



SKRIPSI

**SINTESIS ZEOLIT Y DARI KAOLIN BANGKA
BELITUNG SECARA LANGSUNG SEBAGAI KATALIS
PADA REAKSI ESTERIFIKASI ASAM ASETAT DAN
BENZIL ALKOHOL**

**YAUMIL DEBY KARISMA MAUL
NRP. 0121144000070**

**Dosen Pembimbing
Prof. Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc**

**DEPARTEMEN KIMIA
FAKULTAS ILMU ALAM
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2018**



SCRIPT

**DIRECT SYNTHESIS OF Y ZEOLITE FROM BANGKA
BELITUNG KAOLIN AND ITS PERFORMANCE ON
ESTERIFICATION OF ACETIC ACID WITH BENZYL
ALCOHOL**

**YAUMIL DEBY KARISMA MAUL
NRP. 0121144000070**

**Advisor Lecturer
Prof. Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc**

**DEPARTMENT OF CHEMISTRY
FACULTY OF SCIENCES
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2018**

**SINTESIS ZEOLIT Y DARI KAOLIN BANGKA
BELITUNG SECARA LANGSUNG SEBAGAI
KATALIS PADA REAKSI ESTERIFIKASI ASAM
ASETAT DAN BENZIL ALKOHOL**

SKRIPSI

Disusun sebagai syarat untuk menyelesaikan
Program S-1 di Departemen Kimia
Fakultas Ilmu Alam
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Surabaya

Disusun oleh:

YAUMIL DEBY KARISMA MAUL
NRP. 0121144000070

**DEPARTEMEN KIMIA
FAKULTAS ILMU ALAM
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2018**

LEMBAR PENGESAHAN

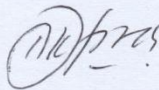
**SINTESIS ZEOLIT Y DARI KAOLIN BANGKA
BELITUNG SECARA LANGSUNG SEBAGAI
KATALIS PADA REAKSI ESTERIFIKASI ASAM
ASETAT DAN BENZIL ALKOHOL**

SKRIPSI

Oleh:

YAUMIL DEBY KARISMA MAUL
NRP. 0121144000070

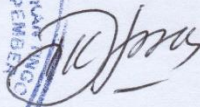
Surabaya, 28 Juli 2018
Menyetujui,
Dosen Pembimbing



Prof. Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc
NIP. 197160616 199703 1 002



Mengetahui,
Kepala Departemen Kimia, FIA-ITS



Prof. Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc
NIP. 197160616 199703 1 002

KATA PENGANTAR

Puji syukur penulis panjatkan kepada Allah SWT, karena berkat rahmat dan hidayah-Nya penulis dapat menyelesaikan tugas akhir yang berjudul “**Sintesis Zeolit Y dari Kaolin Bangka Belitung Secara Langsung sebagai Katalis pada Reaksi Esterifikasi Asam Asetat dan Benzil Alkohol**”. Tugas akhir ini dapat diselesaikan tidak lepas dari dukungan dan bantuan berbagai pihak. Oleh karena itu, penulis sangat berterimakasih kepada

1. Prof. Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc, selaku dosen pembimbing serta Kepala Departemen Kimia yang telah memberikan pengarahan dan bimbingan selama proses penyusunan naskah tugas akhir ini
2. Dr. Djoko Hartanto, M.Si, selaku Kepala Laboratorium Kimia Material dan Energi yang telah memberikan fasilitas selama pengerjaan tugas akhir
3. Drs, M. Nadjib M., MS, selaku dosen wali yang telah membantu dan membimbing dalam hal akademik
4. Mama, ayah, dan adik yang memberikan dukungan moral dan material
5. Semua pihak yang telah membantu menyelesaikan pengerjaan tugas akhir.

Penulis menyadari sepenuhnya bahwa penulisan naskah tugas akhir ini tidak lepas dari kekurangan, oleh karena itu penulis mengharapkan kritik dan saran yang membangun untuk dapat meningkatkan kualitas dan perbaikan lebih lanjut. Semoga naskah ini dapat memberikan manfaat bagi penulis dan pembaca.

Surabaya, 16 Juli 2017

Penulis

*Skripsi ini saya persembahkan untuk,
Mama, ayah, adik,
teman-teman Laboratorium Kimia Material dan Energi,
dan teman-teman GA14XY.*

**SINTESIS ZEOLIT Y DARI KAOLIN BANGKA
BELITUNG SECARA LANGSUNG SEBAGAI
KATALIS PADA REAKSI ESTERIFIKASI ASAM
ASETAT DAN BENZIL ALKOHOL**

Nama : Yaumil Deby Karisma Maul
NRP : 0121144000070
Departemen : Kimia FIA-ITS
Dosen Pembimbing : Prof. Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc

ABSTRAK

Kaolin adalah jenis tanah liat yang digolongkan sebagai limbah yang mengandung silika $\pm 50\%$. Secara umum, kaolin dapat digunakan sebagai sumber yang ekonomis untuk sintesis material mikropori seperti zeolit. Pada penelitian ini, kaolin Bangka Belitung digunakan sebagai sumber silika dan alumina untuk sintesis zeolit Y dalam bentuk Na (NaY) secara langsung. Zeolit disintesis melalui 2 tahap yaitu pembuatan *seed gel* dan *feedstock gel*, kemudian keduanya dicampurkan membentuk *overall gel* yang diperam selama 24 jam pada suhu ruang dan dikristalisasi selama 12 jam pada 105 °C. Zeolit NaY hasil sintesis dikarakterisasi dengan XRD, terbentuk fasa utama zeolit Y dengan sedikit kaolin yang belum bereaksi dan fasa zeolit P. Sebelum digunakan sebagai katalis, dilakukan pertukaran kation zeolit NaY menjadi HY. Zeolit HY digunakan sebagai katalis dalam reaksi esterifikasi asam asetat (AA) dan benzil alkohol (BA) dengan rasio molar 1:4 (AA:BA), *loading* katalis 2,5%wt dan menggunakan autoklaf sebagai reaktor. Konversi AA (%) dihitung melalui metode titrasi, hasil konversi berbanding lurus dengan penambahan waktu dan suhu reaksi, didapatkan konversi AA tertinggi sebesar 97,97% pada 225 °C selama 8 jam, sedangkan konversi BA (%) dihitung berdasarkan hasil GC, konversi BA juga berbanding lurus dengan penambahan suhu reaksi. Berdasarkan hasil GC, konversi BA (%) tertinggi menggunakan katalis HY mencapai 60,45% pada 225 °C.

Kata kunci : zeolit Y, kaolin Bangka Belitung, Esterifikasi, Asam Asetat, dan Benzil Alkohol

DIRECT SYNTHESIS OF Y ZEOLITE FROM BANGKA BELITUNG KAOLIN AND ITS PERFORMANCE ON ESTERIFICATION OF ACETIC ACID WITH BENZYL ALCOHOL

Name : Yaumil Deby Karisma Maul
NRP : 0121144000070
Department : Chemistry FIA-ITS
Advisor Lecturer : Prof. Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc

ABSTRACT

Kaolin, which is often considered as a waste contains approximately 50% silica. In general, kaolin can be used as a more economical source for synthesis microporous materials such as zeolites. In this work, Bangka Belitung kaolin was used as a silica source for the direct synthesis of zeolite Y in sodium form (NaY). The zeolite was obtained from a two-step synthetic route in which the *seed gel* and *feedstock gel* were mixed formed *overall gel* then it aged for 24 h at room temperature and crystallized for 12 h at 105 °C. NaY zeolite characterized using X-Ray Diffraction (XRD) contained major phase of NaY with small amount of kaolin and zeolite P were also observed. The cation exchange of NaY to HY was performed before the catalytic activity test. The HY zeolite performance on esterification of acetic acid (AA) with benzyl alcohol (BA) would be investigated with molar ratio of 1:4 (AA:BA), 2.5% loading catalyst using autoclave as a reactor. In this case, AA conversion (%) was obtained from titration method, the conversion would increase with increasing in reaction time and temperature, the highest AA conversion is 97,97% for 8h at 225 °C reaction condition, while BA conversion (%) was obtained from GC, the conversion would increase with increasing in temperature reaction. Based on GC result, the highest BA conversion over zeolite HY was 60,45% at 225 C reaction condition.

Key words: HY zeolite, Bangka Belitung Kaolin, Esterification, Acetic Acid, and Benzyl Alcohol

DAFTAR ISI

LEMBAR PENGESAHAN	iii
KATA PENGANTAR	iv
ABSTRAK	vii
ABSTRACT	ix
DAFTAR ISI	xi
DAFTAR GAMBAR	xv
DAFTAR TABEL	xviii
BAB I PENDAHULUAN	1
1.1. Latar Belakang	1
1.2. Rumusan Masalah	4
1.3. Batasan Penelitian	5
1.4. Tujuan Penelitian	5
1.5. Manfaat Penelitian	5
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	7
2.1. Zeolit	7
2.2. Zeolit Y	11
2.3. Sintesis Zeolit Y	12
2.4. Kaolin	14
2.5. Karakterisasi Zeolit Y	17
2.5.1. XRD (<i>X-ray Diffraction</i>)	17
2.5.2. FTIR (<i>Fourier Transform Infrared</i>)	20
2.5.3. SEM (<i>Scanning Electron Microscopy</i>)	23
2.5.4. Isoterm Adsorpsi-Desorpsi	25

2.5.5. FTIR Piridin	28
2.6. Reaksi Esterifikasi	32
2.6.1. Kondisi yang Mempengaruhi Reaksi Esterifikasi	34
2.6.2. Katalis Reaksi Esterifikasi Asam Asetat	37
2.7. Kromatografi Gas.....	37
BAB III METODOLOGI PENELITIAN.....	45
3.1. Alat dan Bahan.....	45
3.1.1. Alat	45
3.1.2. Bahan	45
3.2. Prosedur Penelitian	46
3.2.1. Sintesis Zeolit NaY	46
3.2.2. Pertukaran Kation NaY	48
3.3. Karakterisasi Zeolit NaY	48
3.3.1. XRD (<i>X-ray Diffraction</i>).....	48
3.3.2. FTIR (<i>Fourier Transform Infrared</i>)	48
3.3.3. SEM (<i>Scanning Electron Microscopy</i>).....	49
3.4. Karakterisasi Zeolit HY	49
3.4.1. Uji Keasaman.....	49
3.4.2. Isoterm Adsorpsi-Desorpsi.....	50
3.5. Uji Aktivitas Katalitik	50
3.4.1. Reaksi Esterifikasi.....	50
3.4.2. Penentuan Konversi Asam Asetat	51
3.5. Penentuan Konversi Benzil Alkohol berdasarkan GC51	

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN.....	53
4.1. Sintesis Zeolit NaY	53
4.2. Karakterisasi Zeolit NaY	56
4.2.1. XRD (<i>X-ray Diffraction</i>).....	56
4.2.2. FTIR (<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>)	58
4.2.3. SEM-EDX (<i>Scanning Electron Microscopy-EDX</i>)	61
4.3. Pertukaran Ion NaY menjadi HY	64
4.4. Karakterisasi Katalis HY	64
4.4.1. Uji Keasaman.....	65
4.4.2. Isoterm Adsorpsi-Desorpsi.....	68
4.5. Aktivitas Katalitik dalam Reaksi Esterifikasi Asam Asetat.....	69
4.5.1. Pengaruh Waktu pada Reaksi Esterifikasi	70
4.5.2. Pengaruh Suhu pada Reaksi Esterifikasi	74
4.6. Hasil Analisis menggunakan GC (<i>Gas Cromatography</i>)	75
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN	79
5.1. Kesimpulan	79
5.2. Saran	79
DAFTAR PUSTAKA	81
LAMPIRAN	93
LAMPIRAN I: Skema Kerja Penelitian.....	93

LAMPIRAN II: Perhitungan.....	98
LAMPIRAN III: Karakterisasi zeolit Y	109
LAMPIRAN IV: Karakterisasi hasil esterifikasi asam asetat dan benzil alkohol	116
BIODATA PENULIS	125

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2. 1	Kerangka zeolit yang terbentuk dari ikatan SiO_4 dan AlO_4 yang saling dihubungkan oleh atom-atom oksigen (Georgiev dkk., 2009).....	7
Gambar 2. 2	Unit Bangun Sekunder (UBS) pada zeolit (Georgiev dkk., 2009).....	9
Gambar 2. 3	Struktur, sistem mikropori dan dimensi pada berbagai tipe zeolit (Weitkamp, 2000).....	10
Gambar 2. 4	Struktur Zeolit Y (Kim dan Yoon, 2014).....	12
Gambar 2. 5	Struktur kaolin (Cheng dkk., 2012).....	16
Gambar 2. 6	Interferensi konstruktif (kiri), interferensi destruktif (kanan) (West, 2014).....	18
Gambar 2. 7	Prinsip kerja XRD (Cullity dan Stock, 2001).....	19
Gambar 2. 8	Pola puncak difraksi sinar-X Zeolit Y (Treacy, 2001).....	20
Gambar 2. 9	Skema alat spektroskopi FTIR (Sibilia, 1996) ..	21
Gambar 2. 10	Spektra FTIR zeolit Y (Khabuanchalad dkk., 2008).....	22
Gambar 2. 11	Mekanisme SEM (Brundle dkk., 2001).....	24
Gambar 2. 12	Mikrograf SEM zeolit Y (Berger dkk., 2005).....	25
Gambar 2. 13	Klasifikasi adsorpsi-desorpsi Isoterm menurut IUPAC (Adamson, 1990).....	26
Gambar 2. 14	Isoterm adsorpsi-desorpsi argon dari zeolit Y (Tan dkk., 2007).....	27
Gambar 2. 15	Skema reaksi pertukaran kation dan pembentukan sisi asam Brønsted (Clark dan Rodes, 2002).....	29
Gambar 2. 16	Interaksi piridin dengan permukaan katalis (Layman dkk., 2003).....	31

Gambar 2. 17	Spektra piridin FTIR zeolit Y (1) desorpsi pada suhu 200°C (2) desorpsi pada suhu 350°C (Tan dkk., 2005).....	32
Gambar 2. 18	Mekanisme reaksi esterifikasi dari asam karboksilat dengan alkohol (Kirumakki dkk., 2004).....	34
Gambar 2. 19	Pengaruh suhu reaksi esterifikasi asam asetat dengan benzil alkohol (□ selektivitas (ester), ● konversi, ▲ selektivitas yang lain (Kirumakki dkk., 2004).....	36
Gambar 2. 20	Kromatogram produk reaksi esterifikasi menggunakan katalis HX (Iftitahiyah, 2017) .	39
Gambar 4. 1	Difraktogram XRD (a) kaolin Bangka Belitung, (b) Zeolit NaY pembanding, (c) Zeolit NaY sintesis, (d) Zeolit Y JCPDS No 38-2480, (e) Zeolit P JCPDS No 39-0219	57
Gambar 4. 2	Spektra FTIR (a)kaolin Bangka Belitung, (b)Zeolit NaY pembanding, dan (c)Zeolit NaY sintesis	59
Gambar 4. 3	Mikrograf dari sampel Zeolit NaY sintesis	62
Gambar 4. 4	Spektra EDX dari sampel zeolit NaY sintesis	63
Gambar 4. 5	Skema reaksi pertukaran kation pada zeolit Y (Clark dan Rodes, 2000)	65
Gambar 4. 6	Gambar pellet HY sintesis (a)sebelum adsorpsi piridin (b)sesudah adsorpsi piridin	66
Gambar 4. 7	Spektra FTIR zeolit (a) HY pembanding dan (b) HY sintesis setelah dilakukan adsorpsi-desorpsi piridin.....	67
Gambar 4. 8	Grafik isoterm adsorpsi-desorpsi argon dari zeolit HY sintesis	69
Gambar 4. 9	Hasil reaksi esterifikasi asam asetat dengan benzil alkohol pada suhu 150 °C (a) 4 jam (b) 6 jam (c) 8 jam (d) 10 jam.....	71

Gambar 4. 10	Grafik konversi (%) terhadap waktu pada reaksi esterifikasi asam asetat dengan benzil alkohol pada suhu 150 °C.	72
Gambar 4. 11	Hasil reaksi esterifikasi asam asetat dengan benzil alkohol pada suhu 150 °C (a) menggunakan katalis HY (b) tanpa katalis HY	73
Gambar 4. 12	Perbandingan reaksi esterifikasi blank (tanpa katalis) dan dengan katalis HY pada suhu 105 °C selama 8 jam	73
Gambar 4. 13	Hasil esterifikasi asam asetat dan benzil alkohol selama 8 jam pada suhu (a) 150 °C (b) 175 °C (c) 200 °C (d) 225 °C	74
Gambar 4. 14	Grafik konversi (%) terhadap suhu pada reaksi esterifikasi asam asetat dengan benzil alkohol selama 8 jam	75
Gambar 4. 15	Kromatogram hasil esterifikasi pada suhu 150°C	77
Gambar 4. 16	Kromatogram benzil alkohol.....	77
Gambar 4. 17	Kromatogram Internal Standart metil asetoasetat	78

DAFTAR TABEL

Tabel 2. 1	Unit Bangun Sekunder (UBS) pada zeolit.....	9
Tabel 2. 2	Tipe zeolit sintesis beserta rumus molekulnya (Georgiev dkk., 2009)	11
Tabel 2. 3	Komposisi kimia dari Kaolin Longyan Perusahaan Terbatas, Fujian, China (Wang dkk., 2016).....	17
Tabel 2. 4	Data daerah vibrasi zeolit Y standard (Flanigen, 1974).....	22
Tabel 2. 5	Konsentrasi asam Brønsted dan Lewis zeolit HY (Tan dkk., 2007).....	28
Tabel 2. 6	Konversi benzil asetat pada variasi molar reaktan dan waktu reaksi (Kirumakki dkk., 2001)	35
Tabel 2. 7	Konversi asam asetat (%) dengan variasi molar reaktan dan waktu menggunakan katalis HX (Iftitahiyah, 2017)	36
Tabel 2. 8	Reaksi esterifikasi asam asetat	40
Tabel 2. 9	Reaksi esterifikasi asam asetat dan benzil alkohol	41
Tabel 3. 1	Perbandingan antara reaktan dan Internal Standart untuk karakterisasi GC	51
Tabel 4. 1	Data persentase kandungan kaolin Bangka Belitung	54
Tabel 4. 2	Data bilangan gelombang hasil analisa FTIR pada zeolit NaY pembanding dan zeolit NaY hasil sintesis.....	60
Tabel 4. 3	Jumlah sisi asam Brønsted dan Lewis	68
Tabel 4. 4	Hasil analisis permukaan dan pori dari zeolit HY	68
Tabel 4. 5	Konversi benzil alkohol (%) pada reaksi esterifikasi selama 8 jam	78

BAB I

PENDAHULUAN

1.1. Latar Belakang

Zeolit merupakan padatan kristalin mikropori yang tersusun atas unit bangun dasar tetrahedral SiO_4 dan AlO_4 (Breck, 1974; Hay, 1996). Salah satu jenis zeolit adalah zeolit Y, zeolit Y merupakan kelompok FAU (faujasit) yang tersusun dari cincin-6 ganda (D6R) yang dihubungkan dengan kerangka sodalit membentuk *supercage* (diameter 13\AA) (Kim dan Yoon, 2014). Struktur kristal yang unik, selektif, keasaman yang tinggi serta tahan terhadap panas menjadikan zeolit Y digunakan secara luas sebagai adsorben, penukar ion, dan katalis dalam bidang industri seperti FCC (*Fluid Catalytic Cracking*) (Wang dan Ma, 1998; Cundy dan Cox, 2005; Xu dkk., 2007; Niwa dkk., 2010).

Sintesis zeolit Y pada umumnya menggunakan metode kristalisasi secara hidrotermal, yaitu teknik kristalisasi partikel prekursor pada suhu dan tekanan uap yang tinggi dengan media pelarut air (Lobachev, 1973). Barrer (1982) mensintesis zeolit Y dari larutan induk gel yang mengandung sumber alumina, silika, kation, dan air melalui metode hidrotermal. Umumnya, sumber silika dan alumina didapatkan secara komersial berupa natrium aluminat, LUDOX, dan natrium silikat (Yao dkk., 2008; Hiyoshi, 2012; Oyinade dkk., 2016). Penggunaan bahan baku komersial tersebut relatif mahal, sehingga para peneliti berinovasi menggunakan bahan alternatif untuk mengurangi biaya produksi. Bahan alternatif untuk sintesis zeolit Y dapat berupa limbah abu layang batubara (*fly ash*) (Murayama dkk., 2002; Rayalu dkk., 2005), ampas tebu (Zahro dkk., 2014), abu

sekam padi (Mohamed dkk. 2015), dan kaolin (Abbas dan Abbas, 2013; Ayele dkk., 2015; Cahyo, 2016).

