oksigen bercabang tetapi ketika reaksi dilakukan dengan aseton ada selektivitas yang lebih besar ($\approx 98.0\%$) untuk molekul solketal (2,2-dimethyl- [1,3] dioxolan-4-yl) metanol, dengan sebuah cincin yang beranggota lima (Royon *et al.*, 2011). Reaksi ketalisasi antara gliserol dan aseton disajikan Gambar 2.7.



Gambar 2.7 Reaksi ketalisasi antara gliserol dan aseton

Reaksi pada ketalisasi juga menghasilkan 2,2-dimetil [1,3] dioksan-5-ol, namun untuk reaksi ini kurang selektif ($\approx 2,0\%$) dengan cincin beranggota enam (Royon *et al.*, 2011). Solketal adalah molekul dimana hidroksilnya dilindungi yang menunjukkan bahwa senyawa tersebut adalah jenis gliserol yang dipertahankan. Interaksi antara 1,3 atom karbon yang terjadi di antara rantai karbon yang dilengkapi oleh aseton dan juga oleh β -karbon hidrogen, hal tersebut dapat menjadi faktor utama dalam menjelaskan selektivitas rendah terhadap pembentukan 2,2-dimetil- [1,3] dioxan 5-ol. Dengan demikian, interaksi hidrogen β -karbon lebih kuat daripada dengan 1,1-dimetil sikloheksana karena panjang ikatan karbon-oksigen yang lebih pendek yaitu 1,43 Å.

Hasil penelitian terkait sintesis solketal dengan menggunakan katalis superasam padat terdapat pada Tabel 2.3.

Tabel 2.3 Hasil konversi gliserol dan selektivitas solketal dengan berbagai katalis superasam padat

Jenis katalis	Konversi gliserol	Selektivitas solketal
Zirkonia Sulfat (Reddy <i>et al.</i> , 2011)	98 %	97%
H-Beta zeolit (Manjunathan <i>et al.</i> , 2015)	27,3%	89%
<i>Hierarchical zeolite</i> H-ZSM 5 (Kowalska-Kus <i>et al.</i> , 2017)	74,2%	98,2%
1M PDSA (<i>phenoldisulfonic acid</i>)-BEA zeolite (Venkatesha <i>et al.</i> , 2016)	83%	100%

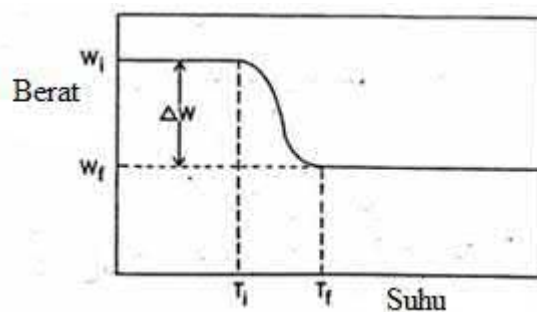
2.7 Karakterisasi Katalis *Hierarchical Zeolite* dan Solketal

Karakterisasi untuk zeolit sebelum dan setelah perlakuan alkali dilakukan untuk mengetahui perubahan berat sampel setelah dilakukan pemanasan dan mengukur perubahan entalpi yang timbul dalam sampel menggunakan TGA/DSC (*Thermogravimetric Analysis/Differential Scanning Calorimetry*), untuk menentukan luas permukaan, distribusi ukuran pori dan volume pori dalam zeolit menggunakan SAA (*Surface Area Analyzer*). Selanjutnya, untuk menentukan struktur kristal dan kristalinitas zeolit menggunakan XRD (*X-ray diffraction*), dan untuk mengetahui morfologi senyawa padatan dan komposisi unsur yang terdapat dalam suatu unsur senyawa menggunakan SEM-EDX (*Scanning Electron*

Microscopes Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy). Kemudian, untuk analisis solketal digunakan *Gas Chromatography-Mass Spectrofotometry* (GC-MS).

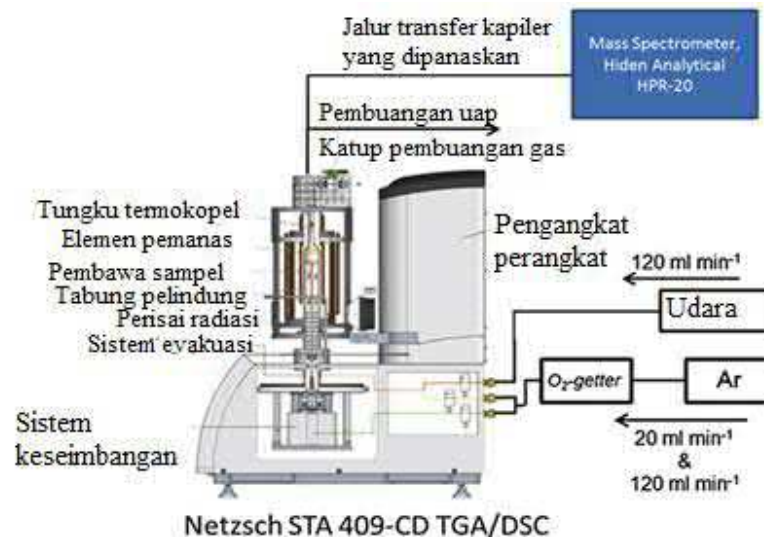
2.7.1 TGA/DSC (*Thermogravimetric Analysis/Differential Scanning Calorimetry*)

TGA (*Thermogravimetric Analysis*) merupakan suatu teknik untuk mengukur perubahan berat suatu sampel sebagai fungsi dari suhu ataupun waktu. Hasil analisis dari TGA berupa suatu rekaman diagram kontinu dimana reaksi dekomposisi (Sembiring, 2014). Skema reaksi dekomposisi disajikan pada Gambar 2.8. Sampel yang dipanaskan dengan laju konstan berkisar antar 1-20°C/menit. Pada kondisi pemanasan dinamis, dekomposisi biasanya berlangsung pada range suhu tertentu T_i - T_f dan daerah konstan kedua teramati pada suhu di atas T_f yang berhubungan berat residu W_f . Berat W_i , W_f , dan ΔW digunakan untuk perhitungan perubahan komposisinya. Harga T_i dan T_f merupakan harga yang bergantung pada beragam variabel seperti laju pemanasan, sifat dari padatan (ukurannya) dan atmosfer di atas sampel.