Zeolit bersilika rendah seperti zeolit Y banyak disintesis dari kaolin sebagai sumber alumina dan silika dengan penambahan sejumlah silika dari natrium silikat, ludox, dan *water glass* (Doyle dkk., 2016; Zhao dkk., 2016). Pada umumnya kaolin diberi perlakuan termal pada suhu 550-950 °C untuk menghasilkan metakaolin (Belver, 2000; Kovo, dkk. 2009). Metode *fused* kaolin juga dilakukan sebagai perlakuan awal kaolin sebelum di transformasikan menjadi zeolit. *Fused* kaolin didapatkan dengan menambahkan larutan NaOH (40%wt) pada kaolin dengan perbandingan 1,5:1 kemudian dikalsinasi pada suhu 850 °C selama 3 jam (Doyle dkk., 2016). Zhao dkk. (2016) melaporkan sintesis zeolit Y dari kaolin sebagai sumber silika dan alumina tanpa kalsinasi dengan menambahkan natrium aluminat sebagai sumber alumina dan *water glass* sebagai sumber silika. Kristalisasi dilakukan pada suhu 105 °C selama 24 jam dan menghasilkan kristalinitas yang tinggi (97%). Hasil penelitian tersebut menunjukkan bahwa zeolit Y dapat disintesis dari kaolin secara langsung sebagai sumber alumina dan silika tanpa *pre-treatment* namun tetap menghasilkan karakteristik zeolit Y yang baik.

Penggunaan zeolit sebagai katalis asam padat lebih menguntungkan karena (a) mudah dipisahkan dan digunakan kembali, sehingga dapat menghemat biaya; (b) lebih aman dan lebih mudah penanganannya dibandingkan katalis asam cair yang memiliki sifat korosif sehingga diperlukan peralatan yang memerlukan biaya mahal dalam konstruksinya; serta (c) tidak mengkontaminasi produk (Corma, 1997; Sheldon dkk., 2007). Penggunaan katalis padat juga bertujuan untuk menerapkan prinsip *Green Chemistry*, khususnya dalam upaya

meminimalkan limbah (Sheldon dkk., 2007; Sharma dan Mudhoo, 2011). Salah satu penggunaan zeolit sebagai katalis padat adalah pada reaksi esterifikasi. Esterifikasi merupakan reaksi pembentukan ester dari asam karboksilat dan alkohol. Asam karboksilat yang digunakan untuk menghasilkan senyawa ester dapat berupa asam sulfat, asam klorida, asam asetat, serta asam karboksilat lainnya (Nandiwale, dkk., 2015). Senyawa ester banyak digunakan dalam bidang pengharum. Salah satu contohnya adalah benzil asetat. Benzil asetat ditemukan secara alami pada beberapa macam bunga, merupakan kandungan utama minyak esensial bunga melati dan kenanga, dan digunakan dalam persentase yang besar pada produk parfum dan kosmetik (Jin dkk., 2012). Benzil asetat dapat disintesis dari asam asetat dan benzil alkohol (Kirumakki dkk., 2004; Nandiwale dkk., 2015; Kusumaningtyas dkk., 2017). Penggunaan asam asetat sebagai sumber asam karboksilat dikarenakan asam asetat memiliki beberapa keunggulan yaitu, menghasilkan produk samping berupa air yang aman terhadap lingkungan dan tidak menyebabkan terbentuknya *coke* pada permukaan katalis, sehingga dapat mencegah penurunan aktivitas katalis (Osgilio dkk., 2010).

Penggunaan katalis dalam reaksi esterifikasi dapat mempercepat terjadinya kesetimbangan, sehingga didapatkan produk dengan jumlah yang banyak dengan waktu yang lebih sedikit (Nandiwale dkk., 2015). Kirumakki dkk. (2004) melaporkan penggunaan zeolit Y sebagai katalis dalam reaksi esterifikasi asam asetat dan benzil alkohol menghasilkan konversi sebesar 86%. Berdasarkan penelitian tersebut, kenaikan suhu reaksi (383-403K) esterifikasi meningkatkan hasil konversi secara signifikan. Ifitahiyah (2017) melakukan variasi waktu reaksi selama 240, 360, 420 dan 600 menit, serta

rasio molar asam asetat dan benzil alkohol 1:2; 1:4 dan 1:6. Konversi hasil optimasi tersebut sebesar 58,78% pada kondisi reaksi 420 menit dengan rasio molar reaktan 1:4. Umumnya reaksi esterifikasi dilakukan dengan rangkaian alat refluks (Sarath dkk., 2001; Kirumakki 2004; Nandiwale dkk., 2015; Kusumaningtyas dkk., 2017; Iftitahiyah dkk., 2017), namun dilakukan inovasi dengan autoklaf sebagai reaktor (Soltani dkk., 2016). Soltani dkk. (2016) melakukan reaksi esterifikasi PFAD (*Palm Fatty Acid Distillat*) tanpa proses pengadukan, semua reaktan dimasukkan ke dalam autoklaf dan suhu reaksi disesuaikan dengan suhu oven, menggunakan suhu tinggi yaitu 80 °C hingga 200 °C, dan dihasilkan konversi tertinggi sebesar 94,65% pada suhu 120° C.

Berdasarkan uraian diatas, pada penelitian ini dilakukan sintesis zeolit Y dari kaolin secara langsung tanpa *pre-treatment* sebagai sumber silika dan alumina. Aktivitas katalitik zeolit Y diuji untuk reaksi esterifikasi asam asetat dan benzil alkohol menggunakan autoklaf sebagai reaktor, parameter yang dipelajari adalah pengaruh suhu dan waktu reaksi terhadap konversi asam asetat dan benzil alkohol pada hasil reaksi esterifikasi.

1.2. Rumusan Masalah

Pada penelitian sebelumnya, zeolit Y telah disintesis dengan beberapa jenis sumber silika dan alumina komersial, untuk mengurangi biaya produksi maka digunakan kaolin sebagai pengganti sumber silika dan alumina. Zeolit Y memiliki potensi sebagai katalis heterogen dalam reaksi esterifikasi asam asetat. Kondisi optimum reaksi esterifikasi dapat dipengaruhi oleh suhu dan waktu. Oleh karena itu, pada penelitian ini akan dilakukan optimasi reaksi esterifikasi asam

asetat dan benzil alkohol dengan memperhatikan suhu serta waktu reaksi.

1.3. Batasan Penelitian

Batasan pada penelitian ini adalah:

1. Sintesis zeolit Y secara langsung menggunakan kaolin Bangka Belitung dan dikarakterisasi dengan XRD, FTIR, SEM, adsorpsi piridin, dan isotherm adsorpsi-desorpsi.
2. Katalis Y hasil sintesis diuji aktivitas katalitiknya pada reaksi esterifikasi asam asetat dan benzil alkohol. Parameter yang dipelajari adalah variasi suhu dan waktu reaksi.

1.4. Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan untuk mensintesis zeolit Y dari kaolin Bangka Belitung dan mengetahui pengaruh suhu dan waktu reaksi esterifikasi asam asetat dan benzil alkohol.

1.5. Manfaat Penelitian

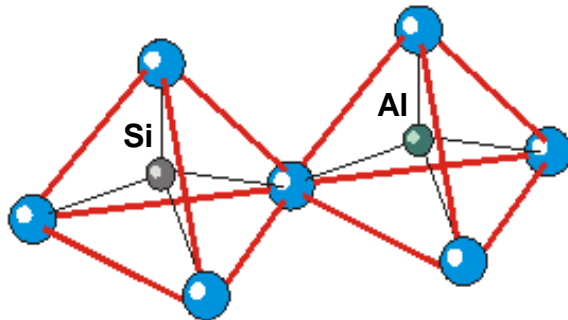
Manfaat dilakukan penelitian ini adalah untuk mengetahui pengaruh kaolin Bangka Belitung sebagai sumber silika dan alumina pada sintesis zeolit Y, serta mengetahui pengaruh suhu dan waktu reaksi untuk reaksi esterifikasi asam asetat dan benzil alkohol menggunakan katalis zeolit Y hasil sintesis.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Zeolit

Zeolit merupakan material aluminosilikat mikropori tiga dimensi dengan struktur kristalin yang baik. Zeolit memiliki tiga komponen yaitu kation yang dapat dipertukarkan, kerangka alumina silikat, dan air (Hay, 1996). Kerangka tersebut terbentuk dari tetrahedral SiO_4 dan AlO_4 yang saling dihubungkan oleh atom-atom oksigen, ditunjukkan sebagai TO_4 , dimana $\text{T}=\text{Si}$ atau Al (Breck, 1974). Ikatan dengan atom-atom oksigen menghasilkan stuktur tiga dimensi terbuka dan berongga yang akan diisi dengan ion (ion logam alkali atau alkali tanah) dan molekul air yang dapat bergerak bebas (Georgiev dkk., 2009).

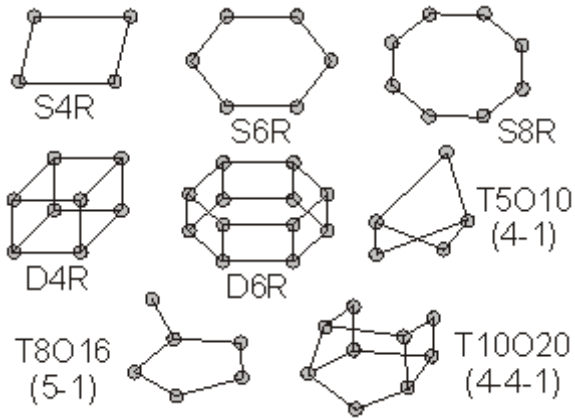


Gambar 2.1 Kerangka zeolit yang terbentuk dari ikatan SiO_4 dan AlO_4 yang saling dihubungkan oleh atom-atom oksigen (Georgiev dkk., 2009)

Penggabungan satuan tetrahedron satu dengan lainnya terjadi karena adanya pemakaian bersama satu atom oksigen oleh dua tetrahedral, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.1. Muatan negatif pada $[\text{AlO}_4]^{5-}$ dinetralkan dengan adanya kation logam alkali (Na^+ , K^+) atau alkali tanah (Ca^+ , Ba^+), sehingga muatan zeolit tetap netral (Smart dan Moore, 1993).

Tetrahedron TO_4 , $\text{T} = \text{Si}$ atau Al merupakan unit pembangun primer (UBP, *primary building units*) yang dapat digabungkan membentuk unit pembangun sekunder (UBS, *secondary building units*) (Baerlocher, 2001). Gambar 2.2. menunjukkan UBS dari zeolit. Contoh UBS yaitu struktur cincin-4 yang dibangun oleh 4 unit TO_4 , ganda cincin-4 yang dibangun oleh dua cincin-4 dan lainnya seperti yang ditunjukkan pada Tabel 2.1. UBS tersebut dapat bergabung membentuk struktur tiga dimensi dan menghasilkan Unit Bangun Tersier (UBT). Unit ini merupakan suatu polihedral besar yang simetris dan teratur sehingga membentuk kerangka zeolit yang cukup besar. Kerangka zeolit yang berbeda-beda ini akan menghasilkan struktur, sistem mikropori, dan dimensi yang berbeda pula, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.3. yaitu untuk faujasit (zeolit X dan Y), ZSM-12, silikalit-1 (ZSM-5), teta-1 (ZSM-22) (Weitkamp, 2000).

Rumus empiris zeolit yang ditetapkan oleh IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) adalah $\text{M}_{x/n} [(\text{AlO}_2)_x \cdot (\text{SiO}_2)_y] \cdot w\text{H}_2\text{O}$, dimana M adalah kation alkali atau alkali tanah dengan indeks x/n yang mampu menetralkan zeolit, nilai x dan y adalah jumlah kerangka tetrahedral dalam unit per satuan kristal sedangkan w adalah jumlah molekul air dalam kerangka zeolit (Georgiev dkk., 2009).



Gambar 2. 2 Unit Bangun Sekunder (UBS) pada zeolit (Georgiev dkk., 2009)

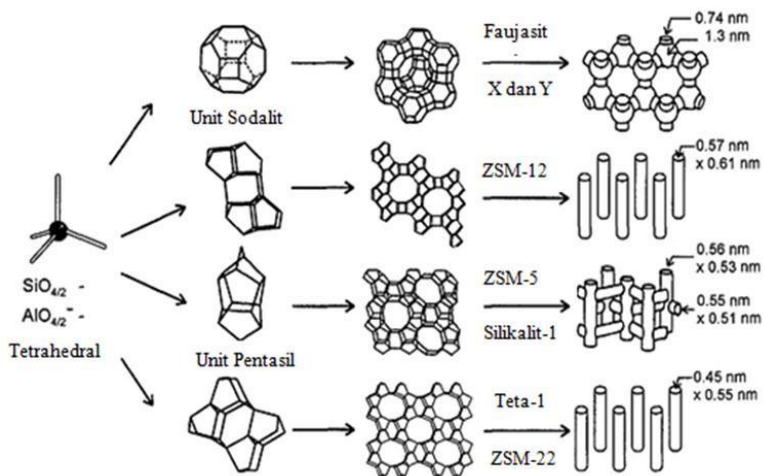
Tabel 2. 1 Unit Bangun Sekunder (UBS) pada zeolit

No.	Jumlah tetrahedral yang bergabung	Pembentuk UBS	Jenis UBS
1	4	4 cincin oksigen	S4R
2	5	5 cincin oksigen	S5R
3	6	6 cincin oksigen	S6R
4	8	8 cincin oksigen	S8R
5	8	4-4 cincin oksigen	D4R
6	12	6-6 cincin oksigen	D6R
7	16	8-8 cincin oksigen	D8R

Keterangan: S=*single*, D=*double*, R=*ring*

Berdasarkan asalnya, zeolit dapat dibedakan menjadi dua jenis, yaitu zeolit alam dan zeolit sintesis. Zeolit alam dapat terbentuk karena adanya proses kimia dan fisika yang kompleks dari batuan. Proses ini dapat berupa perubahan di

alam dan pembentukannya dipengaruhi oleh komposisi dari batuan induk, suhu, tekanan, pH, dan aktivitas ion tertentu, sedangkan zeolit sintesis dibuat tidak sama persis dengan mineral zeolit alam. Zeolit sintesis dibuat supaya memiliki sifat fisik yang lebih baik. Proses pembentukan ini, dapat melalui metode hidrotermal dengan bahan utama aluminosilikat dan berbagai logam (alkali atau alkali tanah) sebagai kation. Tabel 2.2. menunjukkan beberapa tipe zeolit sintesis beserta rumus molekulnya. Sifat fisik dari jenis reaktan, jenis kation, komposisi gel, serta kondisi kristalisasi sangat menentukan struktur zeolit yang dihasilkan (Breck, 1987).



Gambar 2. 3 Struktur, sistem mikropori dan dimensi pada berbagai tipe zeolit (Weitkamp, 2000)

Zeolit memiliki ukuran pori mikro yaitu 5-12Å. Selain ukuran pori yang tertentu, zeolit memiliki stabilitas termal yang tinggi, keasaman yang kuat, dan selektivitas yang baik

sehingga zeolit banyak dimanfaatkan dalam bidang industri contohnya sebagai penukar ion, pengisi bahan deterjen, katalis, dan adsorben (Ackley dkk., 2003).

Tabel 2. 2 Tipe zeolit sintesis beserta rumus molekulnya (Georgiev dkk., 2009)

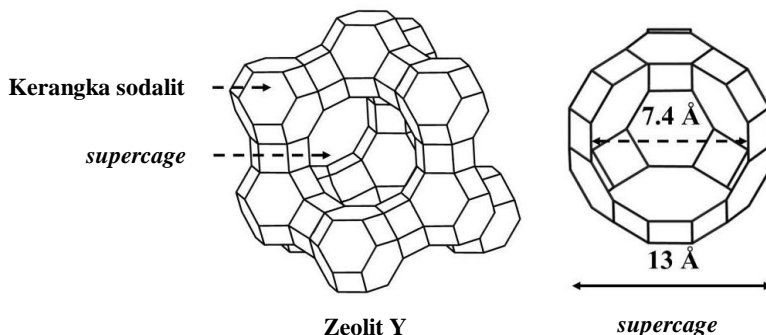
Tipe zeolit	Rumus molekul
Zeolit A	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$
Zeolit H	$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Zeolit L	$(\text{K}_2\text{Na}_2)\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
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	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

2.2. Zeolit Y

Zeolit alam sudah banyak dimanfaatkan sehingga jumlahnya sedikit berkurang, selain itu zeolit alam memiliki beberapa keterbatasan yaitu memiliki kemurnian yang rendah dan ukuran pori yang tidak seragam. Umumnya zeolit alam, seperti mordenit memiliki diameter pori 3-6,2Å (Breck, 1974) sehingga kemampuan sebagai katalis terhadap molekul molekul yang berukuran besar sangat terbatas, oleh karena itu perlu dilakukan sintesis zeolit. Zeolit sintesis dikembangkan untuk mengatasi kelemahan dari zeolit alam, antara lain dengan mengatur diameter porinya sehingga lebih spesifik pemanfaatannya. Salah satu zeolit sintesis adalah zeolit Y.

Zeolit Y merupakan zeolit bersilika rendah yang memiliki perbandingan Si/Al 2-5 dengan struktur kerangka faujasit (FAU) (Gates, 1992). Kerangka zeolit Y terdiri dari cincin enam ganda yang dihubungkan dengan kerangka sodalit

membentuk *supercage* (diameter 13Å). Kerangka sodalit ini tersusun dari 4-cincin oksigen (S4R) sebanyak 6 dan 6-cincin oksigen (S6R) sebanyak 8, sesuai pada Gambar 2.4. (Kim dan Yoon, 2014). Zeolit Y sering diaplikasikan sebagai katalis dalam bidang industri untuk berbagai reaksi seperti FCC (*Fluid Catalytic Cracking*) serta pada industri petrokimia (Wang dan Ma,1998; Cundy dan Cox, 2005).



Gambar 2. 4 Struktur Zeolit Y (Kim dan Yoon, 2014)

2.3. Sintesis Zeolit Y

Prinsip dasar sintesis zeolit Y meliputi tahap pembentukan gel, proses hidrotermal, dan kristalisasi zeolit. Proses pembentukan gel terjadi saat pencampuran larutan sumber alumina dan sumber silika dengan adanya alkali hidroksida atau basa organik (Georgiev dkk., 2009; Yani dkk., 2013). Proses hidrotermal diikuti kristalisasi zeolit dengan naiknya suhu, tekanan konstan, dan waktu tertentu. Beberapa penelitian telah dilakukan untuk sintesis zeolit Y, seperti yang dilakukan oleh Kayadoe (2013) menggunakan bahan-bahan komersial yaitu natrium aluminat (NaAlO_2), natrium silikat

(Na_2SiO_3), natrium hidroksida (NaOH) dan air terdemineralisasi (H_2O). Keuntungan penggunaan bahan komersial pada sintesis zeolit adalah pengurangan tahapan pemurnian bahan sehingga zeolit hasil sintesis memiliki kemurnian yang tinggi.

Bahan komersial memiliki harga yang relatif mahal. Inovasi terbaru yang bertujuan untuk mengurangi biaya produksi zeolit Y adalah penggunaan bahan alam sebagai pengganti sumber silika dan alumina komersial. Beberapa peneliti telah sukses melakukan sintesis zeolit Y menggunakan bahan alam sebagai pengganti sumber alumina. Sintesis zeolit Y dari bahan alam sudah banyak dilakukan sebelumnya, misalnya penggunaan abu layang (Molina dan Poole, 2004; Tanaka dkk., 2008; Musyoka dkk., 2013; Belviso dkk., 2014; Jha dan Singh, 2014), kaolin (Wittayakun dkk., 2007; Mackinnon dkk., 2010; Belviso dkk., 2013), metakaolin (Demortier dkk. 1999; Zhang dkk., 2007; Chandrasekhar dan Pramada, 2008; Liu dkk., 2013), sekam padi (Mohamed dkk., 2013), dan berbagai mineral alam lainnya.

Zeolit Y pada penelitian ini disintesis menggunakan bahan alam kaolin sebagai sumber alumina. Proses sintesis zeolit Y terdiri dari tiga tahapan yaitu pembentukan gel, proses hidrotermal, dan pencucian yang diikuti pengeringan untuk memperoleh zeolit. Pembentukan gel terdiri dari 3 tahapan yaitu pembuatan *seed gel*, *feedstock gel*, dan *overall gel* (Robson dan Lillerud, 2001). *Seed gel* disintesis dari SiO_2 dan Al_2O_3 yang diperam selama 1 hari. Pemeraman berfungsi untuk membangun inti kristal zeolit (Ojha dkk., 2004). *Feedstock gel* merupakan gel yang sama dengan *seed gel* tetapi dengan jumlah yang lebih besar dan di buat tanpa proses pemeraman. *Seed gel* dicampurkan ke dalam *feedstock gel* untuk

membentuk *overall gel*. *Seed gel* berfungsi untuk menginisiasi pertumbuhan kristal pada *feedstock gel*, selanjutnya *overall gel* di hidrotermal untuk membentuk kristal zeolit (Barrer, 1982). Kayodae (2013) memvariasikan rasio penambahan *feedstock gel* terhadap *seed gel*. Hasil optimum diperoleh pada perbandingan *feedstock gel*: *seed gel*= 18:1.

Sir Roderick Murchison, ahli geologi asal Inggris menggunakan metode hidrotermal untuk melihat perubahan saat air diberi suhu dan tekanan tinggi terhadap kerak bumi yang mengarah pada pembentukan berbagai batuan dan mineral (Byrappa dan Yoshimura, 2013). Pada sistem hidrotermal, air merupakan pelarut yang sangat penting dan digunakan sebagai *mineralizer*. Mineral yang dimasukkan ke dalam pelarut air akan mengalami reaksi dan menginisiasi kristal untuk tumbuh sesuai dengan gradien temperature pada autoklaf (reaktor) tersebut. Metode hidrotermal untuk pertumbuhan kristal banyak diaplikasikan dalam proses sintesis karena memiliki beberapa keunggulan. Keunggulannya yaitu untuk efisiensi dalam teknologi pengembangan kristal tunggal yang lebih besar dan lebih murni (Byarappa dan Yoshimura, 2013).

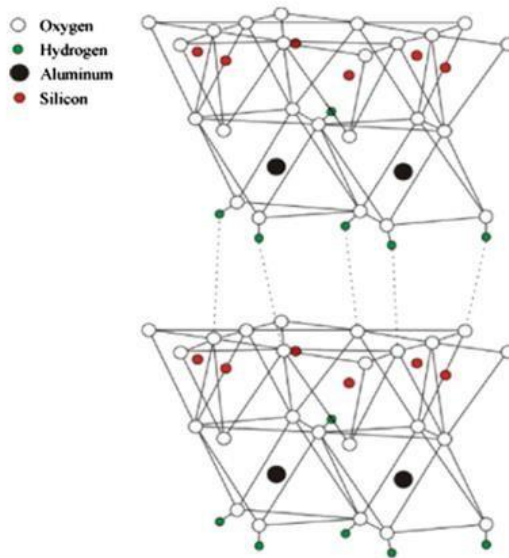
2.4. Kaolin

Kaolin adalah bahan tambang alam yang merupakan salah satu jenis tanah lempung (*clay*) yang tersusun dari mineral utama yang memiliki partikel mikroskopik dan submikroskopik berupa lempengan lempengan tipis. Tanah lempung jenis ini memiliki warna putih keabu-abuan. Komposisi terbesar dalam kaolin adalah kaolinit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) selain itu kaolin juga mengandung *quartz*,

mika, feldspar, illit, montmorillonite, ilmenite, hematin, bauksit, zircon, rutil, kianit, grafit, dan hallosit (Grim, 1968). Secara struktur, kaolin dibentuk oleh struktur tetrahedral SiO_4 yang bergantian dengan lembaran aluminat oktahedral kemudian membentuk lapisan mineral tanah. Kation Si^{4+} pada lapisan silikat berikatan dengan O^{2-} membentuk lembaran tetrahedral. Kation Al^{3+} pada lapisan aluminat berikatan dengan anion OH^- . Lapisan silikat dan lapisan aluminat dihubungkan oleh oksigen yang berasal dari lapisan tetrahedral membentuk satuan mineral kaolinit, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.5. Antar satuan mineral kaolinit dihubungkan oleh ikatan hidrogen antara OH^- pada lapisan oktahedral dengan O pada lapisan tetrahedral (Prasad, 1991).

Komposisi kimia kaolin secara teoritis adalah SiO_2 46,54%; Al_2O_3 39,50% dan H_2O 13,96% (Prasad dkk., 1991; Murray, 2000). Kaolin yang digunakan oleh Wang dkk., (2016) pada penelitiannya ditunjukkan pada Tabel 2.3. Potensi dan cadangan kaolin di Indonesia banyak terdapat di Kalimantan Barat, Kalimantan Selatan, dan Pulau Bangka Belitung, serta potensi lainnya tersebar di Pulau Sumatera, Pulau Jawa, dan Sulawesi Utara (Manado). Provinsi Kepulauan Bangka Belitung merupakan daerah yang potensial di bidang pertambangan, karena terdapat banyak tanah yang mengandung mineral bijih timah dan bahan galian yang tersebar merata, seperti kaolin, batu gunung, tanah liat, dan pasir kuarsa. Endapan kaolin bangka ini dapat dijumpai di beberapa tempat diantaranya daerah Badau, Dendang, Manggar, dan Membalong. Kaolin Bangka merupakan kaolin yang ditambang di Pulau Bangka Belitung berwarna putih, berbutir halus, lunak, dan lengket apabila basah, sebagian lagi berbentuk pasir. Kaolin di daerah ini memiliki kandungan

besi dan titanium yang rendah sehingga memiliki tingkat kecerahan yang relatif tinggi.



Gambar 2. 5 Struktur kaolin (Cheng dkk., 2012)

Kandungan silika dan alumina yang relatif tinggi serta kandungan besi yang rendah menjadikan kaolin sangat berpotensi sebagai bahan dasar sintesis zeolit, sehingga penggunaan kaolin sebagai bahan baku sintesis zeolit secara ekonomis lebih menguntungkan daripada sumber sintesis lainnya. Sintesis zeolit dari kaolin dapat dilakukan dengan cara mereaksikan kaolin dengan bahan komersial lain sesuai penyesuaian rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Pan dkk., 2014).

Tabel 2. 3 Komposisi kimia dari Kaolin Longyan Perusahaan Terbatas, Fujian, China (Wang dkk., 2016)

Komposisi Kimia	Persentase (%)
SiO ₂	49,64%
Al ₂ O ₃	35,29%
K ₂ O	2,27%
Fe ₂ O ₃	0,27%
MgO	0,22%
CaO	0,20%
Na ₂ O	0,11%
TiO ₂	0,03%
H ₂ O	11,52%

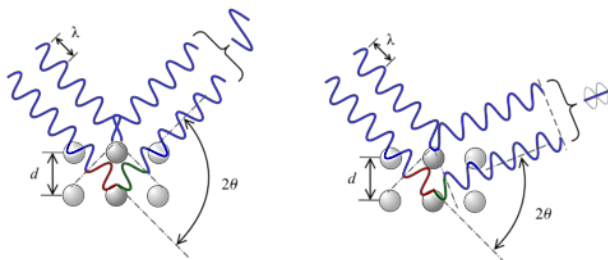
2.5. Karakterisasi Zeolit Y

2.5.1. XRD (*X-ray Diffraction*)

Sebuah kristal yang terdiri dari deretan atom yang letaknya teratur dapat memantulkan gelombang elektromagnetik yang mengenainya. Peristiwa pantulan sinar-X oleh atom-atom pada kristal disebut difraksi sinar-X. Gelombang pantul sebagian ada yang berinteraksi secara konstruktif dan ada yang berinteraksi secara destruktif, perbedaan keduanya ditunjukkan pada Gambar 2.6. Jika dua gelombang yang terpantul keduanya satu fasa, maka akan berinteraksi secara konstruktif atau menguatkan untuk menghasilkan berkas difraksi dengan intensitas yang kuat. Apabila perbedaan panjang lintasan sama dengan kelipatan bulat dari panjang gelombang, maka kedua gelombang akan mempunyai fasa sama dan berinteraksi konstruktif, hal ini sesuai dengan Hukum Bragg pada persamaan 2.1:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.1.)$$

dengan n adalah orde difraksi yang dipantulkan, λ adalah panjang gelombang sinar-X, d adalah jarak antar bidang (hkl) dan θ adalah sudut sinar datang (West, 2014).

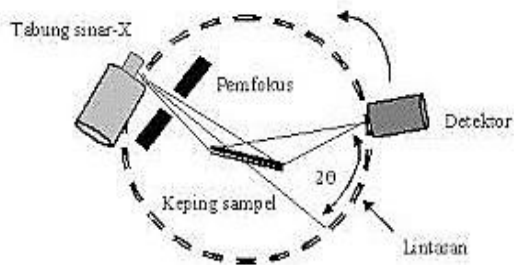


Gambar 2. 6 Interferensi konstruktif (kiri), interferensi destruktif (kanan) (West, 2014)

Pola puncak difraksi sinar-X dapat digunakan untuk menganalisa struktur material dengan mengukur besarnya intensitas yang dipancarkan. Perubahan lebar puncak atau posisi dapat digunakan untuk menentukan ukuran kristal, kemurnian dan susunan kristal. Metode ini dapat digunakan untuk mengetahui fasa yang ada di dalam JCPDS (*Joint Commite Powder on Diffraction Standart*) atau dengan membandingkan pola difraksi serbuk standar yang sudah diketahui. Pola difraksi yang dihasilkan berupa deretan puncak-puncak disraksi dengan intensitas yang bervariasi sepanjang sudut 2θ . Tingginya intensitas yang terdeteksi bergantung pada jumlah atom atau ion, dan distribusinya pada material sampel yang dikarakterisasi. Pola difraksi yang dihasilkan bersifat khas dan karakteristik, bergantung pada kisi kristal, parameter sel, dan panjang gelombang sinar-X yang digunakan (West, 2014)

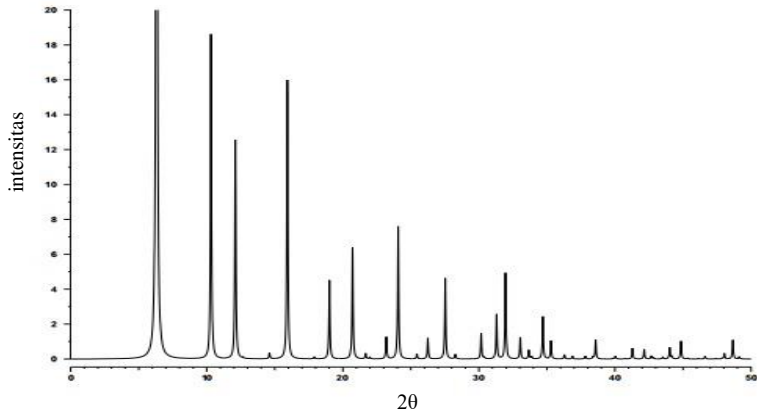
Prinsip kerja dari XRD (Gambar 2.7) adalah sinar-X dilewatkan melalui sampel suatu zat, kemudian sinar tersebut akan berinteraksi dengan atom dalam sampel tersebut untuk

menghasilkan hamburan cahaya. Sinar-X dihasilkan dari tumbukan antara elektron kecepatan tinggi dengan logam target. Sinar-X yang dihamburkan tersebut ada yang saling menghilangkan karena fasenya berbeda serta ada juga yang saling menguatkan karena fasenya sama dan merupakan berkas difraksi. Ketika sinar-X dihamburkan oleh suatu zat dengan keteraturan seperti kristal, maka akan dihasilkan difraktogram karena memiliki kesamaan panjang gelombang dengan sinar-X (Cullity dan Stock, 2001).



Gambar 2. 7 Prinsip kerja XRD (Cullity dan Stock, 2001)

Gambar 2.8. menunjukkan pola puncak difraksi sinar-X pada zeolit Y. Berdasarkan JCPDS No. 00-038-0240 pola difraksi sinar-X dari zeolit Y memiliki beberapa puncak spesifik dengan intensitas kuat pada sudut 2θ yaitu pada $6,176$; $10,07$; $15,589$; $23,527$; $26,924$; dan $31,249^\circ$.



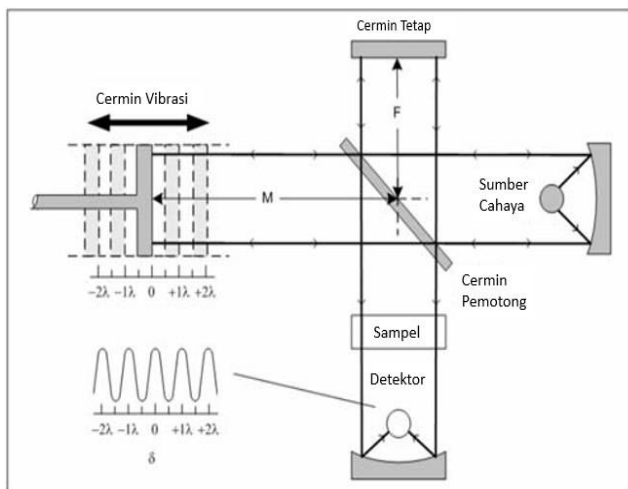
Gambar 2. 8 Pola puncak difraksi sinar-X Zeolit Y (Treacy,2001)

2.5.2. FTIR (*Fourier Transform Infrared*)

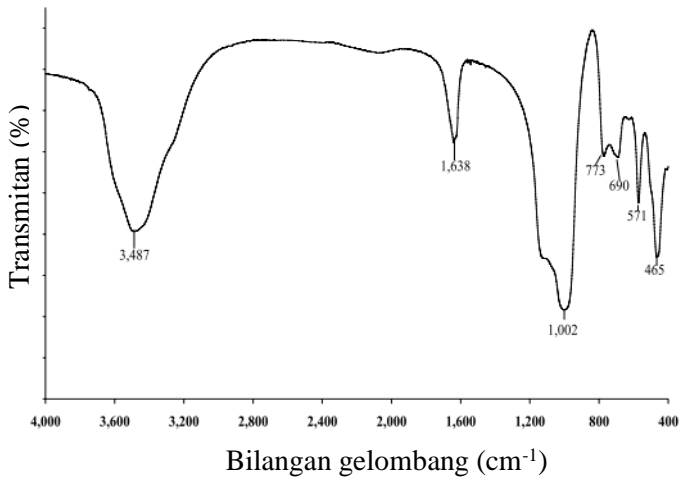
Radiasi inframerah yang berada pada range bilangan gelombang 4000-400 cm^{-1} diabsorb dan dikonversi oleh molekul organik menjadi energi yang digunakan suatu molekul untuk bervibrasi. Secara umum tipe vibrasi molekul dikelompokkan menjadi 2, yaitu *stretching* dan *bending*. *Stretching* merupakan pergerakan secara teratur sepanjang sumbu x, seperti jarak antar atom yang bertambah atau berkurang. *Bending* adalah gerakan yang menghasilkan perubahan sudut diantara atom-atom yang berikatan (Silverstein dkk., 1984). Spektroskopi inframerah (FTIR) merupakan teknik analisis untuk menentukan gugus fungsi yang terkandung dalam suatu senyawa serta memprediksi struktur dari suatu molekul.

Karakterisasi sampel dengan metode ini didasarkan pada fakta bahwa molekul memiliki frekuensi spesifik yang

dihubungkan dengan vibrasi internal dari atom gugus fungsi (Sibilia, 1996). Skema alat spektroskopi FTIR ditunjukkan pada Gambar 2.9. Inti-inti atom yang terikat secara kovalen akan mengalami getaran bila molekul menyerap radiasi inframerah dan energi yang diserap menyebabkan kenaikan pada amplitude getaran atom-atom yang terikat. Panjang gelombang serapan oleh suatu tipe ikatan tertentu bergantung pada macam ikatan tersebut, oleh karena itu tipe ikatan yang berbeda akan menyerap radiasi inframerah pada panjang gelombang karakteristik yang berbeda. Akibatnya setiap molekul akan mempunyai karakteristik yang berbeda pula.



Gambar 2. 9 Skema alat spektroskopi FTIR (Sibilia, 1996)



Gambar 2. 10 Spektra FTIR zeolit Y (Khabuanchalad dkk., 2008)

Tabel 2. 4 Data daerah vibrasi zeolit Y standard (Flanigen, 1974)

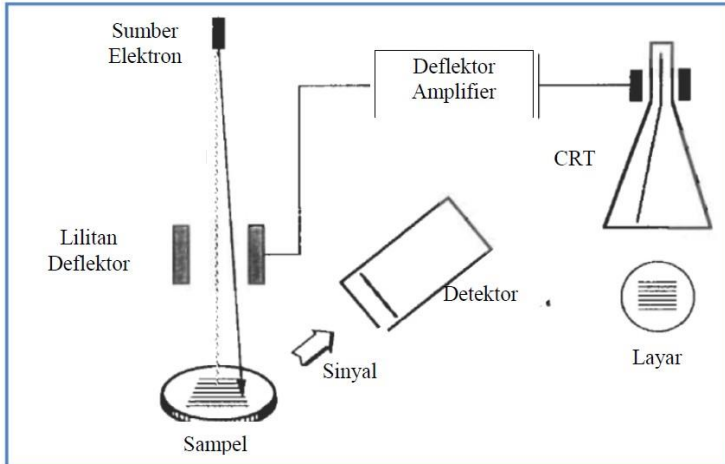
Interpretasi	Bilangan Gelombang Standart (cm ⁻¹)
Vibrasi tekuk T-O (Si-O atau Al-O)	420-500
Cincin ganda	500-650
Vibrasi ulur simetri O-Si-O atau O-Al-O	650-820
Vibrasi ulur asimetrik	950-1250
Vibrasi tekuk Si-OH	1645-1650
Ikatan ulur O-H	3200-3600

Zeolit Y mempunyai gugus fungsional yang dapat diketahui melalui spektra FTIR. Pada spektra FTIR zeolit Y

memiliki dua jenis vibrasi yaitu vibrasi internal yang terkait dengan vibrasi SiO_4 dan AlO_4 sebagai unit pembangun kerangka zeolit Y dan vibrasi eksternal yang terkait dengan ikatan-ikatan eksternal antar tetrahedral. Gambar 2.10 menunjukkan spektra FTIR zeolit Y dari penelitian yang dilakukan oleh Khabuanchalad dkk. (2008). Daerah vibrasi utama dalam zeolit Y ditunjukkan pada Tabel 2.4.

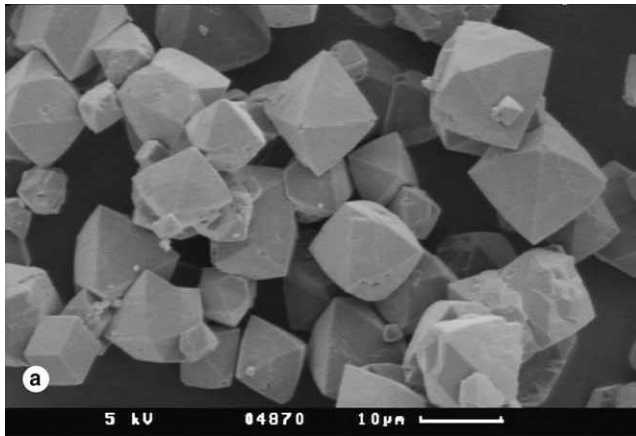
2.5.3. SEM (*Scanning Electron Microscopy*)

Scanning Electron Microscopy (SEM) adalah instrumen mikroskop untuk mengamati kenampakan suatu material dengan resolusi tinggi yang menggunakan elektron sebagai pengganti cahaya. Analisis SEM berguna untuk mempelajari morfologi material yang meliputi tekstur atau sifat permukaan, morfologi, bentuk, ukuran dan susunan partikel penyusun material yang berada pada permukaan sampel (Gedde, 1995). Prinsip kerja dari SEM adalah elektron ditembakkan dari katoda filamen ke arah sampel. Saat terjadi interaksi antara elektron dengan sampel, elektron kehilangan sejumlah energi sehingga terjadi pemantulan dan emisi elektron. Hasil pemantulan dan emisi elektron akan terdeteksi oleh detektor yang dapat divisualisasikan menjadi gambar morfologi dari suatu krsital. Tipe-tipe sinyal yang dapat dihasilkan oleh SEM dapat berupa *Secondary Electron* (SE), *Back-Scattered Electron* (BSE), dan sinar X. SEM dapat merekam permukaan suatu material dengan perbesaran sekitar 10-200.000x dengan ketajaman fokus yang tinggi sehingga permukaan yang kasar dapat digambarkan (Smith dan Oatley, 1995). Skema mekanisme SEM ditunjukkan pada Gambar 2.11.



Gambar 2. 11 Mekanisme SEM (Brundle dkk., 2001)

SEM dapat dilengkapi dengan *Energy Dispersive X-ray* (EDX), yaitu instrumen yang berguna untuk mendapatkan informasi tentang komposisi unsur yang terdapat pada sampel padatan (West, 2014). Analisis EDX didasarkan pada interaksi material dengan radiasi elektromagnetik yang dihasilkan ketika ditembak oleh berkas elektron. Sampel yang ditembak dengan berkas elektron akan memancarkan radiasi sinar-X yang nilai energinya dapat diukur oleh EDX. Energi sinar-X ini sesuai dengan perbedaan energi antar kulit suatu unsur, sehingga, komposisi unsur dari suatu sampel dapat diketahui.



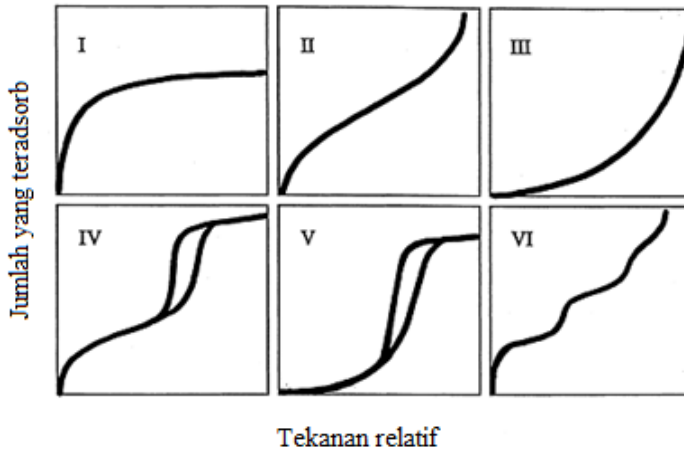
Gambar 2. 12 Mikrograf SEM zeolit Y (Berger dkk., 2005)

Contoh mikrograf SEM zeolit Y ditunjukkan oleh Gambar 2.12 yang merupakan hasil penelitian yang dilakukan oleh Berger dkk. (2005). Zeolit-Y hasil sintesis pada mikrograf tersebut memiliki bentuk kristal teratur oktahedral dengan ukuran partikel kurang dari 5 μm .