Gambar 2.8 Skema termogram reaksi dekomposisi satu tahap (Sergey, 2012)

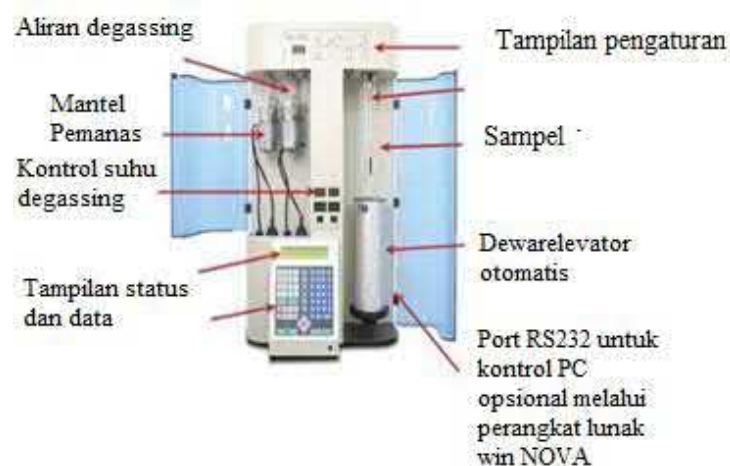
DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) merupakan suatu pengukuran untuk mengetahui perubahan dari perbedaan laju aliran panas ke sampel dan referensi yang mengalami pengendalian suhu. Perubahan-perubahan terjadi adanya pelepasan panas (eksotermal) dan penyerapan panas (endotermal). DSC juga merupakan teknik untuk mengetahui suhu transisi fasa berupa titik leleh, onset re-kristalisasi, suhu penguapan (Klancnik *et al.*, 2010). Skema instrument TGA disajikan pada Gambar 2.9.



Gambar 2.9 Skema alat TGA/DSC Netzsch STA 409-CD (Sergey, 2012)

2.7.2 SAA (*Surface Area Analyzer*)

Surface Area Analyzer merupakan salah satu alat dalam karakterisasi material katalis. Alat ini berfungsi untuk menentukan luas permukaan material, distribusi pori dari material dan isotherm adsorpsi suatu gas pada suatu material. Prinsip kerjanya menggunakan mekanisme adsorpsi gas, umumnya nitrogen, argon dan helium, pada permukaan suatu bahan padat yang akan dikarakterisasi pada temperatur konstan seringkali pada suhu didih dari gas tersebut. Alat tersebut pada dasarnya hanya mengukur jumlah gas yang dapat diserap oleh suatu permukaan padatan pada tekanan dan temperatur tertentu (Busca, 2014). Instrumen *Surface Area Analyzeyer* (SAA) disajikan pada Gambar 2.10.



Gambar 2.10 *Surface Area Analyzer* (SAA) (Lowell *et al.*, 2006)

Penentuan luas permukaan menggunakan metode BET (Brunaur, Emmett and Teller). Metode BET ini pertama kali ditemukan oleh Brunaur, Emmett dan Teller pada tahun 1938. Metode ini digunakan untuk permukaan yang datar (tidak ada lekukan) dan tidak ada batas dalam setiap layer yang dapat digunakan dalam menjelaskan luas permukaan. Metode ini digunakan berdasarkan asumsi bahwa pada setiap permukaan mempunyai tingkat energi yang homogen (energi adsorpsi tidak mengalami perubahan dengan adanya adsorpsi di layer yang sama) dan tidak ada interaksi selama molekul teradsorpsi.

Penentuan luas permukaan diperoleh dari data *isoterm physisorption* menggunakan persamaan BET berikut ini:

$$\frac{p}{n^a(p^o-p)} = \frac{1}{n_m^a C} + \frac{(C-1)}{n_m^a C} \cdot \frac{p}{p^o} \quad (3)$$

Dalam hal ini, n^a adalah jumlah adsorbat pada tekanan relatif P/P^o , dan n_m^a adalah kapasitas *monolayer* dan C adalah konstanta tergantung bentuk *isoterm*. Dikarenakan kapasitas *monolayer* n_m^a dapat ditentukan maka luas permukaan S dapat dihitung dengan persamaan berikut ini:

$$S = n_m^a \cdot L \cdot a_m \quad (4)$$

Dalam hal ini, L (bilangan avogadro) = $6,02 \times 10^{23}$ partikel/mol dan a_m adalah luas rata-rata yang dilewati molekul adsorbat pada *monolayer*, untuk $N_2=0,162 \text{ nm}^2$ pada 77K.