2.5.4. Isoterm Adsorpsi-Desorpsi

Teori adsorpsi digunakan untuk penentuan luas permukaan spesifik adsorben dan untuk pengukuran harga panas adsorpsi, diantaranya adalah teori BET (Brunauer, Emmet, Teller). Persamaan tersebut didasarkan pada asumsi-asumsi yaitu terjadi adsorpsi banyak lapis bahkan pada tekanan rendah, tidak terjadi interaksi antar molekul yang teradsorpsi, nilai kecepatan adsorpsi sama dengan kecepatan desorpsi, padatan memiliki permukaan homogen yaitu memiliki keadaan energi yang sama. Secara umum penentuan luas tersebut dilakukan melalui adsorpsi fisika gas atau dengan adsorpsi

kimia dengan menggunakan larutan (Adamson, 1990). Tipe kurva adsorpsi isoterm ditunjukkan pada Gambar 2.13.

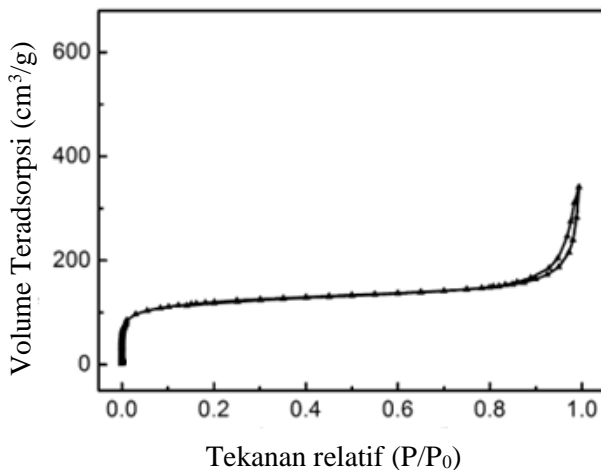


Gambar 2. 13 Klasifikasi adsorpsi-desorpsi Isoterm menurut IUPAC (Adamson,1990)

Skema klasifikasi IUPAC menunjukkan ada enam tipe isoterm untuk kesetimbangan gas atau padat yang didasarkan pada klasifikasi Brunauer sebelumnya. Brunauer mengklasifikasikan ada lima tipe isoterm, yaitu isoterm tipe I, II, III, IV dan V. Isoterm tipe I digunakan untuk menggambarkan adsorpsi pada adsorben mikropori. Tipe ini sesuai dengan tipe monolayer Langmuir, akan tetapi kelima tipe lainnya tidak. Isoterm tipe II dan tipe III berturut-turut menggambarkan interaksi adsorpsi antara adsorbat-adsorben secara kuat dan lemah. Tipe II untuk material yang tidak berpori-pori. Isoterm tipe III adalah untuk material berpori dengan kekuatan kohesi antara molekul adsorbat yang lebih besar daripada kekuatan adesi antara molekul-molekul

adsorbat dan adsorben. Isoterm tipe IV dan tipe V karakteristik untuk adsorben mesopori yang berturut-turut mewakili adsorpsi monolayer dan multilayer yang ditambah dengan adanya kondensasi kapiler. Adanya fenomena kondensasi kapiler yang mendarat sebelum dicapainya tekanan jenuh memungkinkan timbulnya efek loop histerisis. Loop histerisis mengindikasikan adanya keberadaan material yang bersifat mesopori. Isoterm tipe VI tidak termasuk klasifikasi Brunauer, yang menjelaskan adanya adsorpsi isoterm yang memiliki lebih dari satu langkah (Adamson, 1990).

Gambar 2.14 menunjukkan profil isoterm adsorpsi-desorpsi argon dari zeolit Y dari penelitian yang dilakukan oleh Tan dkk. (2007). Hasil isoterm menunjukkan tipe IV mengindikasikan bahwa material mesopori. Pada adsorpsi awal dengan tekanan yang relatif rendah mengindikasikan lapisan mesopori pada sampel telah terisi semua.



Gambar 2. 14 Isoterm adsorpsi-desorpsi argon dari zeolit Y (Tan dkk., 2007)

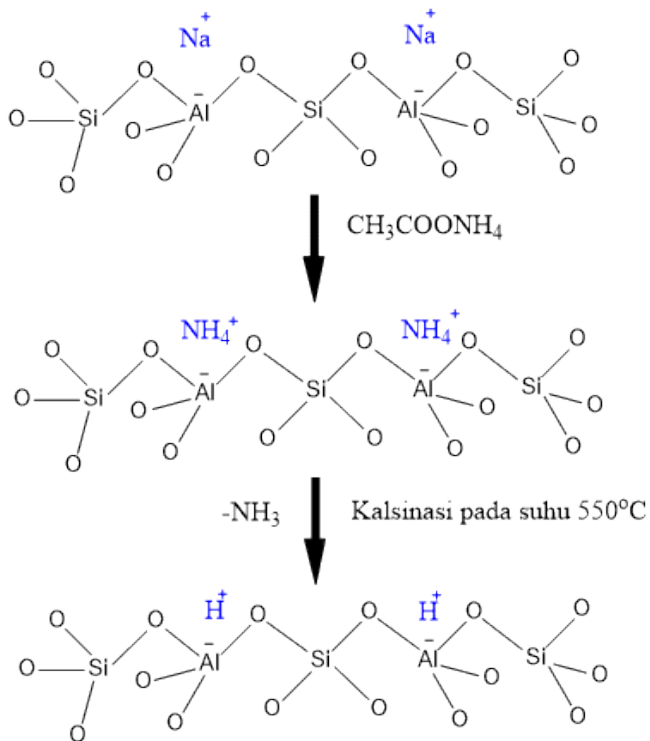
2.5.5. FTIR Piridin

Zeolit Y memiliki kapasitas penukar kation yang baik sehingga zeolit Y digunakan sebagai katalis, terutama katalis asam. Sebelum digunakan sebagai katalis, dilakukan pertukaran ion untuk zeolit Y dengan kation H^+ sehingga menghasilkan sisi asam Brønsted. Keasaman katalis yang ditunjukkan dengan sisi asam Brønsted yang berasal dari gugus hidroksil dalam struktur pori zeolit Y. Jumlah sisi asam akan menentukan aktivitas katalitik dari zeolit Y. Bentuk terprotonasi dari HY mengandung gugus hidroksil dimana proton berhubungan dengan muatan negatif di sekitar kerangka oksigen dalam tetrahedral alumina (Gates, 1992). Sisi asam Lewis terjadi melalui proses dehidroksilasi dari dua gugus hidroksi akibat pemanasan pada suhu tinggi, di atas $550\text{ }^\circ\text{C}$. Skema pertukaran kation dan pembentukan sisi asam Brønsted ditunjukkan pada Gambar 2.15.

Studi keasaman zeolit Y dilaporkan oleh Tan dkk. (2007) dimana konsentrasi dari sisi asam Brønsted dan sisi asam Lewis diketahui melalui adsorpsi-desorpsi piridin. Variasi suhu desorpsi dilakukan untuk mengetahui kekuatan asam, seperti pada Tabel 2.5.

Tabel 2. 5 Konsentrasi asam Brønsted dan Lewis zeolit HY (Tan dkk., 2007)

Zeolit	Suhu desorpsi ($^\circ\text{C}$)	Asam Brønsted (cm^2/g)	Asam Lewis (cm^2/g)
HY	200	20,8	42,7
	350	8,2	26,0



Gambar 2. 15 Skema reaksi pertukaran kation dan pembentukan sisi asam Brønsted (Clark dan Rodes, 2002)

Penentuan keasaman permukaan merupakan uji penting untuk menentukan sifat dan jumlah sisi asam dari padatan katalis. Sifat keasaman padatan katalis berkaitan dengan aktivitas katalitiknya. Metode untuk menentukan keasaman permukaan padatan katalis diantaranya adalah teknik spektroskopi FTIR dengan *probe* molekul basa seperti ammonia, butilamina dan piridin serta *probe* molekul hidrogen

untuk permukaan material padatan mikropori yang memiliki ruang dan pori relatif terbatas (Hense dkk., 2012)

Prinsip kerja penentuan keasaman permukaan padatan katalis dengan metode spektroskopi FTIR dengan molekul basa sebagai *probe*, sampel dengan berat tertentu dan dibentuk menjadi pellet, dipanaskan pada suhu tertentu dalam aliran nitrogen untuk menghilangkan zat-zat pengotor, kemudian dijenuhkan dengan *probe* molekul selama waktu tertentu sesuai dengan karakteristik material padatan. Langkah selanjutnya adalah desorpsi pada suhu rendah untuk menghilangkan *probe* molekul yang teradsorpsi secara fisik. Hasil dari proses ini kemudian dianalisa dengan spectrometer FTIR pada daerah gelombang 1700-1300cm⁻¹ (Emeis, 1993). Jumlah sisi asam Brønsted dan Lewis dihitung berdasarkan persamaan yang diperkenalkan oleh Emeis (1993)

$$\text{Jumlah sisi asam (mmol/g)} = \frac{B \times 1}{k \times W} \times 10^3 \quad (1)$$

Keterangan:

B : area asam Brønsted (B) atas Lewis (L) (cm⁻¹)

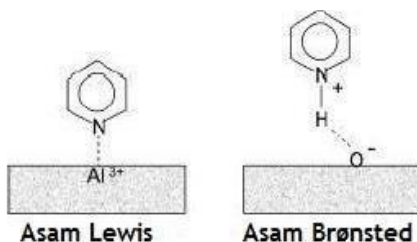
W : massa sampel (g)

L : luas disk sampel (cm²)

k : koefisien keasaman (asam Lewis= 1,42 cm mmol⁻¹, asam Brønsted 1,88 cm mmol⁻¹)

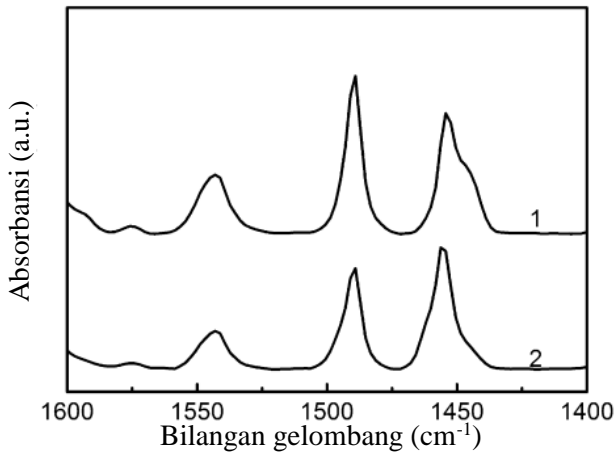
Zeolit sebagai katalis memiliki dua sisi asam yaitu Brønsted dan Lewis. Sisi asam Brønsted adalah gugus yang mampu mendonorkan proton dari permukaan ke molekul adsorbat, sedangkan situs asam Lewis adalah gugus yang mampu menerima pasangan electron bebas dari molekul adsorbat. Saat direaksikan dengan piridin, sisi asam Brønsted akan membentuk ion piridinium (C₅H₅NH⁺) dan sisi asam

Lewis akan membentuk ikatan piridin terkoordinasi, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2. 16.



Gambar 2. 16 Interaksi piridin dengan permukaan katalis (Layman dkk., 2003)

Hasil spektra FTIR diidentifikasi pada bilangan gelombang 4000-2500 cm^{-1} untuk vibrasi ulur gugus O-H piridin dengan serapan pada bilangan gelombang 1700-1400 cm^{-1} untuk vibrasi ulur piridin itu sendiri. Interaksi antara molekul *probe* dengan sisi asam Brønsted pada permukaan akan memunculkan pita serapan pada daerah bilangan gelombang 1540-1545 cm^{-1} , sedangkan interaksi antar molekul *probe* dengan sisi asam Lewis akan memunculkan pita serapan pada daerah bilangan gelombang sekitar 1440-1452 cm^{-1} (Platon dan Thomson, 2003). Spektra piridin FTIR zeolit Y ditunjukkan pada Gambar 2.17. Dilakukan desorpsi pada suhu 200 °C dan 350 °C pada sampel zeolit Y, kemudian dilakukan analisa dengan FTIR.



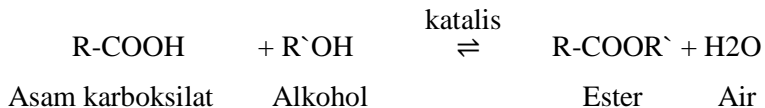
Gambar 2. 17 Spektra piridin FTIR zeolit Y (1) desorpsi pada suhu 200°C (2) desorpsi pada suhu 350°C (Tan dkk., 2005)

2.6. Reaksi Esterifikasi

Keasaman katalis dapat menunjukkan aktivitas katalis dalam reaksi serta berpengaruh pada konversi reaksi, terutama reaksi yang membutuhkan katalis asam seperti reaksi esterifikasi. Esterifikasi adalah suatu reaksi pembentukan ester yang terjadi melalui reaksi kondensasi. Golongan asam karboksilat (asam lemak) dan alkohol merupakan dua reaktan yang diperlukan dalam reaksi esterifikasi. Reaksi esterifikasi dapat dipercepat dengan katalis asam homogen (Miao dan Shanks, 2011) atau katalis heterogen (Mitran dkk., 2012).

Rendemen yang tinggi dari ester dapat diperoleh dengan menggeser kesetimbangan ke sisi ester, yaitu dengan melakukan penambahan reaktan alkohol dalam jumlah yang sangat berlebih dan air sebagai hasil samping harus dihilangkan

dari fasa reaksi. Reaksi esterifikasi dengan katalis asam dapat ditunjukkan sebagai berikut (Solomon dan Fryhle, 2002):

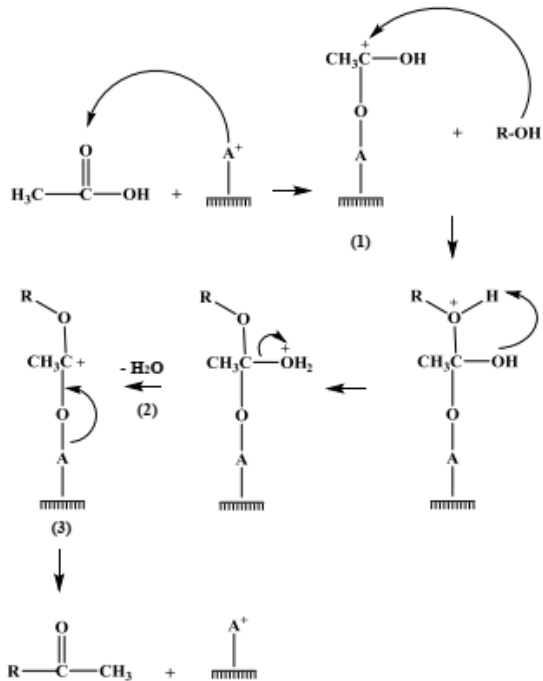


Mekanisme reaksi esterifikasi (Gambar 2.18) terjadi melalui beberapa tahapan, yaitu:

1. Aktivasi asam asetat oleh asam Brønsted ataupun Lewis pada katalis, dilanjutkan dengan reaksi antara alkohol dan asam asetat teraktivasi (karbokation) pada katalis dan menghasilkan ion oksonium
2. Reaksi dehidrasi yaitu hilangnya molekul air
3. Tahapan lepasnya produk dari sisi asam katalis.

Masing masing langkah dalam proses reaksi adalah reversible akan tetapi adanya alkohol berlebih menyebabkan titik kesetimbangan reaksi mengarah pada pembentukan produk, sehingga diharapkan konversi produk (ester) akan tinggi.

Reaksi esterifikasi dilakukan untuk tujuan tertentu, misalkan esterifikasi untuk membuat biodiesel dari minyak berkadar asam lemak bebas tinggi (berangka asam $\geq 5\text{mg-KOH/g}$). Kadar asam lemak yang tinggi pada minyak akan mempengaruhi konversi dari biodiesel, sehingga perlu direduksi menjadi metil ester. Tahap esterifikasi biasa diikuti dengan tahap transesterifikasi. Namun sebelum produk esterifikasi diumpakan ke tahap transesterifikasi, air dan katalis asam harus dihilangkan terlebih dahulu. Reaksi esterifikasi asam lemak bebas dari minyak kemiri sunan yang memiliki kandungan FFA (*Free Fatty Acid*) sebesar 2,44% telah dilakukan, dimana kandungan FFA setelah hasil reaksi adalah 0,09% (Holilah, 2013).



Gambar 2. 18 Mekanisme reaksi esterifikasi dari asam karboksilat dengan alkohol (Kirumakki dkk., 2004)

2.6.1. Kondisi yang Mempengaruhi Reaksi Esterifikasi

Kondisi reaksi yang meliputi waktu reaksi dan perbandingan mol reaksi esterifikasi asam asetat dengan benzil alkohol dengan menggunakan katalis HY telah dilaporkan oleh Kirumakki dkk. (2001). Konversi produk (benzil asetat) pada variasi molar reaktan dan waktu reaksi ditunjukkan pada Tabel 2.6. Konversi yang paling tinggi ditunjukkan pada reaksi yang

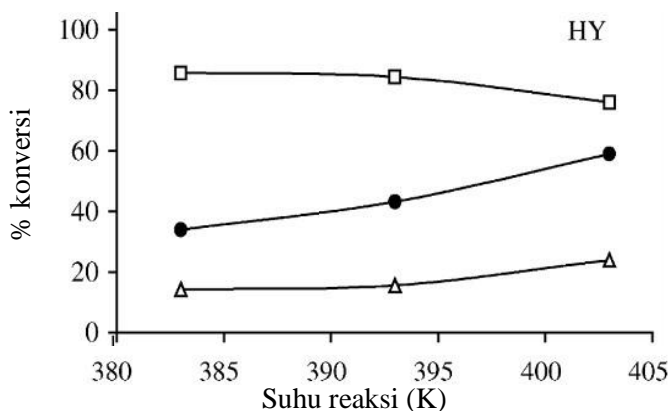
berjalan selama 15 jam dengan rasio asam asetat:benzil alkohol 2:1 yaitu sebesar 86%.

Tabel 2. 6 Konversi benzil asetat pada variasi molar reaktan dan waktu reaksi (Kirumakki dkk., 2001)

Loading katalis (0,5g)	Rasio molar reaktan (asam asetat: benzil alkohol)	Konversi benzil asetat (%) berdasarkan waktu reaksi (jam)						
		1	2	4	5	6	8	15
HY	1:1	38	45	52	58	63	68	72
	1:2	41	59	66	71	5	80	82
	2:1	46	58	73	77	81	84	86

Pengaruh suhu terhadap reaksi esterifikasi asam asetat menggunakan katalis HY juga telah dilaporkan oleh Kirumakki dkk. (2004). Reaksi esterifikasi asam asetat dengan benzil alkohol dilakukan pada rasio 2:1 selama 1 jam dengan *loading* katalis 0,5 g. Suhu reaksi divariasikan pada 380 K sampai 450 K. Konversi asam asetat akan semakin meningkat dengan meningkatnya suhu reaksi, sedangkan selektivitas terhadap benzil asetat akan menurun diatas suhu 393 K seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.19.

Iftitahiyah (2017) melakukan variasi waktu dalam reaksi esterifikasi asam asetat dan benzil alkohol menggunakan katalis HX, konversi asam asetat akan meningkat dengan meningkatnya waktu reaksi, namun pada beberapa kondisi didapatkan waktu reaksi optimum. Hasil penelitian tersebut ditampilkan pada Tabel 2.7.



Gambar 2. 19 Pengaruh suhu reaksi esterifikasi asam asetat dengan benzil alkohol (□ selektivitas (ester), ● konversi, ▲ selektivitas yang lain (Kirumakki dkk., 2004)

Tabel 2. 7 Konversi asam asetat (%) dengan variasi molar reaktan dan waktu menggunakan katalis HX (Ifitahiyah, 2017)

Waktu reaksi (jam)	Rasio molar reaktan (asam asetat: benzil alkohol)		
	1:2	1:4	1:6
1	22,89	32,15	21,71
4	39,93	45,41	35,06
6	45,32	50,31	35,36
8	49,18	55,06	35,68
10	48,21	35,68	39,31
12	48,03	39,31	39,00

2.6.2. Katalis Reaksi Esterifikasi Asam Asetat

Berbagai jenis katalis telah diaplikasikan pada reaksi esterifikasi menggunakan asam asetat sebagai sumber asam karboksilat. Katalis heterogen cenderung digunakan karena lebih mudah untuk dipisahkan kembali dari campuran reaktan akibat fasa yang berbeda dari reaktan, salah satu katalis heterogen adalah zeolit. Beberapa katalis yang digunakan pada reaksi esterifikasi asam asetat dengan beberapa variasi alkohol dan variasi kondisi reaksi tertentu, ditunjukkan pada Tabel 2.8.

Berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh Iftitahiyah (2017) penggunaan reaktan asam asetat dan benzil alkohol pada reaksi esterifikasi dengan katalis HX menghasilkan konversi asam asetat yang tinggi, sehingga dilakukan tinjauan penelitian lain untuk mengetahui kondisi optimum pada reaksi esterifikasi ini, data tinjauan penelitian lain ditunjukkan pada Tabel 2.9.

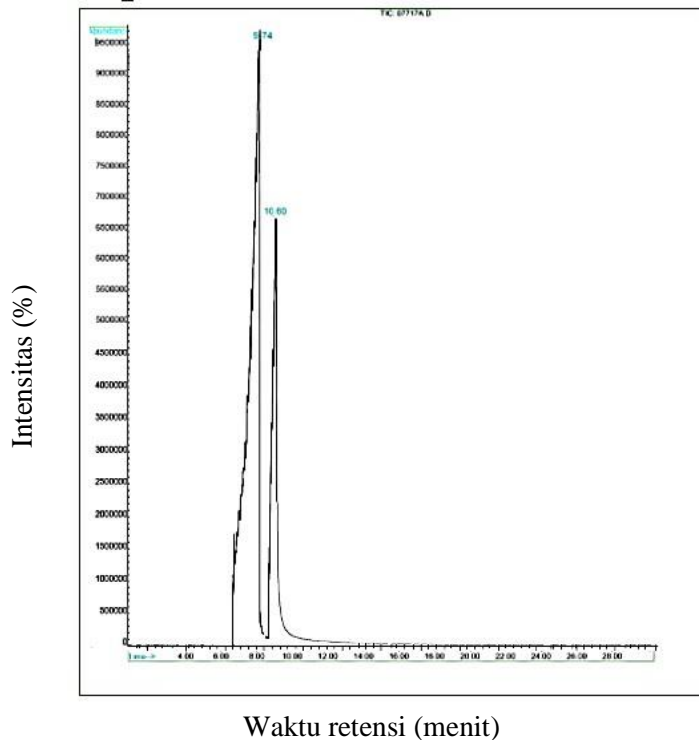
2.7. Kromatografi Gas

Kromatografi gas digunakan untuk mengerahui analisa kandungan ester hasil reaksi menggunakan katalis HY. Komatografi gas mencakup berbagai proses yang berdasarkan pada perbedaan distribusi dari penyusun cuplikan antara dua fase yaitu fase tetap (*stationary phase*) dan yang fase gerak (*mobile phase*), pemisahan-pemisahan tergantung pada gerakan relief dari dua fase ini (Sastrohamidjojo dan Hardjono, 1991).

Prinsip kerja kromatografi gas yaitu, sampel yang telah diuapkan dimasukkan ke dalam kolom. Campuran dalam bentuk uap akan terpisah dan kemudian dibawa melalui kolom dengan aliran gas inert seperti nitrogen atau helium. Kolom berisi suatu padatan halus, akan memisahkan bahan

(*substance*) yang berupa cairan dan mempunyai volatilitas yang rendah. Cairan atau zat cair ini bertindak sebagai fase diam, yang didalam kolom akan diperkolasikan pada padatan pendukung. Komponen-komponen tersebut terdistribusi dalam kesetimbangan antara fase diam dan fase gerak. Fase gerak juga dapat terjadi karena distribusi fase yang selektif dari komponen-komponen campuran diantara fase gerak dan fase diam. Komponen-komponen ini bisa bergerak melalui kolom pada kecepatan-kecepatan yang berbeda dan kemudian terpisah. Proses fisik yang termasuk dalam pemisahan komponen campuran dalam kromatografi gas adalah emmisahkan komponen-komponen diantara fase gas dan fase cair (Robert dkk., 1974). Komponen yang telah terpisah kemudia di deteksi melalui detector FID untuk diketahui luas area pada masing -masing puncak retensi.

Salah satu contoh kromatogram reaksi esterifikasi dengan katalis heterogen menghasilkan produk yang dikarakterisasi dengan kromatografi gas ditunjukkan pada Gambar 2.22. Reaksi esterifikasi asam asetat dengan benzil alkohol dengan rasio mol 1:4 menggunakan katalis HX 2,5%wt selama 480 menit pada suhu 110°C. Pada waktu retensi 9,74 menit diidentifikasi adanya puncak benzil alkohol dan pada waktu 10,47 menit diidentifikasi sebagai puncak benzil asetat.



Gambar 2. 20 Kromatogram produk reaksi esterifikasi menggunakan katalis HX (Ifitahiyah, 2017)

Tabel 2. 8 Reaksi esterifikasi asam asetat

Reaktan	Katalis	Kondisi optimum	Konversi	Selektivitas	Referensi
Asam asetat: benzil asetat		Rasio reaktan 1:2, <i>loading</i> katalis 0,5g, waktu reaksi 6 jam, suhu reaksi 403K	76%	84%	Sarath dkk. (2001)
Asam asetat: Benzil alkohol	HY	Rasio reaktan 2:1, <i>loading</i> katalis 0,5g, waktu reaksi 1 jam, suhu reaksi 383K	37%	Benzil asetat 82%	Kirumakki dkk. (2004)
	H-Beta		45%	Benzil asetat 79%	
Asam asetat: n-butanol	Al- MCM-41	Rasio reaktan 1:2, <i>loading</i> katalis 0,1g, suhu reaksi 423K	82,30%	-	Jermy dan Pandurangan (2005)
Asam asetat: propanol	HY	Rasio reaktan 1:5, <i>loading</i> katalis 1g, waktu reaksi 1 jam, suhu reaksi 383K	62%	-	Kirumakki dkk. (2006)
Asam asetat: butanol	H-USY	Rasio reaktan 1:2, waktu reaksi 6 jam, suhu reaksi 348K	88%	-	Peter dkk. (2006)
	H-Beta		83%	-	
	H-MOR		66%	-	

	H-ZSM 5		61%	-	
Asam asetat: etanol	H-FAU	Rasio reaktan 1:4, <i>loading</i> katalis 0,15g, waktu reaksi 5 jam, suhu reaksi 403K	76%	-	Phung dkk. (2014)

Tabel 2. 9 Reaksi esterifikasi asam asetat dan benzil alkohol

Referensi	Katalis	Reaktor	Suhu reaksi/rasio molar (AA:BA)/ <i>loading</i> katalis	Konve rsi asam asetat	Selektivitas
Nandiwale dkk. (2015)	H-ZSM 5	Labu leher dua dengan kapasitas 50ml dilengkapi dengan kondensor	383K/60menit/2:1/1,5g	75%	Benzil asetat 100%
	Mikro- meso H- ZSM5		403K/120menit/1:4/10%	94%	Benzil asetat 95%

	H- β	refluks, termometer, dan magnetic stirrer	383K/60menit/2:1/1,5g	84%	Benzil Asetat 73%, Dibenzil Eter 27%
Kirumakki dkk., 2004	H- β	Labu leher dengan kapasitas 50 ml dilengkapi dengan kondensor pendingin. Serta penangas minyak	383K/60menit/2:1/1,5g	84%	Benzil Asetat 73%, Dibenzil Eter 27%
	H-ZSM 5		383K/60menit/2:1/1,5g	75%	Benzil Asetat 100%
	H-Y		383K/60menit/2:1/0,5g	$\pm 60\%$	Benzil Asetat $\pm 77\%$, Dibenzil Eter $\pm 23\%$
Sarath dkk., 2001	H-ZSM 5	Labu leher dilengkapi dengan kondensor	403K/15jam/2:1/ 0,5g	96%	-
			403K/8jam /2:1/0,5g	94%	-
	Na-ZSM 5		403K/15jam/2:1/0,5g	88%	-
			403K/8jam/2:1/0,5g	86%	-
	Cu-ZSM 5		403K/15jam/2:1/0,5g	90%	-
			403K/8jam/2:1/0,5g	87%	-

	H-β		403K/15jam/2:1/0,5g	83%	-
			403K/8jam/2:1/0,5g	81%	-
	Na- β		403K/15jam/2:1/0,5g	83%	-
			403K/8jam/2:1/0,5g	80%	-
	Cu- β		403K/15jam/2:1/0,5g	83%	-
			403K/8jam/2:1/0,5g	81%	-
	H-Y		403K/15jam/2:1/0,5g	86%	-
			403K/8jam/2:1/0,5g	84%	-
	Na-Y		403K/15jam/2:1/0,5g	84%	-
			403K/8jam/2:1/0,5g	81%	-
	Cu-Y		403K/15jam/2:1/0,5g	84%	-
			403K/8jam/2:1/0,5g	82%	-

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB III METODOLOGI PENELITIAN

3.1. Alat dan Bahan

3.1.1. Alat

Alat yang digunakan pada penelitian ini antara lain botol plastik HDPE (*High Density Polyethylene*), pengaduk magnetik (*magnetic stirrer*), botol timbang, spatula, *hot plate*, neraca analitik, oven, kertas indikator pH universal, oven, labu leher tiga, kondensor, *tubular furnace*, *crucible boat*, autoklaf dan termometer. Instrumen yang digunakan antara lain XRF (*X-ray Fluorescence*) PAN analytical Minipal 4 Sulfur, XRD (*X-ray Diffraction*) PAN analytical type Xpert Pro, FTIR (*Fourier Transform Infrared*) Shimadzu Instrument Spectrum One 8400S, SEM-EDX (*Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray*) Hitachi SU3500, GC-FID (*Gas Chromatography*) Hewlett Packard 5890 Series II, dan *Surface Area and Porosity Analyzer* Micrometrics ASAP 2020.

3.1.2. Bahan

Bahan yang digunakan pada penelitian ini antara lain kaolin Bangka Belitung (54,9 % SiO_2 dan 36 % Al_2O_3 , wt% dianalisa dengan XRF (*X-ray Fluorescence*)), natrium aluminat (NaAlO_2 , 53%wt; Sigma Aldrich), LUDOX (30% SiO_2 dan 70% H_2O , wt%; Sigma Aldrich), natrium hidroksida (NaOH $\geq 99\%$; Merck), air terdemineralisasi, ammonium asetat ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$, $>98\%$; Merck), benzil alkohol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, 99,5%; Merck), asam asetat glasial (CH_3COOH ; 100%), piridin ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, 99,9%; Merck), kalium hidroksida (KOH , 85%; Merck), asam oksalat ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, 99,5%; Merck), etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$,

99,9%; Merck), n-heksana (C₆H₁₄, 99%; Merck), dan indikator PP (C₂₀H₁₄O₄; Merck).

3.2. Prosedur Penelitian

3.2.1. Sintesis Zeolit NaY

Zeolit NaY disintesis dari kaolin Bangka Belitung dan bahan murni berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh Wittayakun dkk. (2007) dan Iftitahiyah (2017). Pengembangan yang dilakukan pada penelitian ini adalah menggunakan kaolin secara langsung tanpa tahap metakaolinisasi. Zeolit NaY disintesis melalui tiga tahap yakni pembuatan *seed gel*, *feedstock gel*, dan *overall gel*, kemudian dilakukan proses kristalisasi.

a. *Seed gel*

Komposisi mol bahan untuk pembuatan seed gelseuai dengan *International Zeolit Association (IZA)* yaitu 10,67 Na₂O: 4 SiO₂: Al₂O₃: 180 H₂O. Untuk efisiensi penggunaan bahan maka digunakan 1/100 resep dari komposisi mol awal, sehingga didapatkan rasio mol sebesar 0,1067 Na₂O: 0,04 SiO₂: 0,01 Al₂O₃: 1,8 H₂O.

Massa masing-masing bahan untuk pembuatan seed gelsecara teoritis adalah 7,48 g NaOH; 26,79 g H₂O; 1,92 g NaAlO₂ dan 8,01 g LUDOX. Setelah dilakukan penimbangan, NaOH dilarutkan dengan air terdemineralisasi di dalam botol HDPE 250 mL disertai pengadukan konstan dengan *magnetic stirrer* selama 10 menit. Kemudian NaAlO₂ ditambahkan dalam larutan campuran disertai pengadukan konstan selama 15 menit. Selanjutnya, LUDOX ditambahkan tetes demi tetes dalam larutan campuran disertai pengadukan selama 30 menit hingga larutan homogen. Selama pengadukan botol HDPE

harus dalam keadaan tertutup, setelah itu campuran gel diperam selama 24 jam pada suhu ruang.

b. *Feedstock gel*

Komposisi mol bahan untuk pembuatan *feedstock gel* adalah 4,3NaO: 4SiO₂: Al₂O₃: 18H₂O. Untuk efisiensi penggunaan bahan maka digunakan 1/100 resep dari komposisi mol awal.

Massa masing-masing bahan untuk pembuatan *feedstock gel* secara teoritis adalah 5,55 g NaOH; 51,22 g H₂O; 7,48 g kaolin, dan 1,49 g LUDOX. Setelah dilakukan penimbangan, NaOH dilarutkan dengan air terdemineralisasi di dalam botol HDPE 250 mL disertai pengadukan konstan dengan *magnetic stirrer* selama 10 menit. Kemudian kaolin ditambahkan dalam larutan campuran disertai pengadukan konstan selama 30 menit. Selanjutnya LUDOX ditambahkan tetes demi tetes dalam larutan campuran disertai pengadukan selama 30 menit hingga larutan homogen. Selama pengadukan botol HDPE harus dalam keadaan tertutup. Selanjutnya, *seed gel* ditambahkan dalam *feedstock gel*.

c. *Overall gel*

Overall gel dibuat dari penambahan *seed gel* dengan perbandingan 1:18 dengan *feedstock gel*. *Seed gel* ditimbang sebanyak 3,69 g dan ditambahkan ke dalam *feedstock gel* dalam botol HDPE 250 mL. Penambahan dilakukan secara perlahan disertai dengan pengadukan konstan dengan *magnetic stirrer* selama 60 menit. Selanjutnya *overall gel* diperam pada suhu ruang selama 24 jam, kemudian dilakukan proses kristalisasi 105 °C selama 12 jam. Setelah selesai, padatan disaring dan dinetralisasi dengan air terdemineralisasi hingga pH 7.

Selanjutnya padatan zeolit NaY dikeringkan pada suhu 110 °C selama 12 jam.

3.2.2. Pertukaran Kation NaY

Padatan zeolit Y dalam bentuk Na (NaY) diubah dalam bentuk H menjadi HY untuk digunakan sebagai katalis. Zeolit NaY dikalsinasi pada suhu 500 °C selama 1 jam, kemudian dilakukan pertukaran kation dengan ammonium asetat 1 N dengan melarutkan ammonium asetat sebanyak 1,927 g dalam 25 mL air terdemineralisasi. Pertukaran kation dilakukan dengan rangkaian alat refluks dan pengadukan konstan pada suhu 60 °C selama 3 jam. Padatan disaring dan dikeringkan pada suhu 105 °C selama 24 jam. Selanjutnya padatan dikalsinasi pada suhu 550 °C selama 3 jam dengan laju kenaikan suhu 2 °C/menit dan diperoleh zeolit HY (Iftitahiyah, 2017).

3.3. Karakterisasi Zeolit NaY

3.3.1. XRD (*X-ray Diffraction*)

Zeolit NaY hasil sintesis dikarakterisasi dengan XRD untuk menganalisa struktur kristal, fasa kristal dan kristalinitasnya. Padatan sebanyak 1 g sampel dihaluskan dan diletakkan pada sampel *holder*. Sumber radiasi yang digunakan adalah $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5405 \text{ \AA}$), tegangan 40 kV dan arus 30 mA pada sudut 2θ antara 5-50.

3.3.2. FTIR (*Fourier Transform Infrared*)

Zeolit NaY hasil sintesis dikarakterisasi dengan FTIR untuk menganalisa gugus fungsi pada sampel. Padatan ditambahkan dengan kalium bromide (KBr) dengan rasio sampel:KBr 1:99. KBr dicampurkan hingga homogen

kemudian dibentuk pellet dan dimasukkan ke dalam sampel holder. Sampel dianalisa pada bilangan gelombang 400-4000 cm^{-1} .

3.3.3. SEM (*Scanning Electron Microscopy*)

Zeolit NaY hasil sintesis dikarakterisasi dengan SEM untuk menganalisa morfologi dari sampel. Sampel holder ditempel dengan *carbon tape*, kemudian sampel diletakkan secara merata di atasnya. Dilakukan proses *coating* dengan Pd/Au dikarenakan sampel tidak konduktor, selanjutnya dilakukan *scanning* pada sampel untuk menganalisa morfologinya.

3.4. Karakterisasi Zeolit HY

3.4.1. Uji Keasaman

Zeolit HY dianalisa keasamaan permukaannya dengan adsorpsi piridin FTIR. Sebanyak 11-15 mg padatan zeolit HY yang telah dibuat pelet ditempatkan pada sampel holder. Selanjutnya pellet dalam *holder* dimasukkan ke dalam tabung kaca dan dipanaskan pada suhu 400 °C selama 4 jam dengan aliran gas nitrogen. Setelah pemanasan selama 4 jam, suhu diturunkan pada suhu ruang (30 °C). piridin sebanyak 1 tetes diteteskan pada sampel disertai aliran nitrogen hingga piridin kering. Adsorpsi piridin terhadap permukaan padatan dilakukan pada suhu ruang selama 1 jam pada kondisi vakum. Kemudian desorpsi piridin dilakukan dengan memanaskan sampel pada suhu 150 °C selama 3 jam dengan aliran gas nitrogen. Selanjutnya, padatan pada sampel holder dikarakterisasi dengan spektroskopi FTIR pada bilangan gelombang 1580-1420 cm^{-1} .

3.4.2. Isoterm Adsorpsi-Desorpsi

Analisa isoterm adsorpsi-desorpsi dilakukan dengan menimbang sampel sebanyak 0,2 g dan divakum selama 3 jam pada 300 °C kemudian dialiri gas argon pada 350 °C. Luas permukaan spesifik (S_{BET}) dihitung dengan persamaan BET (Brunauer-Emmet-Teller), sedangkan diameter pori (*pore size distribution* (PSD)) dianalisis dengan metode BJH (Barre-Joiner-Halenda), dan volume pori dianalisis dengan metode t-plot.

3.5. Uji Aktivitas Katalitik

3.4.1. Reaksi Esterifikasi

Uji aktivitas katalitik zeolit HY pada reaksi esterifikasi dilakukan menggunakan autoklaf. Reaksi esterifikasi dilakukan tanpa proses pengadukan sesuai dengan prosedur yang dilakukan oleh Soltani dkk. (2016), semua reaktan dimasukkan ke dalam autoklaf dan suhu reaksi disesuaikan dengan suhu oven.

Asam asetat ditambahkan ke dalam benzil alkohol dengan komposisi molar 1:4, kemudian padatan katalis ditambahkan sebanyak 2,5% berat asam asetat (Ifitahiyah, 2017). Campuran dimasukkan ke dalam autoklaf dan dipanaskan pada suhu 150 °C selama 8 jam. Suhu diatur konstan menggunakan oven. Produk metil ester yang diperoleh kemudian dikarakterisasi dengan kromatografi gas. Pemilihan kondisi optimum berdasarkan variasi waktu selama reaksi 240, 360, 480 dan 600 menit berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh Kirumakki dkk. (2006).

3.4.2. Penentuan Konversi Asam Asetat

Sampel hasil esterifikasi sebanyak 1 g ditambahkan dengan 5 mL etanol 96% dan 5 mL n-heksana, ditambahkan 3 tetes indikator PP dan dititrasi dengan larutan KOH 0,1 N. Sebelumnya, KOH telah distandarisasi dengan asam oksalat 0,1 N. Titrasi dihentikan ketika warna larutan berubah menjadi merah muda. Selanjutnya persentase konversi asam asetat pada sampel hasil esterifikasi dapat diketahui melalui persamaan 3.1. (Kusumaningtyas dkk., 2017)

$$\% \text{Konversi} = \frac{Ct_0 - Ct}{Ct_0} \times 100\% \quad (3.1)$$

Dimana:

Ct_0 = konsentrasi awal

Ct = konsentrasi akhir

3.5. Penentuan Konversi Benzil Alkohol berdasarkan GC

GC (*Gas Chromatography*) digunakan untuk menganalisis produk reaksi esterifikasi. Tabel 3.1. menunjukkan perbandingan antara sampel hasil reaksi dan *Internal Standart* (Metil Asetoasetat). Selanjutnya data kurva kalibrasi digunakan untuk menghitung konsentrasi benzil alkohol sisa dalam sampel hasil reaksi, dan dihitung konversi (%) benzil alkohol melalui persamaan 3.1.

Tabel 3. 1 Perbandingan antara reaktan dan Internal Standart untuk karakterisasi GC

No	Reaktan (benzil alkohol) (μL)	<i>Internal Standart</i> (μL)
1	40	10
2	50	10
3	60	10

Berikut merupakan kondisi analisis produk hasil reaksi

1. Inlets
 - Jumlah suntikan : 0,2 μ L
 - Suhu pemanas : 100 °C
 - Aliran : 150 mL/menit
2. Oven
 - Suhu awal : 100 °C
 - Hold time* : 5 menit
 - Suhu akhir : 150 °C
 - Laju : 10 °C/menit
3. Detektor
 - Jenis kolom : non-polar
 - Jenis detektor : FID

Kondisi operasi tersebut dipilih berdasarkan hasil pengamatan secara langsung.

BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada penelitian ini dilakukan sintesis zeolit Y dengan metode hidrotermal yang disintesis dari kaolin Bangka Belitung secara langsung (tanpa *pre-treatment*) sebagai sumber silika dan alumina. Padatan zeolit Y dalam bentuk Na hasil sintesis dikarakterisasi dengan beberapa teknik antara lain XRD (*X-ray Diffraction*) untuk menganalisa struktur kristal dan kristalinitasnya, spektroskopi FTIR (*Fourier Transform Infrared*) untuk menganalisa gugus fungsinya, dan SEM-EDX (*Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray*) untuk menganalisa morfologi dan kandungan unsurnya. Hasil tersebut dibandingkan dengan zeolit Y dengan bahan metakaolin. Sebelum digunakan sebagai katalis, dilakukan pertukaran ion menjadi zeolit HY. Kemudian dilakukan uji keasaman dengan spektroskopi FTIR piridin, isotherm adsorpsi-desorpsi, dan aktivitasnya sebagai katalis pada reaksi esterifikasi asam asetat dengan benzil alkohol. Konversi benzil alkohol dari hasil reaksi ditentukan melalui hasil karakterisasi GC (*Gas Chromatography*).