Proses adsorpsi – desorpsi dipengaruhi oleh 5 faktor yaitu (Jankwoska *et al.*, 1991) :

1. Karakteristik fisik dan kimiawi adsorben (luas permukaan dan ukuran pori)
2. Karakteristik fisik dan kimiawi adsorbat (ukuran molekul dan polaritas molekul)
3. Konsentrasi adsorbat dalam larutan
4. Karakteristik larutan (ph dan temperatur)
5. Lama adsorpsi dan desorpsi

Penentuan distribusi ukuran pori (PSD) menggunakan metode Barret-Joyner-Halenda (BJH). Grafik dalam metode BJH menyatakan $\Delta V_p/\Delta D_p$ versus D_p , dimana V_p adalah akumulasi volume pori dan D_p merupakan luas pori diukur

dalam [cc-STP/g.Å) dan cc-STP menunjukkan jumlah adsorbat dalam centimeter kubik pada STP berlangsung pada temperatur standar (273,15 K) dan tekanan standar (760 Torr atau 1.01325×10^5 Pa). Volume pori (W) adalah jumlah volume mikropori dan mesopori adsorben dalam [cm^3/g] (Roque-Malherbe, 2007).

Tekanan relatif awal proses desorpsi dalam metode Barret-Joyner-Halenda (BJH) berlangsung pada range $0,9 < P/P_0 < 0,95$ dan semua pori telah diisi fluida adsorbat. Pada tahap pertama ($j=1$) dalam proses desorpsi hanya melibatkan pemindahan kondensasi kapiler. Tahap berikutnya melibatkan pemindahan kondensat dari inti pori dan penipisan multilayer dalam pori yang lebih besar misalnya pori telah siap dikosongkan dari kondensat.

Distribusi ukuran pori Barret-Joyner-Halenda (BJH-PSD) dapat dihitung menggunakan persamaan berikut ini.

$$V_{pn} = \left(\frac{r_{pn}}{r_{Kn} + \frac{\Delta t_n}{2}} \right)^2 (\Delta V(n) - \Delta t_n \sum_{j=1}^{n-1} A c_j) \quad (5)$$

Keterangan:

- V_{pn} : volume pori pada berbagai tekanan relatif
- r_p : jari-jari pori
- r_K : jari-jari inti
- ΔV : perubahan volume pada berbagai tekanan relatif
- Δt : ketebalan lapisan yang diserap
- Ac : area terbuka pori yang kosong (Roque-Malherbe, 2007).

2.7.3 XRD (*X-ray diffraction*)

Spektroskopi difraksi sinar-X (*X-ray diffraction*/XRD) merupakan teknik analisis non-destruktif untuk mengidentifikasi dan menentukan secara kuantitatif tentang bentuk-bentuk berbagai kristal, yang disebut fase. Menurut Mukti (2012) bahwa XRD merupakan salah satu alat yang memanfaatkan prinsip dari persamaan Hukum Bragg dengan menggunakan metoda karakterisasi material yang paling tua dan paling sering digunakan hingga sekarang. Agar berkas sinar yang dihamburkan atom-atom kristal secara konstruktif maka beda lintasan antara kedua berkas harus sama dengan kelipatan bilangan bulat dari panjang gelombangnya, yaitu λ , 2λ , 3λ dan seterusnya. Selisih jarak antara dua berkas

sinar adalah $2d \sin \theta$, maka persamaan matematis untuk terjadinya interferensi konstruktif adalah sebagai berikut:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (6)$$

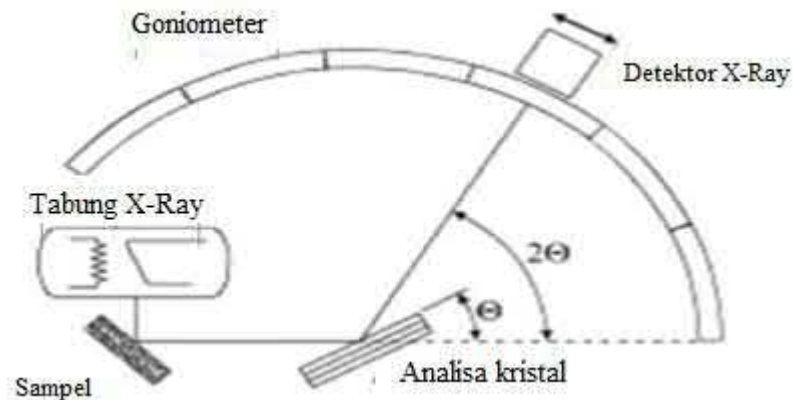
dengan d = jarak antar bidang, θ = sudut difraksi, λ = panjang gelombang sinar-X, dan n adalah bilangan bulat yang disebut sebagai orde pembiasan. Rumus di atas dikenal dengan Hukum Bragg.

Teknik ini digunakan untuk menentukan berbagai parameter fisika dari material seperti struktur kristal, strain, komposisi fase, struktur unit sel, cacat kristal dan ukuran kristal, bahkan susunan atom-atom di dalam material amorf seperti polimer. XRD sering menggunakan sampel dalam bentuk bubuk terutama mengkarakterisasi struktur kristalografi, ukuran kristal (ukuran butir) dan orientasi kristal. Dari data karakterisasi XRD, ukuran kristal dapat diperkirakan dengan menggunakan formula Scherrer.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (7)$$

Dalam hal ini, λ = panjang gelombang sinar-X (\AA), dan θ = sudut difraksi (derajat), K = konstanta yang besarnya tergantung pada faktor bentuk kristal (0.9-1), dan definisi besaran β yang digunakan apakah sebagai *Full Width at Half Maximum* (FWHM) atau *integral Breadth* dari puncak (rad) (Sumadiyas *et al.*, 2018). Keuntungan utama penggunaan sinar-X dalam karakterisasi material adalah kemampuan penetrasinya, sebab sinar-X memiliki energi yang sangat tinggi akibat panjang gelombangnya pendek.

Prinsip dasar dari XRD adalah hamburan elektron yang mengenai permukaan kristal. Bila sinar dilewatkan ke permukaan kristal, sebagian sinar tersebut akan dihamburkan dan sebagian lagi akan diteruskan ke lapisan berikutnya. Sinar yang dihamburkan akan berinterferensi secara konstruktif (menguatkan) dan destruktif (melemahkan). Hamburan sinar yang berinterferensi konstruktif inilah yang digunakan untuk analisis (Hura, 2007). Mekanisme X-Ray Diffraction disajikan pada Gambar 2.11.



Gambar 2.11 Mekanisme X-Ray Diffraction (Bunaciu *et al.*, 2015)

2.7.4 SEM-EDX (*Scanning Electron Microscopes Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*)

Scanning Electron Microscopy (SEM) merupakan alat yang dapat membentuk bayangan permukaan. Pada dasarnya, SEM menggunakan sinyal yang dihasilkan elektron dan dipantulkan atau berkas sinar elektron sekunder. SEM digunakan untuk mengetahui morfologi senyawa padatan dan komposisi unsur yang terdapat dalam suatu unsur senyawa. *Scanning Electron microscope*(SEM) adalah suatu tipe mikroskop elektron yang menggambarkan permukaan sampel melalui proses scan dengan menggunakan pancaran energi yang tinggi dari electron dalam suatu pola scan raster. Elektron berinteraksi dengan atom-atom yang membuat sampel menghasilkan sinyal yang memberikan informasi mengenai permukaan topografi sampel, komposisi dan sifat-sifat lainnya seperti konduktivitas listrik. SEM dapat mengamati struktur maupun bentuk permukaan yang berskala lebih halus dilengkapi dengan EDX dan dapat mendeteksi unsur-unsur dalam material.

SEM EDX merupakan dua perangkat analisis yang digabungkan menjadi satu panel analitis dan lebih efisien. Analisis SEM EDX dilakukan untuk memperoleh gambaran permukaan atau fitur material dengan resolusi yang sangat tinggi hingga memperoleh suatu tampilan dari permukaan sampel yang kemudian dikomputasikan dengan *software* untuk menganalisis komponen materialnya baik dari kuantitatif maupun dari kualitatifnya.

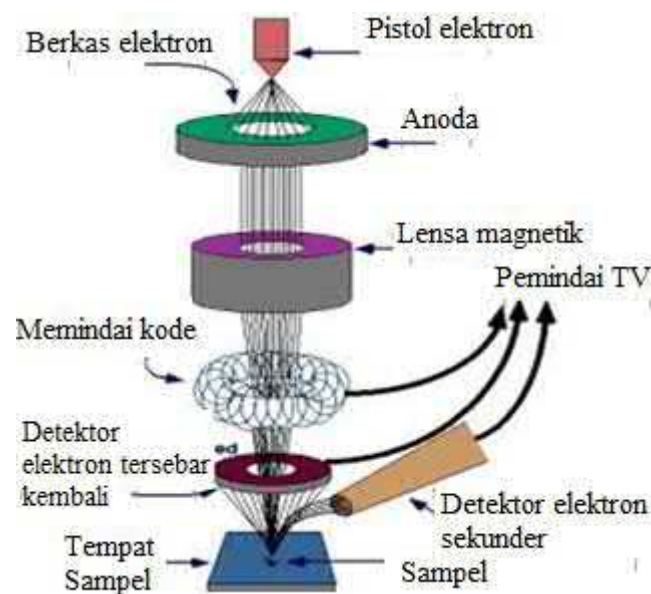
SEM memiliki perbesaran 10 – 3000000x, kedalaman bidang 4 – 0.4 mm dan resolusi sebesar 1 – 10 nm. Kombinasi dari perbesaran yang tinggi, kedalaman bidang yang besar, resolusi yang baik, kemampuan untuk mengetahui komposisi dan informasi kristalografi membuat SEM banyak digunakan untuk keperluan penelitian dan industri. Fungsi utama dari SEM antara lain dapat digunakan untuk mengetahui informasi-informasi mengenai:

- a. Topografi, yaitu ciri-ciri permukaan dan teksturnya (kekerasan, sifat memantulkan cahaya, dan sebagainya).
- b. Morfologi, yaitu bentuk dan ukuran dari partikel penyusun objek (kekuatan, cacat pada *Integrated Circuit* (IC) dan chip, dan sebagainya).
- c. Komposisi, yaitu data kuantitatif unsur dan senyawa yang terkandung di dalam objek (titik lebur, kereaktifan, kekerasan, dan sebagainya).
- d. Informasi kristalografi, yaitu informasi mengenai bagaimana susunan dari butir-butir di dalam objek yang diamati (konduktivitas, sifat elektrik, kekuatan, dan sebagainya).

Prinsip kerja SEM yaitu bermula dari *electron beam* yang dihasilkan oleh sebuah filamen pada *electron gun*. Pada umumnya *electron gun* yang digunakan adalah tungsten hairpin gun dengan filamen berupa lilitan tungsten yang berfungsi sebagai katoda. Tegangan diberikan kepada lilitan yang mengakibatkan terjadinya pemanasan. Anoda kemudian akan membentuk gaya yang dapat menarik elektron melaju menuju ke anoda. Kemudian *electron beam* difokuskan ke suatu titik pada permukaan sampel dengan menggunakan dua buah *condenser lens*. *Condenser lens* kedua (atau biasa disebut dengan lensa objektif) memfokuskan *beam* dengan diameter yang sangat kecil, yaitu sekitar 10-20 nm. Hamburan elektron, baik *Secondary Electron* (SE) atau *Back Scattered Electron* (BSE) dari permukaan sampel akan dideteksi oleh detektor dan dimunculkan dalam bentuk gambar pada layar CRT.