4.1. Sintesis Zeolit NaY

Sintesis zeolit NaY dilakukan dengan metode hidrotermal sesuai dengan metode yang digunakan oleh Wittayakun dkk. (2007) dan Iftitahiyah (2017). Penelitian yang dilakukan Wittayakun dkk. (2007) sintesis zeolit NaY menggunakan abu sekam padi yang telah direfluks dengan HCl 3 M selama 6 jam kemudian dikalsinasi 550 °C selama 6 jam, dengan rasio molar *seed gel* 10,67 Na₂O: 4 SiO₂: Al₂O₃: 180 H₂O dan rasio molar *feedstock gel* 4,3 NaO: 4 SiO₂: Al₂O₃: 18

H₂O. Iftitahiyah (2017) mensintesis zeolit NaX menggunakan kaolin secara langsung (tanpa *pre-treatment*) sebagai sumber silika dan alumina serta LUDOX sebagai tambahan sumber silika, dilakukan hidrotermal selama 12 jam pada suhu 105 °C. Pengembangan yang dilakukan pada penelitian ini adalah sintesis zeolit NaY menggunakan kaolin secara langsung. Sebelum disintesis, kaolin dikarakterisasi dengan XRF (*X-ray Fluorescence*) untuk menganalisa unsur dalam bentuk oksida yang ada dalam kaolin. Data analisis senyawa kaolin Bangka Belitung yang digunakan dalam penelitian ini ditunjukkan pada Tabel 4.1.

Tabel 4. 1 Data persentase kandungan kaolin Bangka Belitung

Unsur	Persentase (%)
Al ₂ O ₃	35,6
SiO ₂	59,3
K ₂ O	1,99
CaO	0,31
TiO ₂	0,35
V ₂ O ₅	0,02
Cr ₂ O ₃	0,0655
MnO	0,039
Fe ₂ O ₃	2,065
BaO	0,026

Hasil analisis XRF menunjukkan bahwa kandungan utama dalam kaolin Bangka Belitung adalah 59,3% silika, 35,6% alumina, serta beberapa senyawa lain dengan persentase yang sedikit (tidak lebih dari 5%). Dari data tersebut, maka

kaolin cocok digunakan sebagai sumber silika dan alumina pada sintesis zeolit NaY.

Zeolit NaY disintesis melalui tiga tahap yakni pembuatan *seed gel*, *feedstock gel* dan *overall gel*. *Seed gel* disintesis dengan melarutkan NaOH dalam air terdemineralisasi, selanjutnya ditambahkan dengan natrium aluminat sebagai sumber Al dan LUDOX sebagai sumber Si. Kation Na^+ dari NaOH digunakan untuk menstabilkan unit-unit pembentuk *framework* zeolit (Jumaeri, 2009). Penambahan semua bahan dilakukan dengan pengadukan secara konstan dengan *magnetic stirrer*. *Seed gel* diperam selama 24 jam pada suhu ruang. Dilanjutkan dengan pembuatan *feedstock gel* dengan melarutkan NaOH menggunakan air terdemineralisasi. Larutan ditambahkan dengan kaolin Bangka Belitung dan LUDOX, penambahan ini disertai dengan pengadukan secara konstan dengan *magnetic stirrer*.

Overall gel dibuat dari penambahan *seed gel* dengan perbandingan mol 1:18 terhadap *feedstock gel*. Berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh Robson dan Lillerud (2001), rasio mol optimum antara *seed gel* terhadap *feedstock gel* adalah 1:18, karena penambahan *feedstock gel* dalam jumlah yang lebih banyak mengakibatkan penurunan kristalinitas zeolit NaY. Proses penambahan *seed gel* kedalam *feedstock gel* secara perlahan sambil diaduk dengan *magnetic stirrer*. *Overall gel* diperam selama 24 jam pada suhu ruang. Pada proses pemeraman terjadi polikondensasi membentuk jembatan silang dan jaringan pori. Melalui polimerisasi kondensasi akan terbentuk dimer, trimer, dan seterusnya sehingga membentuk bola-bola polimer membentuk struktur gel. Terbentuknya struktur gel ini, merupakan awal pembentukan inti dan pertumbuhan kristal (Warsito dkk.,

2008). Kemudian dilakukan proses kristalisasi 105 °C selama 12 jam mengacu metode penelitian yang digunakan oleh Ifitahiyah (2017). Cundy dan Cox (2005) melaporkan bahwa terjadi proses kondensasi yang memungkinkan adanya pembentukan ikatan baru Si,Al-O-Si,Al (T-O-T). Setelah proses kristalisasi, padatan disaring dan dinetralisasi dengan air terdemineralisasi hingga pH 7, selanjutnya padatan dikeringkan pada suhu 105 °C selama 12 jam untuk menghilangkan sisa pelarut air. Padatan yang diperoleh dikarakterisasi dengan XRD, FTIR, dan SEM-EDX.

4.2. Karakterisasi Zeolit NaY

4.2.1. XRD (*X-ray Diffraction*)

Karakterisasi dengan XRD digunakan untuk menganalisa struktur kristal dan kristalinitas dari padatan hasil sintesis. Karakterisasi ini dilakukan pada sudut $2\theta = 5-50^\circ$. Difraktogram dari sampel dapat dilihat pada Gambar 4.1.

Puncak karakteristik zeolit NaY berdasarkan JCPDS (*Joint Commite Powder on Diffraction Standart*) No. 38-2480 muncul pada $2\theta = 6,17; 10,07; 15,59; 23,91; 26,91; \text{ dan } 31,25^\circ$, sedangkan untuk zeolit NaY pembandingan yang disintesis oleh Rizaldi (2017) menggunakan metakaolin sebagai sumber alumina dan silika memiliki puncak karakteristik yang serupa dengan JCPDS No. 38-2480, yaitu pada $2\theta = 6,27; 10,17; 15,58; 23,56; 26,91; \text{ dan } 31,23^\circ$, hal ini mengindikasikan bahwa zeolit NaY pembandingan memiliki puncak karakteristik yang sama dengan zeolit Y standart JCPDS No.28-2480 dan tidak ditemukan fase pengotor. Sampel zeolit NaY sintesis memiliki puncak karakteristik $2\theta = 6,17; 10,00; 15,46; 23,21; 26,57; \text{ dan } 31,93^\circ$, hal ini mengindikasikan bahwa zeolit NaY

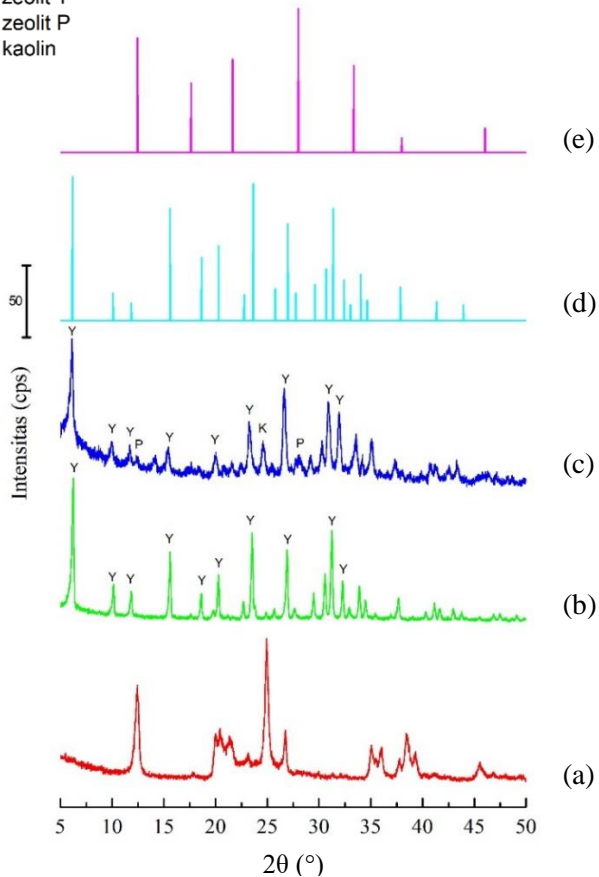
sintesis memiliki puncak karakteristik yang sama dengan zeolit NaY pembeding dan JCPDS No. 38-2480.

Keterangan:

Y= zeolit Y

P= zeolit P

K= kaolin



Gambar 4. 1 Difraktogram XRD (a) kaolin Bangka Belitung, (b) Zeolit NaY pembeding, (c) Zeolit NaY sintesis, (d) Zeolit Y JCPDS No 38-2480, (e) Zeolit P JCPDS No 39-0219

Data XRD zeolit NaY terbentuk fasa lain yaitu zeolit P pada $2\theta = 12,41$ dan $28,10$ dengan intensitas yang sedikit, serta kaolin yang belum bereaksi pada $2\theta = 24,56$. Pengamatan terhadap zeolit P berdasarkan JCPDS No. 39-0219, sedangkan pengamatan terhadap kaolin berdasarkan data XRD kaolin Bangka Belitung. Hal ini disebabkan tranformasi fasa kaolin menjadi struktur NaY yang belum sempurna.

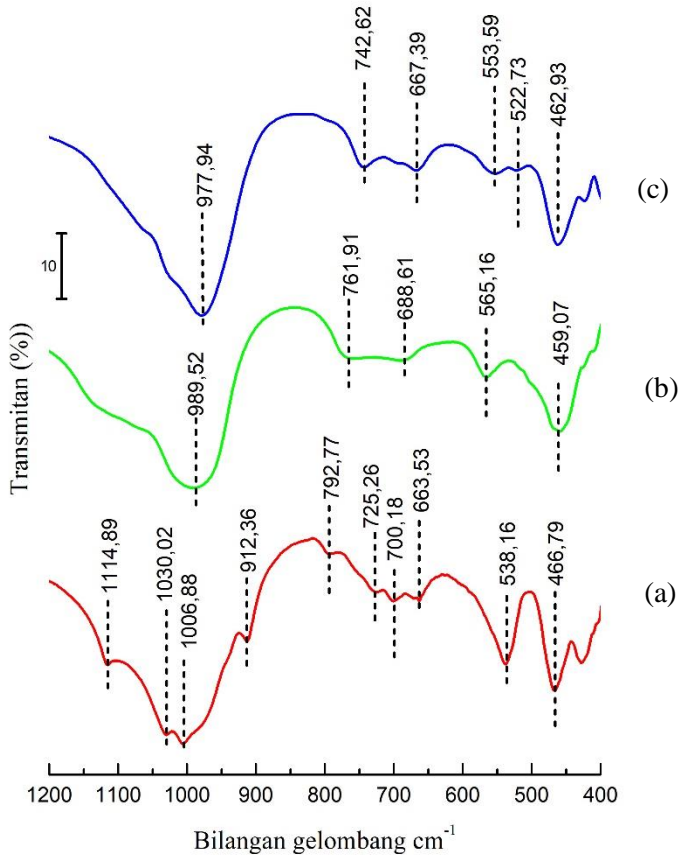
4.2.2. FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*)

Karakterisasi dengan FTIR bertujuan untuk mengidentifikasi gugus fungsi dalam sampel, pada penelitian ini dilakukan analisa pada bilangan gelombang $1200-400\text{ cm}^{-1}$. Spektra FTIR sampel zeolit NaY hasil sintesis dapat dilihat pada Gambar 4.2.

Data daerah serapan zeolit NaY yang dilaporkan oleh Flanigen dkk. (1972) dengan rentang bilangan gelombang $950-1250\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya vibrasi ulur asimetris Si-O-Al. Untuk rentang bilangan gelombang $650-820\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya vibrasi ulur simetri O-T-O (O-Si-O atau O-Al-O), sedangkan untuk bilangan gelombang antara $500-650\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya vibrasi cincin ganda D4R dan D6R. Rentang bilangan gelombang $420-500\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya vibrasi tekuk T-O (Si-O atau Al-O).

Spektra FTIR sampel zeolit NaY pembanding yang disintesis oleh Rizaldi (2017) memiliki puncak serapan yang muncul pada bilangan gelombang $989,52$; $761,91$; $688,61$; $565,16$; dan $459,07\text{ cm}^{-1}$. Sampel zeolit NaY hasil sintesis memiliki puncak serapan yang muncul pada bilangan gelombang $977,94$; $742,62$; $667,39$; $553,59$; $522,73$; dan $462,93\text{ cm}^{-1}$. Semua puncak serapan antara NaY pembanding dan hasil sintesis masuk dalam rentang data serapan zeolit yang

dilaporkan oleh Flanigen dkk. (1972). Data lebih rinci disajikan dalam Tabel 4.2.



Gambar 4. 2 Spektra FTIR (a)kaolin Bangka Belitung, (b)Zeolit NaY pembandingan, dan (c)Zeolit NaY sintesis

Tabel 4. 2 Data bilangan gelombang hasil analisa FTIR pada zeolit NaY pembanding dan zeolit NaY hasil sintesis

Jenis Vibrasi	Bilangan Gelombang	
	Zeolit NaY pembanding (cm ⁻¹)	Zeolit NaY sintesis (cm ⁻¹)
Vibrasi ulur asimetris Si-O-Al 950-1250cm-1	989,52	977,94
Vibrasi ulur simetris O-T-O (O-Si-O atau O-Al-O) 650-820	688,61 761,91	667,39 742,62
Vibrasi cincin ganda D4R dan D6R 500-650cm-1	565,16	553,59 522,73
Vibrasi tekuk T-O (Si-O atau Al-O) 420-500cm-1	459,07	462,93

Spektra FTIR kaolin Bangka Belitung memiliki puncak serapan yang muncul pada bilangan gelombang 1114,89; 1030,02; 1006,88; 912,36; 792,77; 725,26; 700,18; 663,53; 538,16; dan 466,79 cm⁻¹. Menurut Castellano dkk. (2010) puncak sekitar 1107cm⁻¹ menunjukkan adanya vibrasi ulur dalam tetrahedral SiO₄ dan AlO₄, puncak sekitar 1029 cm⁻¹ menunjukkan adanya vibrasi ulur Si-O-Si pada bidang. Puncak sekitar 913cm⁻¹ menunjukkan adanya vibrasi tekuk Al-O-H dan puncak sekitar 791cm⁻¹ menunjukkan adanya ikatan Si-O-Si.

Puncak pada 696 dan 754 cm^{-1} menunjukkan vibrasi ulur simetri T-O (T= Si, Al), puncak sekitar 541 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi ulur Si-O-Al.

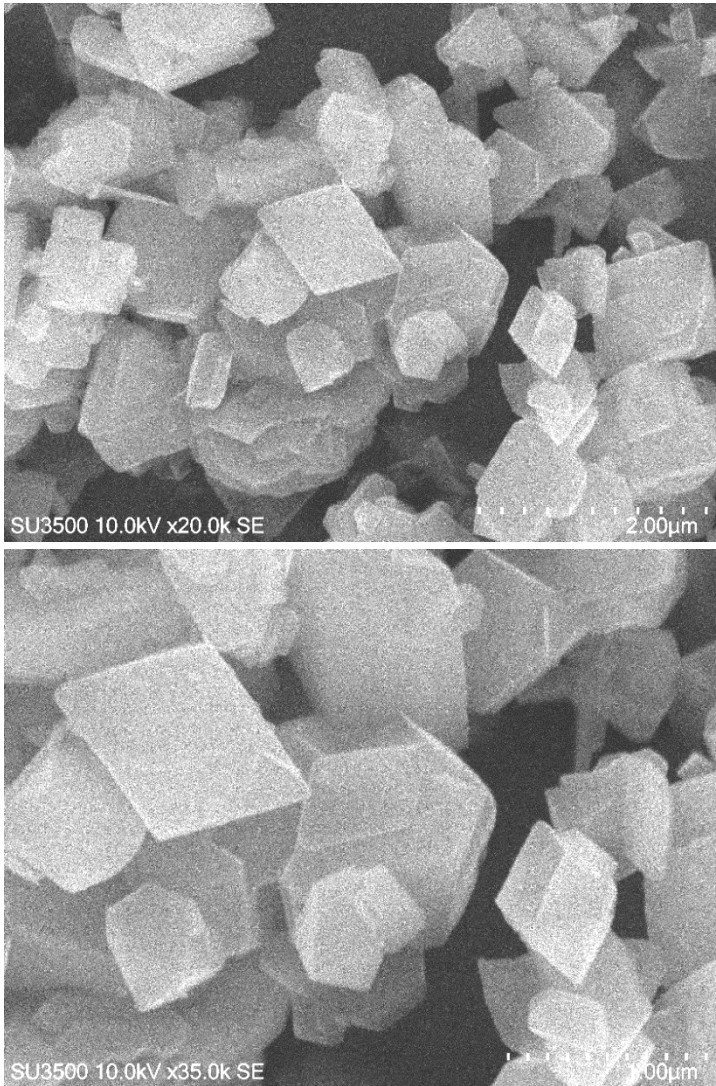
Vibrasi cincin ganda untuk zeolit P muncul pada bilangan gelombang 610 cm^{-1} (Hindebrando dkk., 2013). Spektra FTIR zeolit NaY sintesis tidak memunculkan puncak pada bilangan gelombang sekitar 610 cm^{-1} , hal ini disebabkan fase zeolit P yang terbentuk sangat sedikit, didukung juga oleh data XRD puncak karakteristik zeolit P muncul dengan intensitas yang sedikit.

Zahro (2017) dalam penelitiannya menganalisa pengaruh variasi molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ pada sintesis zeolit Y, terlihat perbedaan pada bilangan gelombang 650-800 cm^{-1} . Zeolit dengan rasio yang tinggi akan memberikan frekuensi yang lebih tinggi. Hal ini dikarenakan spectra zeolit mengalami pergeseran, bertambahnya jumlah rasio mol mengakibatkan berkurangnya jumlah Al-O dalam kerangka zeolit. Intensitas pada daerah Al-O berkurang yang berakibat bergesernya puncak ke daerah frekuensi getaran Si-O. Ini sebanding dengan hasil spektra FTIR pada daerah serapan 650-800 cm^{-1} sampel zeolit NaY hasil sintesis (rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=4$) memiliki daerah serapan yang lebih rendah daripada zeolit NaY pembanding (rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$) karena rasio Si/Al zeolit NaY hasil sintesis lebih rendah.

4.2.3. SEM-EDX (*Scanning Electron Microscopy-EDX*)

Karakterisasi SEM digunakan untuk menganalisa morfologi permukaan dan ukuran partikel dari sampel padatan, sedangkan untuk menganalisa unsur-unsur yang terdapat pada sampel digunakan EDX (West, 2014). Kovo dkk. (2009) menyatakan bahwa bentuk partikel zeolit Y pada penelitiannya

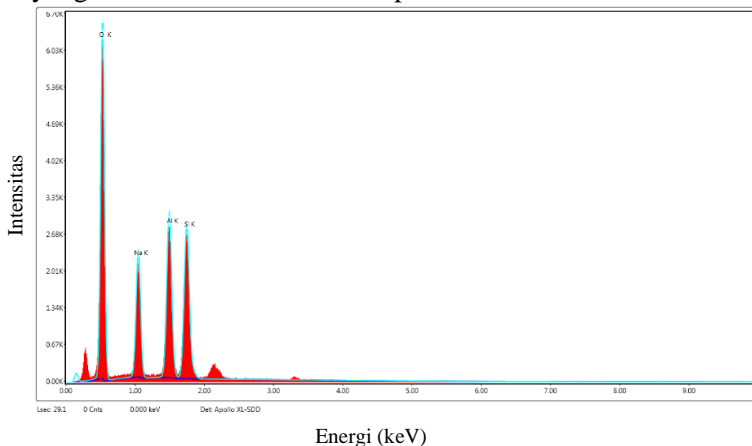
adalah oktahedral. Mikrograf sampel ditunjukkan pada Gambar 4.3.



Gambar 4. 3 Mikrograf dari sampel Zeolit NaY sintesis

Zeolit NaY hasil sintesis memiliki bentuk partikel octahedral, serta beberapa partikel bergerombol (agregat), dan lembaran. Ketidakeragaman bentuk partikel ini menunjukkan bahwa zeolit NaY yang terbentuk belum murni. Hal ini didukung dengan data XRD yang menunjukkan bahwa terbentuk fase lain yaitu zeolit P dan kaolin yang belum bereaksi.

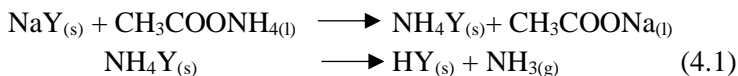
Hasil spektrum EDX sampel zeolit NaY ditunjukkan pada Gambar 4.4. Hasil tersebut menunjukkan bahwa sampel terdiri atas unsur Si, Al, Na, dan O dengan komposisi yang tinggi. Tidak terdapat unsur lain yang terbentuk selama proses sintesis, mengindikasikan bahwa tidak ada pengotor dalam sampel hasil sintesis. Kandungan Si dalam sampel adalah 12,21 dan kandungan Al sebesar 12,27, sehingga jumlah perbandingan rasio Si/Al adalah 0,995. Pengurangan jumlah rasio dari jumlah rasio awal dimungkinkan adanya prekursor yang tidak bereaksi secara sempurna.