Prinsip kerja SEM yaitu sebuah elektron diemisikan dari katoda tungsten dan diarahkan ke suatu anoda. Tungsten digunakan karena mempunyai titik lebur yang paling tinggi dan tekanan uap paling rendah dari semua jenis logam, sehingga dapat dipanaskan untuk keperluan pemancaran elektron. Berkas elektron

yang memiliki beberapa ratus eV dipusatkan oleh satu atau dua lensa kondenser ke dalam suatu berkas cahaya dengan spot 1 nm sampai 5 nm. Berkas cahaya dipancarkan melalui sepasang *coil scan* pada lensa obyektif yang dapat membelokkan berkas cahaya secara horizontal dan vertikal sehingga membentuk daerah permukaan sampel persegi empat. Skema instrumen pada SEM disajikan pada Gambar 2.12.

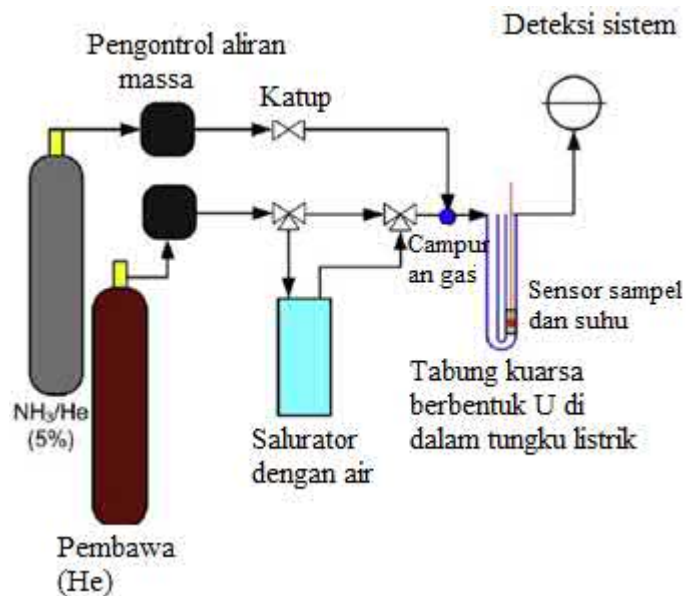


Gambar 2.12 Skema Instrumen SEM (Ethzurich, 2015).

2.7.5 TPD-NH₃ (*Temperature Programmed Desorption*)

TPD (*Temperature Programmed Desorption*) atau TDS (*Thermal Desorption Spectroscopy*) adalah suatu metode pengukuran desorpsi suatu molekul dari permukaan ketika temperatur atau suhu pada permukaan tersebut meningkat. TPD berguna untuk mengetahui jumlah dan kekuatan asam atau basa dari sisi aktif terdapat dalam katalis padat. Banyak penelitian yang menggunakan TPD karena tidak menggunakan metode spektroskopi. Ketika molekul datang dan berinteraksi dengan permukaan, terjadi peristiwa adsorpsi, memperkecil energi mereka dengan membentuk ikatan kimia dengan permukaan. Energi ikatan bervariasi dengan kombinasi adsorbat dan permukaan. Dalam analisis menggunakan TPD desorpsi molekul dilakukan menggunakan spektroskopi massa dan interaksi dipermukaan dianalisis menggunakan spektroskopi inframerah

(Alsawalha, 2004). Teknik NH_3 -TPD digunakan sebagai penentuan nilai kekuatan situs asam zeolit, perbandingan langsung kurva adsorpsi secara eksperimental dan kurva simulasi dapat digunakan untuk memahami sifat, distribusi, dan kekuatan situs asam dalam zeolit (Liu *et al.*, 2009). Skema alat TPD- NH_3 disajikan pada Gambar 2.13.



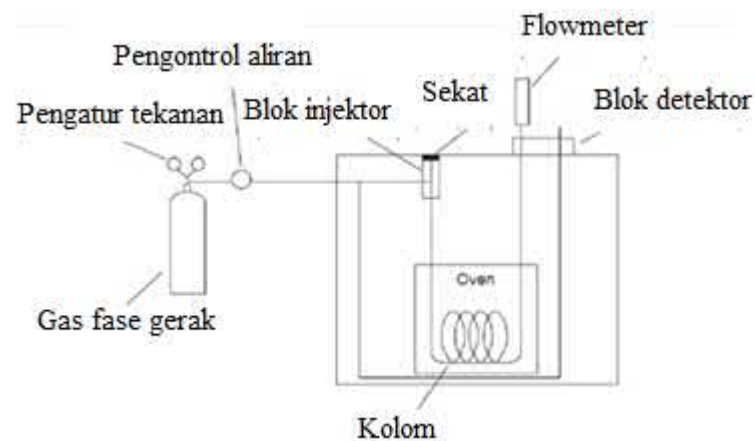
Gambar 2.13 Skema alat TPD- NH_3 (Bunaciu *et al.*, 2015)

2.7.6 GC-MS (*Gas Chromatography-Mass Spectrometry*)

Kromatografi gas-spektroskopi atau *Gas Chromatography-Mass Spectrometry* (GC-MS) merupakan gabungan dari kromatografi gas yang menghasilkan pemisahan dari komponen-komponen dalam campuran dan spektroskopi massa yang merupakan alat untuk mengetahui berat senyawa dari setiap puncak kromatogram (Sastrohamidjojo, 1985).

Prinsip kerja alat kromatografi gas yaitu sampel diinjeksikan ke dalam injektor, sampel dibawa oleh gas pembawa masuk ke dalam kolom yang berisi padatan sebagai fase diam. Fase diam memiliki sifat dapat berinteraksi dengan komponen-komponen dalam sampel, sehingga dapat menghambat laju alir masing-masing komponen. Besarnya hambatan untuk masing-masing komponen berbeda, sehingga keluarnya sampel di ujung kolom tidak bersamaan. Komponen yang keluar dari kolom dilewatkan ke detektor, signal dari detektor dikirim melalui amplifier ke rekorder dan dicatat sebagai kromatogram (Sunardi, 2004).

Prinsip kerja GC-MS adalah menguapkan senyawa organik dan mengionkannya. Molekul-molekul organik ditembak dengan berkas elektron dan diubah menjadi ion-ion bermuatan positif (ion molekul) yang dapat dipecah menjadi ion-ion yang lebih kecil. Molekul organik mengalami proses pelepasan satu elektron menghasilkan ion radikal yang mengandung satu elektron tidak berpasangan. Ion-ion radikal ini akan dipisahkan dalam medan magnet dan akan menimbulkan arus ion pada kolektor. Spektrogram merupakan gambar antara limpahan relatif lawan perbandingan massa/muatan (m/z) (Sastrohamidjojo, 1988). Diagram alat kromatografi gas disajikan pada Gambar 2.14.



Gambar 2.14 Diagram alat kromatografi gas (Harvey, 2000)

Kromatografi gas memiliki delapan komponen penting yaitu gas pembawa, oven, pengatur tekanan gas, pengontrol aliran pembawa, injector, kolom, detektor, dan pencatat. Nitrogen, helium, argon, hydrogen, dan karbon dioksida adalah yang paling sering digunakan sebagai gas pembawa dari GC karena gas-gas tersebut tidak reaktif/inert (Ratnaningsih, 2000)

BAB V PENUTUP

5.1 Kesimpulan

Kesimpulan dari penelitian ini sebagai berikut:

1. Karakteristik zeolit alam menggunakan metode desilikasi dengan variasi konsentrasi NaOH tidak merubah struktur kristalinitas pada zeolit. Konsentrasi yang terlalu tinggi dapat menurunkan rasio Si/Al dan dapat meningkatkan luas permukaan, volume mesopori, dan keasaman total pada zeolit.
2. Variasi perbandingan mol reaktan, waktu reaksi, dan konsentrasi katalis sangat berpengaruh dalam sintesis solketal. Semakin besar perbandingan mol gliserol dan aseton, maka konversi gliserol yang diperoleh akan semakin besar. Waktu reaksi yang digunakan semakin lama maka solketal yang dihasilkan akan menurun dengan cepat. Sedangkan, konsentrasi katalis yang digunakan semakin besar maka semakin besar pula jumlah total luas situs asam aktif keseluruhan dan akan semakin cepat reaktan yang terkonversi menjadi suatu produk.

5.2 Saran

Sebaiknya dilakukan pencucian zeolit terlebih dahulu sebelum diberi perlakuan alkali untuk menghilangkan zat pengotor pada zeolit agar menghasilkan luas permukaan yang besar. Selain itu, dalam perhitungan konversi gliserol dan selektivitas dilakukan menggunakan kurva kalibrasi standart agar menghasilkan nilai yang lebih bagus. Kemudian, pada saat pengambilan sampel dengan variasi waktu sebaiknya dilakukan dalam satu kali reaksi.

DAFTAR PUSTAKA

- Aguado, J., D. P, Serrano., J. M, Escola., and A. Peral. 2009. Catalytic Cracking of Polyethylene Over Zeolite Mordenit with Enchanced Textural Properties. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 85 (1-2): 352-358.
- Akgul, M and Abdulkerim, Karabakan. 2011. Promoted Dye Adsorption Perfomance Over Desilicated Natural Zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*. 145 (1-3):157-164.
- Barrer, R. M. 1982. *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*. New York : Academic Press.
- Breck, D. W. 1974. *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*. London: John Wiley and Sons.
- Bunaciu, A. A., Elena gabriela, Udristioiu., and Hassan, Y. Aboul-Enein. 2015. X-Ray Diffraction : Instrumentation and Applications Critical Reviews in Analytical Chemistry X-Ray Diffraction : Instrumentation and Applications. *Critical Reviews in Analyttical Chemistry* 45(4):289-299.
- Chal, R., Corine, Gerardin., Metin, Bulut., and Sander, van Donks. 2011. Overview and industrial assessment of synthesis strategies towards zeolites with mesopores. *Chem Cat Chem*. 3(1): 67-81.
- Cheetam, D. A. 1992. *Solid State Compound*. Oxford: University Press.
- Davis, M. E. 2015. *Mesoporous Zeolites: Preparation, Characterization and Applications*. (J. G. Martinez & K. Li, Eds.). London: Wiley-VCH.
- Drelienkiewicz, A., Z. Kalemba-Jaje., E. Lalik., and R. Kosydar. 2014. Organo Sulfonic Acids Doped Polyaniline-Based Solid Acid Catalysts for The Formation of Bio-esters in Transesterification and Esterification Reactions. *Fuel* 116: 760-771.
- Endalew, A. K., Kiros, Y., and Zanzi, R. 2011. Inorganic Heterogenous Catalyst for Biodiesel Production From Vegetable Oils. *Biomass And Bioenergy* 35(9): 3787-3809.
- Escola, J.M., Serrano, D.P., Sanz, R., Garcia, R.A., Peral, A., Moreno, I., and Linares, M. 2018. Synthesis of hierarchical Beta zeolite with uniform mesopores: Effect on Its Catalytic Activity for Veratrole Acylation. *Catalysis Today* 304: 89–96.
- Ethzurich. 2015. Scanning Electron Microscopy (SEM). www.microscopy.ethz.ch/sem.htm (diakses Rabu, 16 September 2018).