Gambar 4. 4 Spektra EDX dari sampel zeolit NaY sintesis

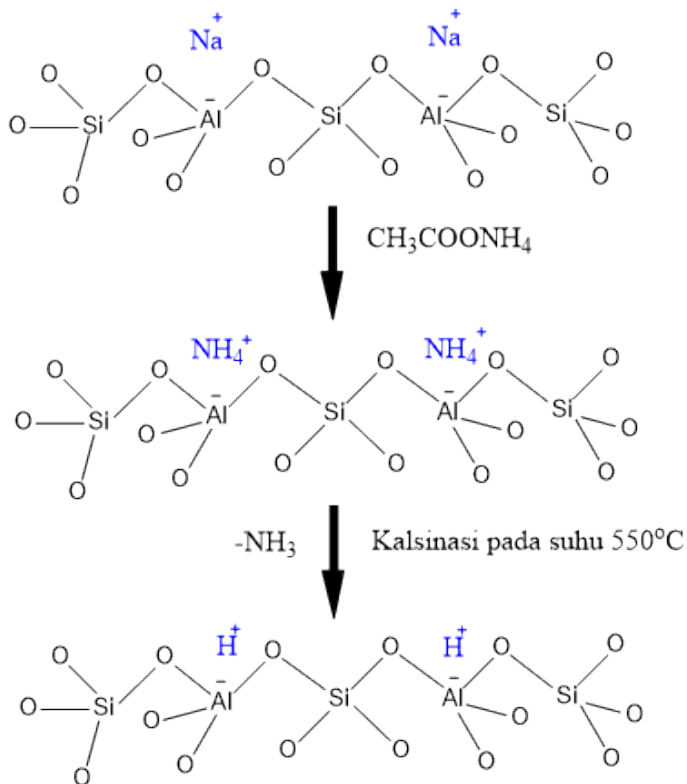
4.3. Pertukaran Ion NaY menjadi HY

Zeolit Y hasil sintesis dalam bentuk Na, dilakukan pertukaran ion dengan amonium asetat ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) agar terbentuk zeolit HY dan dapat digunakan sebagai katalis. Sebelum dilakukan pertukaran kation, sampel NaY dikalsinasi pada suhu $500\text{ }^\circ\text{C}$ selama 1 jam. Kemudian 1 g sampel zeolit NaY dicampurkan dengan 1 N larutan ammonium asetat. Campuran tersebut direfluks pada suhu $60\text{ }^\circ\text{C}$ selama 3 jam. Selanjutnya, larutan disaring dan padatan dikeringkan pada suhu $105\text{ }^\circ\text{C}$ selama 24 jam. Sampel NH_4Y dikalsinasi pada suhu $550\text{ }^\circ\text{C}$ selama 5 jam dengan kenaikan suhu $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{menit}$ untuk mendekomposisi NH_4 menjadi NH_3 sehingga diperoleh sampel HY seperti pada persamaan reaksi 4.1 (Osman dkk., 2013). Reaksi selengkapnya tercantum pada Gambar 4.5.



4.4. Karakterisasi Katalis HY

Katalis HY diuji keasamannya menggunakan adsorpsi piridin kemudian dikarakterisasi dengan spektroskopi FTIR, spektra yang didapatkan digunakan untuk menghitung luas sisi asam Lewis dan Brønsted pada sampel. Sampel juga dikarakterisasi dengan adsorpsi-desorpsi argon untuk menentukan jenis pori, ukuran pori dan luas permukaan spesifik sampel.



Gambar 4. 5 Skema reaksi pertukaran kation pada zeolit Y (Clark dan Rodes, 2000)

4.4.1. Uji Keasaman

Uji keasaman permukaan katalis HY dilakukan dengan spektroskopi FTIR menggunakan piridin sebagai molekul *probe*. Contoh pellet setelah adsorpsi piridin dicantumkan pada Gambar 4.6.

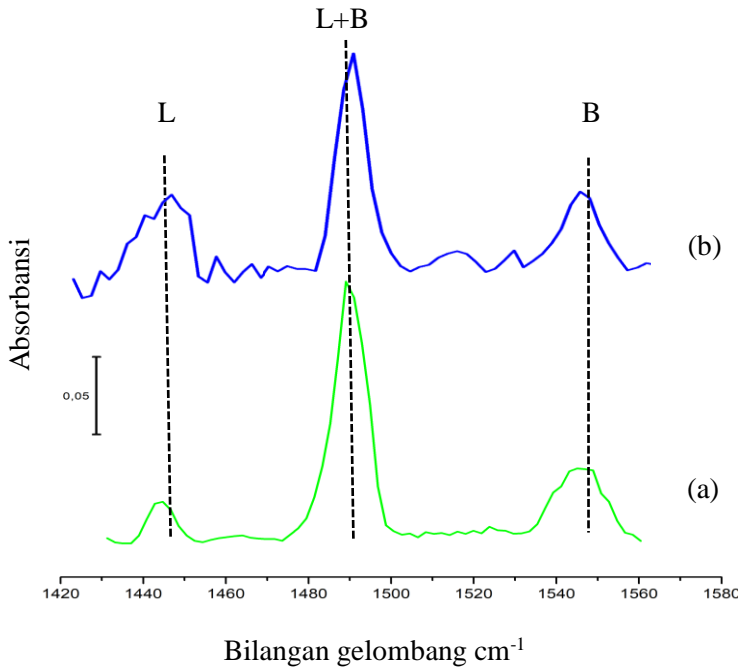


(a)

(b)

Gambar 4. 6 Gambar pellet HY sintesis (a)sebelum adsorpsi piridin (b)sesudah adsorpsi piridin

Gambar 4.7. menunjukkan spektra FTIR setelah dilakukan adsorpsi-desorpsi piridin pada sampel HY pembanding dan HY sintesis. Spektra FTIR diamati pada daerah bilangan gelombang 1580-1420 cm^{-1} . Pada interaksinya dengan sisi asam Brønsted, molekul piridin terprotonasi membentuk ion piridinium ($\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$) dan teradsorpsi pada bilangan gelombang spesifik sekitar 1540-1545 cm^{-1} . Ion piridinium terbentuk dari ikatan piridin dengan proton dari gugus hidroksil sampel. Interaksi piridin dengan sisi asam Lewis terjadi karena pembentukan kompleks ikatan terkoordinasi antara pasangan elektron bebas dari molekul piridin dengan orbital kosong dari permukaan padatan. Interaksi ini memunculkan serapan pada bilangan gelombang 1440-1452 cm^{-1} . Munculnya pita adsorpsi pada 1490 cm^{-1} disebabkan oleh sisi asam Lewis dan Brønsted yang terkoordinasi pada piridin (Platon dan Thomson, 2003).



Gambar 4. 7 Spektra FTIR zeolit (a) HY pembeding dan (b) HY sintesis setelah dilakukan adsorpsi-desorpsi piridin

Tabel 4.3. menunjukkan jumlah sisi asam Brønsted dan Lewis pada HY pembeding dan HY sintesis. Data perhitungan menunjukkan bahwa katalis HY pembeding memiliki jumlah sisi asam Brønsted dan Lewis yang lebih sedikit dibandingkan dengan HY sintesis. Hal ini menunjukkan bahwa semakin tinggi rasio Si/Al maka pembentukan struktur kristal semakin teratur dan semakin kuat sehingga desorpsi piridin semakin sulit (Shirazi dkk., 2008).

Tabel 4. 3 Jumlah sisi asam Brønsted dan Lewis

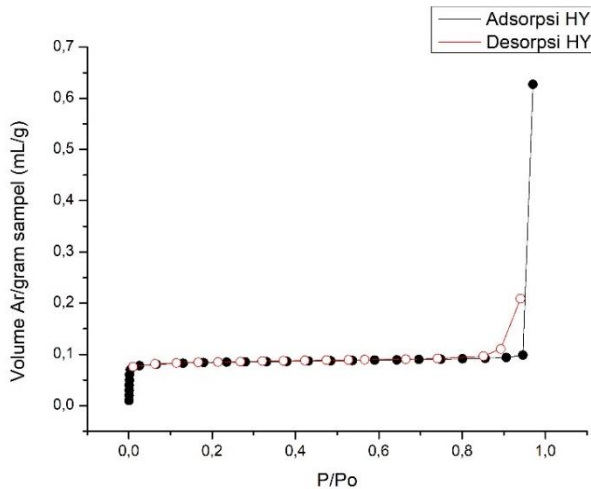
Sampel	Keasaman (mmol/g)	
	Brønsted (B)	Lewis (L)
HY pembanding	0,0113	0,0075
HY sintesis	0,0249	0,0085

4.4.2. Isoterm Adsorpsi-Desorpsi

Isoterm adsorpsi-desorpsi argon dilakukan untuk menentukan luas permukaan dan ukuran pori material hasil sintesis. Luas permukaan spesifik diamati dengan metode BET (S_{BET}), sedangkan diameter pori ditentukan dengan metode BJH dan volume pori ditentukan berdasarkan metode t-plot. Gambar 4.8. menunjukkan sampel hasil adsorpsi-desorpsi menggunakan gas inert argon. Sampel HY sintesis memiliki isotherm tipe IV yang merupakan karakteristik material mesopori. Pori berukuran meso dapat dihasilkan dari pembentukan struktur kerangka oleh penataan ulang dan kondensasi tetrahedral silika (Du dan Yang, 2012). Pola tipe IV dengan adsorpsi pada tekanan rendah tetapi hampir mendatar pada tekanan tinggi ($P/P_0=0,85$) berbelok ke atas yang menunjukkan adanya mesopori inter-kristal. Tabel 4.4. menunjukkan data karakteristik katalis zeolit HY yang didapatkan dari adsorpsi-desorpsi Argon.

Tabel 4. 4 Hasil analisis permukaan dan pori dari zeolit HY

Katalis	Luas permukaan (m^2/g)		Diameter pori (cm^3/g)	Volume pori (nm)	
	Mikro	Meso	Meso	Mikro	Meso
HY	194,69	79,25	36,60	0,09	0,73



Gambar 4. 8 Grafik isoterm adsorpsi-desorpsi argon dari zeolit HY sintesis

4.5. Aktivitas Katalitik dalam Reaksi Esterifikasi Asam Asetat

Material katalis HY sintesis diuji aktivitas katalitiknya untuk reaksi esterifikasi asam asetat dengan benzil alkohol. Rasio mol yang digunakan dalam reaksi ini mengacu pada penelitian yang dilakukan oleh Ifitahiyah (2017), yakni menggunakan katalis sebesar 2,5% wt dari asam asetat dan rasio mol asam asetat : benzil alkohol sebesar 1:4. Asam asetat dipilih sebagai sumber asam karboksilat karena asam asetat memiliki beberapa keunggulan yaitu menghasilkan produk samping berupa air yang aman terhadap lingkungan dan tidak menyebabkan terbentuknya *coke* pada permukaan katalis, sehingga dapat mencegah penurunan aktivitas katalis (Osgilio dkk., 2010). Sebelum digunakan sebagai katalis dalam reaksi

esterifikasi asam asetat dengan benzil alkohol, zeolit HY diaktivasi pada suhu 105 °C selama 12 jam untuk menghilangkan air yang terikat secara fisik pada dinding pori.

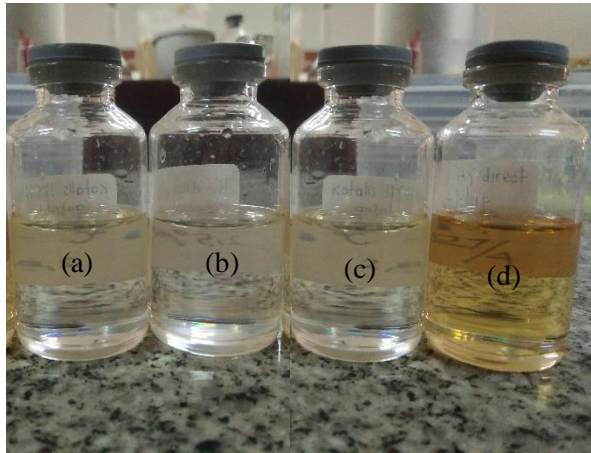
Kusumaningtyas dkk. (2017) menggunakan katalis meso ZSM-5 untuk reaksi esterifikasi asam asetat dengan benzil alkohol (rasio asam asetat: benzil alkohol dengan rangkaian alat refluks, dengan suhu reaksi esterifikasi 110 °C (hal ini berdasarkan hasil optimasi yang telah dilakukan) menghasilkan konversi sebesar 39,59%. Ifitahiyah (2017) dalam penelitiannya dengan rangkaian alat refluks sebagai reaktor, pengujian aktivitas katalis HX dilakukan pada suhu 110 °C selama 8 jam, (waktu reaksi yang digunakan berdasarkan hasil optimasi) menghasilkan konversi sebesar 58,78%. Hasil reaksi esterifikasi berupa cairan kuning dan padatan katalis yang digunakan dapat dipisahkan melalui proses penyaringan. Produk yang dihasilkan, di titrasi untuk mengetahui konversi asam asetat (%). Pada penelitian ini, dipelajari pengaruh suhu dan waktu reaksi terhadap konversi asam asetat (%) yang terbentuk.

4.5.1. Pengaruh Waktu pada Reaksi Esterifikasi

Waktu optimum reaksi dapat diketahui dengan memvariasikan waktu reaksi pada rentang 240-600 menit dengan interval 120 menit. Pengaruh waktu reaksi pada esterifikasi asam asetat dengan benzil alkohol dipelajari dengan katalis HY pada suhu reaksi 150 °C, rasio molar reaktan 1:4, loading katalis 2,5%, reaktor autoklaf dengan sumber panas yang diatur dari oven.

Produk hasil reaksi dengan variasi waktu dapat dilihat pada gambar 4.9. Larutan berwarna bening kekuningan dan semakin berwarna kuning seiring dengan bertambahnya waktu

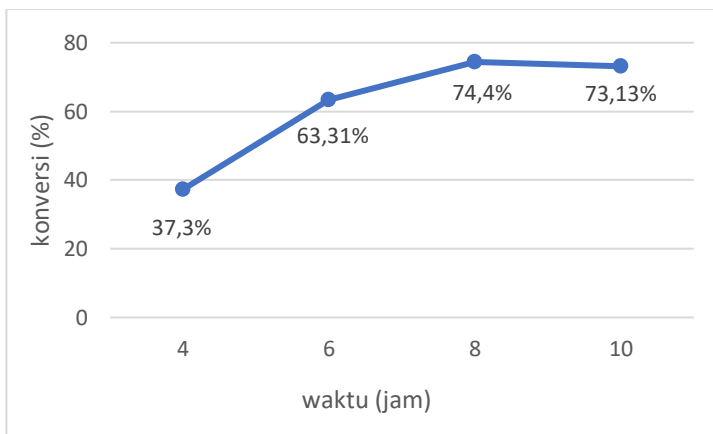
reaksi. Hal ini dimungkinkan karena adanya interaksi antara pengotor pada katalis dengan reaktan pada reaksi esterifikasi asam asetat dengan benzil alkohol.



Gambar 4. 9 Hasil reaksi esterifikasi asam asetat dengan benzil alkohol pada suhu 105 °C (a) 4 jam (b) 6 jam (c) 8 jam (d) 10 jam

Gambar 4.10. menunjukkan konversi asam asetat yang semakin meningkat dari 37,30 ke 74,40% seiring dengan bertambahnya waktu reaksi dari 4-10 jam, kemudian konversi sedikit menurun pada waktu reaksi 10 jam yaitu 73,13 %. Dapat disimpulkan bahwa reaksi esterifikasi ini memiliki waktu optimum yaitu 8 jam. Waktu reaksi sangat berpengaruh terhadap konversi yang diperoleh, semakin lama waktu reaksi, maka semakin besar kesempatan molekul molekul zat pereaksi untuk bertumbukan. Namun, pada waktu reaksi tertentu produk yang dihasilkan dimungkinkan akan terbentuk kembali menjadi reaktan karena reaksi esterifikasi merupakan reaksi

yang reversibel. Seperti yang disampaikan oleh Kirumakki dkk. (2006) pada penelitiannya menunjukkan waktu reaksi esterifikasi asam benzoat akan stabil setelah 480 menit dengan katalis H β .

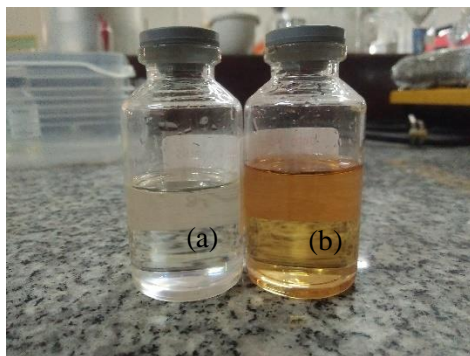


Gambar 4. 10 Grafik konversi asam asetat (%) terhadap waktu pada reaksi esterifikasi asam asetat dengan benzil alkohol pada suhu 150 °C.

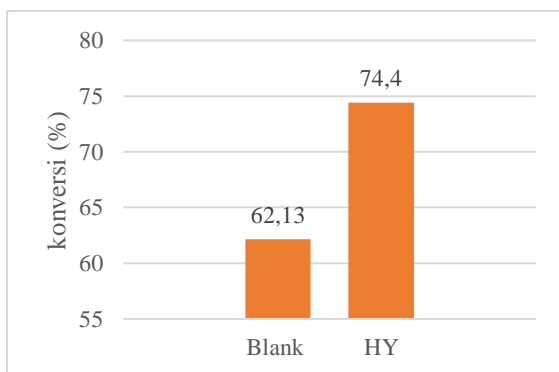
Reaksi esterifikasi asam asetat dengan benzil alkohol juga dilakukan tanpa menggunakan katalis HY pada suhu reaksi 150 °C selama 8 jam dengan reaktor autoklaf. Reaksi tanpa katalis menghasilkan warna larutan kuning kecoklatan, ditunjukkan pada Gambar 4.11.

Gambar 4.12 menunjukkan hasil konversi asam asetat pada reaksi esterifikasi tanpa penambahan katalis HY dan dengan penambahan katalis HY. Reaksi tanpa penambahan katalis HY menghasilkan konversi asam asetat sebesar 62,13%, sedangkan reaksi esterifikasi dengan penambahan katalis HY

menghasilkan konversi asam asetat sebesar 74,40%. Perbedaan konversi asam asetat ini menunjukkan bahwa katalis HY dapat meningkatkan hasil konversi asam asetat pada reaksi esterifikasi.



Gambar 4. 11 Hasil reaksi esterifikasi asam asetat dengan benzil alkohol pada suhu 150 °C (a) menggunakan katalis HY (b) tanpa katalis HY

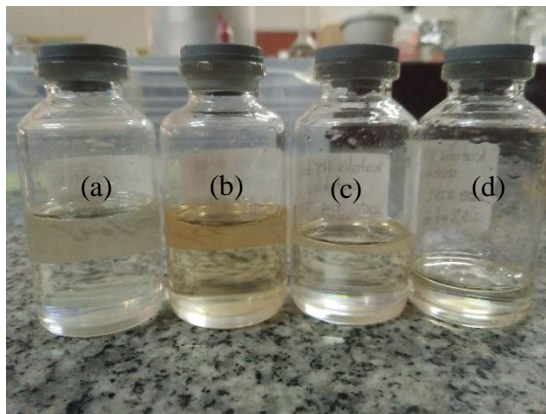


Gambar 4. 12 Perbandingan reaksi esterifikasi *blank* (tanpa katalis) dan dengan katalis HY pada suhu 150 °C selama 8 jam

4.5.2. Pengaruh Suhu pada Reaksi Esterifikasi

Hasil optimasi waktu pada suhu 150 °C didapatkan pada waktu 8 jam, dari hasil ini divariasikan suhu 150 - 225 °C dengan interval 25 °C. Penggunaan suhu tinggi dengan *autoclaving reaction* dianggap sebagai salah satu metode yang paling ramah lingkungan (karena sistem tertutup) yang memberikan konversi yang tinggi di bawah tekanan dan suhu yang tinggi (high pressure and high temperature HPHT) (Byrappa dan Yoshimura, 2001). Soltani dkk. (2016) melakukan reaksi esterifikasi PFAD (*Palm Fatty Acid Distillat*) dengan rentang suhu 80-200 °C menggunakan autoklaf dan diperoleh konversi sebesar 94,65% pada suhu 120 °C.

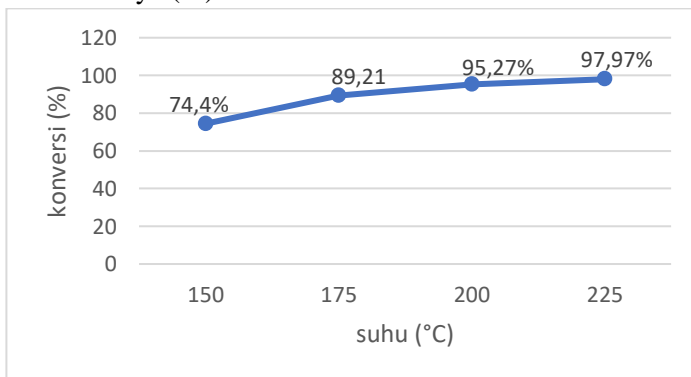
Pengaruh suhu reaksi pada esterifikasi asam asetat dengan benzil alkohol dipelajari menggunakan katalis HY, waktu reaksi 8 jam, rasio molar reaktan 1:4, loading katalis 2,5%, reaktor autoklaf dengan sumber panas yang diatur dari oven.