- Feliczak-Guzik, A. 2018. Hierarchical Zeolites: Synthesis and Catalytic Properties. *Microporous and Mesoporous Materials* 259: 33–45.
- Garcia-Basabe, Y., Inocente, R., Louis-Charles, de Menorval., Philip, L., Guillaume, M., Dewi, W. L., Russell, B., Miguel, A., and A. Rabdel Ruiz-Salvador. 2010. Step Wise Dealumination Of Natural Clinoptilolite: Structural And Physicochemical Characterization, Microporous And Mesoporous Materials. *Elsevier*. 135(3): 187-196.
- Groen, Johan C., Jacob A. Moulijn, and Javier Pérez-Ramírez. 2005. Decoupling Mesoporosity Formation and Acidity Modification in ZSM-5 Zeolites by Sequential Desilication-Dealumination. *Microporous and Mesoporous Materials* 87(2): 153–61.
- Handhoyo, R., Herry, P., Siti, S., Iis, Nurlela., Nita, Yusianita., R, Amelia., dan Ratna, Komala. 2005. Peningkatan Rasio Si/Al Zeolit Alam Mordenit sebagai Bahan Dasar Zeolit Katalis. *Jurnal Zeolit Indonesia* 4(1): 19-24.
- Harvey, David. 2000. *Modern Analytical Chemistry*. The McGraw Hill Companies:USA.
- Hura, Calvin. 2007. Sintesis Biodiesel (Metil Ester) Melalui Reaksi Transesterifikasi Gliserida Minyak Jarak Menggunakan Katalis Heterogen Gamma Al₂O₃ Dengan Impregnasi KOH dan K₂CO₃. *Skripsi*. Depok: Universitas Indonesia.
- Indrihapsari., Hary, Sulisty., dan Budhijanto. 2017. B161 - Konversi Gliserol Menjadi Bioaditif Menggunakan Katalis Ion Exchanger. *Symposium Nasional RAPI XVI*: 16–22.
- Istadi. 2011. *Teknologi Katalis untuk Konversi Energi*. Yogyakarta: Graha Ilmu.
- Jaichandar, S and K. Annamalai. 2011. The Status of Biodiesel as An Alternative Fuel For Diesel Engine An Overview. *Journal of Sustainable Energy and Environment*. 2: 71-75.
- Jankowska, H., Swiatkowski, A., and Choma, J. 1991. *Activated Carbon*. England: Ellis Howood Limited.
- Jin, H., Mohd, B.A., Eun-Young, J., and Sang-Eon, P. 2012. Effect of mesoporosity on selective benzylation of aromatics with benzyl alcohol over mesoporous ZSM-5. *Journal of Catalysis*. 291: 55-62.
- Jianhua, Y., Suxia, Y., Huiye, H., Naibo, C., Jinming, L., Dehong, Y., and Jinqu, W. 2011. Synthesis of Hierarchical HZSM-5 Microspheres without Second Template and Their Application in Methane Dehydroaromatization. *Chinese Journal of Catalysis*. 32 (2): 362-367.

- Klancnik, G., Medved, J., and Mrvar, P. 2010. Differential Thermal Analysis and Differential Scanning Calorimetry as A Method of Material Investigation. *RMZ-Materials and Geoenvironment*. 57: 127-142.
- Kowalska-Kus, J., Agnieszka, Held., and Krystyna, Nowinska. 2017. Solketal Formation from Glycerol and Acetone over Hierarchical Zeolites of Different Structure as Catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 426: 205–212.
- Kirk, R. E. and Othmer, D.F. 1983. *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd Edition. A Wiley Inter Science Publisher Inc: New York.
- Lestari, Dewi Yuanita. 2010. Kajian Modifikasi dan Karakterisasi Zeolit Alam Dari Berbagai Negara. *Prosiding Seminar Nasional Kimia dan Pendidikan Kimia*. Yogyakarta: Universitas Negeri Yogyakarta.
- Lowell, S., Joan, E. S., Martin A. T., and Mathias, T. 2006. *Surface Area Analysis from the Langmuir and BET Theories*. London: Chapman and Hall Ltd.
- Mallesham, B., Putla, Sudarsanam., and Benjaram, M. R. 2014. Eco-Friendly Synthesis of Bioadditive Fuels from Renewable Glycerol Using Nanocrystalline SnO₂-Based Solid Acid. *Journal of Catalysis Science and Technology*. 4(3): 803–813.
- Manjunathan, Pandian., Sanjeev, P., Maradur, A.B.H., and Ganapati, V.S. 2015. Room Temperature Synthesis of Solketal from Acetalization of Glycerol with Aceton: Effect of Crystallite Size and The Role of Acidity of Beta Zeolite. *Journal of Molecular Catalysis A:Chemical*. 396: 47-54.
- Marakatti , V. S., Ganapati, V. S., and A. B. Halgeri. 2013. Sulfated Zirconia; an Efficient and Reusable Acid Catalyst for The Selective Synthesis of 4-phenyl-1,3-dioxane by Prins Cyclization of Styrene. *Applied Catalysis A:General*. 451:71-78
- Menezes, F. D . L., Matheus, D. O. G., and Marcio, J. da Silva. 2013. Highly Selective SnCl₂ – Catalyzed Solketal Synthesis at Room Temperature. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry Research* 52(47):16-13.
- Mockovclakova, A., Marck, M., Zuzana, O., Pavol, H., and Erika, K. 2008. Structural Characteristics of Modified Natural Zeolite. *J. Porous material* 15 (5): 559-564.
- Mota, Claudia J. A., Carolina, X. A. da Silva., Nilton, R. Jr., Jair, Costa., and Flavia, da Silva. 2010 Glycerin Derivatives as Fuel Additives: The Addition of Glycerol/Aceton Ketal (Solketal) in Gasolines. *Energy and Fuels* 24(4): 2733-2736.

- Nuryoto., Hary, S., Wahyu, B.S., dan Indra, P. 2016. Modifikasi Zeolit Alam Mordenit Sebagai Katalisator Ketalisasi dan Esterifikasi. *Reaktor*. 16 (2). 72-80.
- Pamungkas, Sukma. 2011. Pemanfaatan Zeolit Alam Bayah Pada Proses Penjernihan Asap Kebakaran Dan Pengurangan Tingkat Racun Asap. *Skripsi*. Universitas Indonesia: Depok.
- Puspitasari, R. D., Siti, M. U., dan Edi, P. U. 2014. Studi Temperatur Reaksi Kondensasi Terhadap Sintesis Senyawa Turunan Furfural dengan Aseton. *Kimia Student Journal*. 1(1): 15-21.
- Ratnaningsih, D. 2000. *Pengetahuan Umum Tentang Kromatografi Gas Spektrometri Massa (GCMS)*. Jakarta: Puser Pedal-Bapedal.
- Reddy, P.S., Putla, S., Baithy, M., Gangadhara, Raju., and Benjaram, M. Reddy. 2011. Acetalisation of Glycerol with Acetone Over Zirconia and Promoted Zirconia Catalysts Under Mild Reaction Conditions. *J. Ind. Eng. Chem.* 17(3): 377-381.
- Roque-Malherbe, R. M. A. 2007. *Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials*. New York: CRC Press.
- Rossa, V., Yolanda da, S. P. P., Gisel, C. D., Helen, T., Donato, A. G. A., and Sibebe, B. C. P. 2017. Reaction Kinetic Study of Solketal production from Glycerol Ketalization with Acetone. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 56 (2): 479-488.
- Rossa, V., Treichel, H., Alexandre, D., and Aranda, G. 2017. Transformation of Glycerol Into Solketal by Beta and Ferrierite Acid Zeolites. *PERSPECTIVA, Erechim*. 41 (155): 101-112.
- Royon, D., S, Locatelli., and E.E. Gonzo. 2011. Ketalization of glycerol to solketal in supercritical acetone. *J. Supercrit. Fluids*. 58(1): 88-92.
- Sembiring, S. 2014. *Preparasi dan Karakterisasi Bahan. Buku Ajar Jurusan Fisika*. Bandar Lampung: Universitas Lampung.
- Sergey, V. 2012. *Thermogravimetric Analysis*. John Wiley and Sons, inc : New York.
- Scott, M. A., Kathleen, A. C., and Prabir, K. D. 2003. *Handbook of Zeolite Science and Technology*. New York: Marcel Dekker, Inc.
- Shriver, D. and Atkins, P. W. 1999. *Inorganic Chemistry*. Third Edition. New York: W.H. Freeman and Company. Pp 365-366.

- Silva., Paulo, G., Matthias, M., and Jonas, C. 2009. Glycerol: A Promising and Abundant Carbon Source for Industrial Microbiology. *Biotechnology Advances*. 27(1): 30-39.
- Sonar, S.K., Akash, S.S., Aswathy, A., Prashanti, S.N., S, Mayadevi., Praphulla, N.J., and Vijay, V.B. 2017. Solvent Free Acetalization of Glycerol with Formaldehyde over Hierarchical Zeolite of BEA Topology. *Environmental Progress & Sustainable Energy*. 00 (00): 1-11.
- Sulistyo, Hary., Indrihapsari., Budhijanto., Sediawan B, W., Rahayu, S. S., and Azis, M. M. 2019. Heterogeneous Catalytic Reaction of Glycerol with Acetone for Solketal Production. *MATEC Web of Conferences* 268: 07004.
- Sumadiyas, M., dan I B. S. Manuaba. 2018. Penentuan Ukuran kristal Menggunakan Formula Scherrer, Williamson-Hull Plot, dan Ukuran Partikel dengan SEM. *Buletin Fisika*. 19 (1): 28-35.
- Sunardi. 2004. *Diktat Kuliah Cara-Cara Pemisahan*. Depok: Universitas Indonesia.
- Wang, Yong., Toshiyuki, Yokoi., Seitaro, Namba., and Takashi Tatsumi. 2016. Effects of Dealumination and Desilication of Beta Zeolite on Catalytic Performance in N-Hexane Cracking. *Catalysts* 6(1): 1–19.
- Wibisono, Damar. 2011. Pengaruh Kandungan Air dan Laju Umpan Terhadap Perilaku Deaktivasi Katalis HZSM-5 dalam Reaksi Aseton Menjadi Hidrokarbon. *Skripsi*. Depok: Universitas Indonesia.
- Xiao, Weiyin., Fei, Wang., and Guomin, Xiao. 2015. Performance of Hierarchical HZSM-5 Zeolites Prepared By NaOH Treatments in The Aromatization of Glycerol. *RSC Advances* 5(78): 1-8.
- Xiong, W., Yu-hua, Z., Cheng-chao, L., Jing-ping, H., Liang, W., Yao, C., and Jin-lin, L. 2017. Performance of hierarchical ASM-S supported cobalt catalyst in the Fischer-Tropsch synthesis. *J Fuel Chem Technol*. 45 (8): 950-955.