Gambar 4. 13 Hasil esterifikasi asam asetat dan benzil alkohol selama 8 jam pada suhu (a) 150 °C (b) 175 °C (c) 200 °C (d) 225 °C

Produk hasil reaksi dengan variasi waktu dapat dilihat pada gambar 4.13. Larutan memiliki warna yang sama yaitu bening kekuningan. Gambar 4.14 menunjukkan konversi asam asetat yang semakin meningkat dari 74,40 ke 97,97% seiring dengan bertambahnya suhu reaksi dari 150-225 °C. Konversi asam asetat tertinggi didapatkan setelah reaksi berlangsung selama 8 jam pada suhu 225 °C. (Penggunaan suhu hingga 225 °C dikarenakan oven dapat digunakan hingga suhu 240 °C.)

Pada penelitian ini sebelumnya dicoba dilakukan pada suhu 235 °C, namun produk yang dihasilkan sangat sedikit. Hal ini bisa jadi dikarenakan produk memiliki titik didih dibawah 235 °C, sehingga menguap, dan tidak dapat dihitung konversi asam asetatnya (%).



Gambar 4. 14 Grafik konversi asam asetat (%) terhadap suhu pada reaksi esterifikasi asam asetat dengan benzil alkohol selama 8 jam

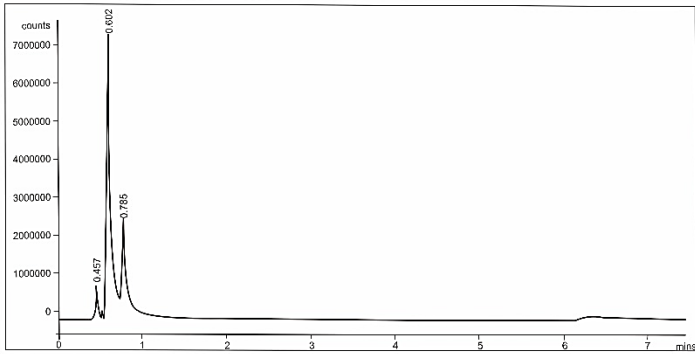
4.6. Hasil Analisis menggunakan GC (*Gas Chromatography*)

Reaksi esterifikasi asam asetat dengan benzil alkohol dengan katalis heterogen HY menghasilkan produk yang selanjutnya dikarakterisasi dengan GC. Perhitungan konversi

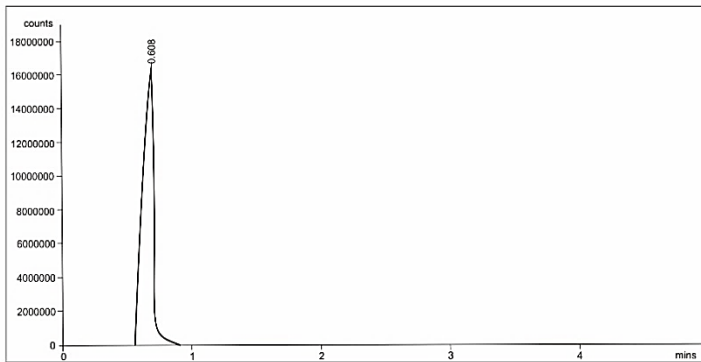
benzil alkohol (%) didapatkan dengan membuat kurva kalibrasi (Lampiran) benzil alkohol dengan Internal Standart metil asetoasetat, sesuai komposisi pada Tabel 3.1.

Sebelum dikarakterisasi, produk ditambahkan dengan *Internal Standart* metil asetoasetat dengan perbandingan 50 μ L:10 μ L. Contoh kromatogram hasil reaksi esterifikasi dengan rasio 1:4, *loading katalis* 2,5%, selama 8 jam pada suhu 225 °C ditunjukkan pada Gambar 4.15. Kromatogram tersebut memiliki tiga puncak, yaitu pada waktu retensi 0,457; 0,602; dan 0,785 menit. Berdasarkan hasil analisa GC benzil alkohol memiliki puncak pada waktu retensi sekitar 0,608 menit (Gambar 4.16), sedangkan *Internal Standart* metil asetoasetat memiliki puncak pada waktu retensi sekitar 0,467 menit (Gambar 4.17). Hal ini menunjukkan bahwa kromatogram hasil reaksi menunjukkan puncak benzil alkohol pada waktu retensi 0,457 menit dan puncak *Internal Standart* metil asetoasetat pada waktu retensi 0,602 menit.

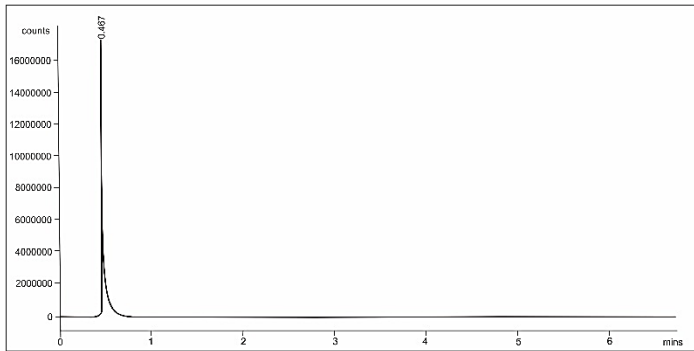
Perhitungan konversi benzil alkohol (%) pada reaksi esterifikasi diperoleh menggunakan kurva baku. Tabel 4.5 menunjukkan jumlah konversi benzil alkohol (%) pada reaksi esterifikasi berdasarkan analisa dengan GC. Berdasarkan hasil tersebut, peningkatan suhu reaksi dapat meningkatkan konversi benzil alkohol (%), hal ini sesuai dengan data konversi asam asetat (%) yang semakin meningkat dengan kenaikan suhu reaksi



Gambar 4. 15 Kromatogram hasil esterifikasi pada suhu 150°C



Gambar 4. 16 Kromatogram benzil alkohol



Gambar 4. 17 Kromatogram *Internal Standart* metil asetoasetat

Tabel 4. 5 Konversi benzil alkohol (%) pada reaksi esterifikasi selama 8 jam

Katalis	Suhu reaksi (°C)	Konversi (%)
Blank	150	22,11
HY	150	44,40
	175	53,67
	200	58,28
	225	60,45

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1. Kesimpulan

Zeolit HY telah disintesis dengan metode hidrotermal dari kaolin Bangka Belitung tanpa *pre-treatment* sebagai sumber silika dan alumina. Aktivitas katalis HY diamati pada reaksi esterifikasi asam asetat dan benzil alkohol dengan konversi asam asetat tertinggi 97,97% diperoleh dengan metode titrasi, sedangkan konversi benzil alkohol tertinggi 60,45% dihitung dari GC. Kedua hasil konversi ini diperoleh pada suhu reaksi 225 °C selama 8 jam, rasio mol reaktan 1:4 (asam asetat: benzil alkohol), dan *loading* katalis 2,5% wt.

5.2. Saran

Perlu dilakukan karakterisasi pada hasil reaksi esterifikasi menggunakan GC-MS untuk mengetahui selektivitas produk.

“Halaman sengaja dikosongkan”

DAFTAR PUSTAKA

- Abbas, A.S., Abbas, R.N. (2013). Kinetic study and simulation of oleic acid esterification over prepared NaY zeolite catalyst. *Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering*. 4. 35-43.
- Ackley, M. W., Rege, S. U., Saxena, H. (2003). Application of natural zeolites in the purification and separation of gases. *Microporous and Mesoporous Materials*. 61. 25-42.
- Adamson, A. W., (1990). Physical Chemistry of Surface. John Wiley & Sons, Inc. New York.
- Ayele, L., Perez-Pariente, J., Chebude, Y., Diaz, I. (2016). Conventional versus alkali fusion synthesis of zeolite A from low grade kaolin. *Applied Clay Science*. 132-133. 485-490.
- Baerlocher, C. H., Meier, W.M., Olson, D.H. (2001). Atlas of Zeolite Framework Types. Revised Edition, USA Elsevier.
- Barrer, R.M. (1982). Hydrothermal chemistry of zeolites. Academic Press, the University of California.
- Belver, C., Munoz, M. A.B., Vicente, M.A. (2002). Chemical activation of a kaolinite under acid and alkaline condition. *Chemistry of Materials*. 14. 2033-2043.
- Belviso, C., Cavalcante, F., Lettino, A., Fiore, S. (2013). A and X-type zeolite synthesized from kaolinite at low temperature. *Applied Clay Science*. 80-81. 162-168.
- Belviso, C., Cavalcante, F., Gennaro, S. D., Lettino, A., Palma, A., Ragone, P., Fiore, S. (2014). Removal of Mn from aqueous solution using fly ash and its hydrothermal synthetic zeolite. *Journal of Environmental Management*. 137. 16-22.

- Berger, C., Glaser, R., Rackoczy, R. A., Weitkamp, J. (2005). The synthesis of large crystals of zeolite Y re-visited. *Microporous and Mesoporous Materials*. 83. 333-344.
- Breck, D. W. (1974). Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Uses. New York: John Wiley.
- Brundle, C. R., Evans, C. A., Wilson, S. (2001). Encyclopedia of materials characterization. Manning Publication, USA.
- Byrappa K., Yshimura, M., (2001). 10: Hydrothermal Technology- Hydrothermal Processing of Materials. *Handbook of Hydrothermal Technology (1st edition)*. 754-845.
- Byrappa K., Yoshimura, M., (2013). 1: Hydrothermal Technology – Principles and Application. *Handbook of Hydrothermal Technology (2nd edition)*. 1-49.
- Byrappa K., Yoshimura, M., (2013). 5: Hydrothermal Growth of Some Selected Crystals. *Handbook of Hydrothermal Technology (2nd edition)*. 177-276.
- Cahyo, Y.I. (2016). Pengaruh rasio molar terhadap sintesis zeolit Y dari kaolin Bangka Belitung. Tugas Akhir. Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya.
- Castellano, M., Turturro, A., Riani, P., Montanari, T., Busca, G. (2010). Bulk and surface properties of commercial kaolin. *Applied Clay Science*. 48. 446-456.
- Chandrasekhar, S., Pramada, P. N. (2008). Microwave assisted synthesis of zeolite A from metakaolin. *Microporous and Mesoporous Materials*. 108. 152-161.
- Cheng, H., Liu, Q., Yang, J., Ma, S., Frost, R. L. (2012). The thermal behavior of kaolinite intercalation complexes-a review. *Thermochimica Acta*. 545. 1-13.
- Clark, J.H., Rhodes, C.N. (2000). Clean synthesis using porous inorganic solid catalysis and supported reagents. The Royal Society of Chemistry, Cambridge. 1-15.

- Corma, A. (1997). Solid acid catalysts. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 2. 63-75.
- Cullity, B. D., Stock, S.R. (2001). Elements of X-ray Diffraction. Prentice Hall, New Jersey.
- Cundy, C., Cox, P. (2005). The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, Intermediates and Reaction Mechanism. *Microporous and Mesoporous Materials*. 82. 1-78.
- Demortier, A., Gobeltz, N., Leliur, J. P., Duhayon, C. (1999). Infrared evidence for the formation of an intermediate compound during the synthesis of zeolite NaA from metakaolin. *International Journal of Inorganics Materials*. 1. 129-134.
- Doyle, A.M., Albayati, T.M., Abbas, A.S., Alismaeel, Z.T. (2016). Biodiesel production by esterification of oleic acid over zeolite Y prepared from kaolin. *Renewable Energy*. 97. 19-23.
- Du, C., Yang, H. (2012). Investigation of the physicochemical aspects from natural kaolin to Al-MCM-41 mesoporous materials. *Journal of Colloid and Interface Science*. 369. 216-222.
- Emeis, C. A. (1993). Determination of integrated molar extinction coefficients for infrared absorption of pyridine adsorbed on solid acid catalyst. *Journal of Catalysis*. 141. 347-354.
- Flanigen, E. M., (1974). Infrared structural studies of zeolite frameworks. American Chemical Society: Washington DC.
- Gates, B.C. (1992). Catalytic Chemistry. John Willey & Sons, Inc. New York.
- Gedde, U. W. (1995). Polymer Physics, 1st edition. Chapman & Hall, London.

- Georgiev, D., Bogdanov, D., Angelova, K., Markovska, I., Hristov, Y. (2009). Synthetic zeolite-structure, classification, current trends in zeolites synthesis. *International Science Conference*. 7. 1-5.
- Grim, R. E. (1968). Clay mineralogy, second edition. New York: Mc. Graw-Hill.
- Hay, R. L. (1996). Zeolites and zeolitic reaction in sedimentary rocks. California: Dept. Geology and Geophysics, University of California.
- Hense, E. J. M., Poduval, D. G., Degimenci, V., Ligthart, D. A. J. M., Chen, W., Mauge, F., Riggutovan, M. S., Veen, J. A. R. (2012). Acidity characterization of amorphous silica-alumina. *Journal of Physical Chemistry*. 116.21416-21429.
- Hildebrando, E. A., Andrade, C. G. B., Junior, C. A. F., Angelica, R. S., Valenzuela-Diaz, F. R. (2014). Synthesis and characterization of zeolite NaP using kaolin waste as a source of silicon and aluminium. *Material Research*.
- Hiyoshi, N., (2012). Nanocrystalline sodalite: Preparation and application to Epoxidation of 2-cyclohexen-1-one with hydrogen peroxide. *Applied Catalysis A: General*. 419-420. 164-169.
- Holilah. (2013). Optimasi produk biodiesel dari minyak Kemiri Sunan dengan katalis NaOH. Tesis. Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya.
- Iftitahiyah, V.N. (2017). Esterifikasi asam asetat menggunakan katalis zeolit X dari kaolin Bangka Belitung. Tesis. Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya.
- Jermy, B. R., Panduragan, A. (2005). Catalytic application of Al-MCM-41 in the esterification of acetic acid with various alcohol. *Applied Catalyst A: General*. 288. 25-33.

- Jha, B., Singh, D.N. (2014). A three-step process for purification of fly ash zeolite by hydrothermal treatment. *Applied Clay Science*. 90. 122-129.
- Jin, H., Ansari, M. B., Jeong, E. Y., Park, S. E. (2012). Effect of mesoporosity on selective benzylation of aromatics with benzyl alcohol over mesoporous ZSM-5. *Journal Catalysts*. 291. 55-62.
- Jumaeri., Sutarno., Kunarti, E. S., Santosa, S. J. (2009). Pengaruh konsentrasi NaOH dan temperatur pada sintesis zeolit dari abu layang secara alkali hidrotermal. *Jurnal Zeolit Indonesia*. 8. 22-32.
- Kayadoe, V. (2012). Pengaruh rasio zeolit: Sukrosa pada sintesis karbon ter-template zeolit Y. Tesis. Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya.
- Khabuanchalad, S., Khemthong, P., Prayoonpokarach, S., Wittayakun, J. (2008). Transformation of zeolite NaY synthesized from rice husk silica to NaP during hydrothermal synthesis. *Suranaree Journal of Science and Technology*. 15. 225-231.
- Kim, H.S., Yoon, K.B. (2014). Preparation and characterization of CdS and PbS quantum dots in zeolite Y and their application for non-linear optical materials and solar cell. *Coordination Chemistry Reviews*. 263-264. 239-256.
- Kirumakki, S. R., Nagaraju, N., Chary, K. V. (2006). Esterification of alcohols with acetic acid over zeolites H β , HY and HZSM5. *Applied Catalysis A: General*. 299. 185-192.
- Kirumakki, S. R., Vijayashree, S., Nagaraju, N. (2001). Catalytic esterification of benzyl alcohol with acetic acid by zeolites and their modified forms. *Indian Journal of Chemical Technology*. 8. 362-267.

- Kirumakki, S.R., Nagaraju, N., Narayanan, S. (2004). A comparative esterification of benzyl alcohol with acetic acid over zeolite H β , HY and HZSM-5. *Applied Chemistry A: General*. 273. 1-9.
- Kovo, A.S., Hernandez, O., Holmes, S.M. (2009). Synthesis and characterization of zeolite Y and ZSM-5 from Nigerian Ahoko Kaolin using a novel, lower temperature, metakaolinization technique. *Journal of Materials Chemistry*. 19. 6207-6212.
- Kusumaningtyas, D.T., Prasetyoko, D., Suprpto, S., Triwahyono, S., Jalil, A.A., Rosidah, A. (2017). Esterification of benzyl alcohol with acetic acid over mesoporous H-ZSM-5. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering and Catalysis*. 12(2). 243-250.
- Layman, K. A., Ivey, M. M., Hieminger, J. C. (2003). Pyridine adsorption and acid/base complex formation on ultrathin film of γ -Al₂O₃ on NiAl (100). *Journal of Physical Chemistry B*. 107. 8538-8546.
- Liu, H., Peng S., Shu, L., Chen, T., Bao, T., Frost, R. L. (2013). Magnetic zeolite NaA: Synthesis, characterization based on metakaolin and its application for the removal of Cu²⁺, Pb²⁺. *Chemosphere*. 91. 1539-1546.
- Lobachev, A.N. (1973). Crystalization process under hydrothermal conditions. *Crystallography and Scattering Methods*. viii-256.
- Mackinnon, I. D. R., Millar, G. J., Stolz, W. (2010). Low temperature synthesis of zeolite N from kaolinites and montmorillonites. *Applied Clay Science*. 48. 622-630.
- Mekala, M., Thamida, S. K., Goli, V. R. (2013). Pore diffusion model to predict the kinetics of heterogeneous catalytic esterification of acetic acid and methanol. *Chemical Engineering Science*. 104. 565-573.

- Miao, S., Shanks, B. H. (2011). Mechanism of acetic acid esterification over sulfonic acid-functionalized mesoporous silica. *Journal of Catalyst*. 279. 136-143.
- Mitran, G., Mako, E., Redey, A., Marcu, I. C. (2012). Esterification of acetic acid with N-butanol using vanadium oxides supported on γ -alumina. *Comptes Rendus Chimie*. 15. 793-798.
- Mohamed, R. M., Khalid, I. A., Barakat, M.A. (2015). Rice husk ash as a renewable source for the production of zeolite NaY and its characterization. *Arabian Journal of Chemistry*. 8. 48-53.
- Molina, A., Poole, C. (2004). A comparative study using two methods to produce zeolite from fly ash. *Minerals Engineering*. 17. 167-173.
- Murayama, N., (2002). Mechanism of zeolite synthesis from coal fly ash by alkali hydrothermal reaction. *International Journal of Mineral Processing*. 64. 1-17
- Murray, H. H. (2000). Traditional and new application for kaolin seccite, and palygorskite: a general overview. *Applied Clay Science*. 17. 207-221.
- Musyoka, N. M., Petrik, L.F., Fatoba, O.O., Hums, E. (2013). Synthesis of zeolite from coal fly ash using mine waters. *Minerals Engineering*. 53. 9-15.
- Nandiwale, K.Y., Galande, N.D., Raut, S.A., Bokade, V.V. (2015). Benzylolation of acetic acid to benzyl acetate over highly active and reusable micro/meso H-ZSM-5. *Chemical Engineering Research and Design*. 93. 584-590.
- Niwa, M., Katada, N., Okumura, K. (2010). Characterization and design of zeolite catalyst: Solid activity, shape selectivity and loading properties. *Physical Chemistry*. 141. x-186.

- Ojha, K., Pradhan, N. C., Amarnath, S. (2004). Zeolite from fly ash: synthesis and characterization. *Bulletin of Material Science*. 27. 555-567.
- Osgilio, L., Romanelli, G., Banco, M. (2010). Alcohol acetylation with acetic acid using borated zirconia as catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 316. 52-58
- Osman, M., Atanda, L., Hossain, M. M., Al-Khattaf, S., (2013). Kinetics modelling of disproportionation and ethylation of ethylbenzene over H-ZSM-5: Effect of Si/Al ratio. *Chemical Engineering Journal*. 222. 489-511.
- Oyinade, A., Kovo, A. S., Hill, P. (2016). Synthesis, characterization and ion exchange isotherm of zeolite Y using Box-Behnken design. *Advanced Powder Technology*. 27. 750-755.
- Pan, F., Lu, X., Wang, Y., Chen, S., Wang, T., Yan, Y. (2014). Synthesis and crystallization kinetics of ZSM-5 without organic template from coal-series kaolinite. *Microporous and Mesoporous Material*. 184. 134-140.
- Pan, Y., Alam, M. A., Wang, Z., Wu, J., Zhang, Y., Yuan, Z. (2016). Enhanced esterification of oleic acid and methanol by deep eutectic solvent assisted amberlyst heterogeneous catalyst. *Bioresource Technology*. 220. 543-305
- Peter, T. A., Benes, N. E., Holmen, A. Keurentjes, J. T. F (2006). Comparison of commercial solid acid catalysis for esterification of acetic acid with butanol. *Applied Catalysis A: General*. 297. 182-188.
- Phung, T. K., Carnasciali, M. M., Finocchio, E., Busca, G. (2014). Catalytic conversion of ethyl acetate over faujasite zeolites. *Applied Catalysis A: General*. 470. 72-80.

- Platon, A., Thomson, W. J. (2003). Quantitative Lewis/Brønsted ratios using DRIFTS. *Applied Catalysis Ind. Eng. Chem.* 42. 5988-5992.
- Prasad, M. S., Reid, K. J., Murray, H. H. (1991). Kaolin: processing, properties and application. *Applied Clay Science.* 87-119.
- Rayalu, S., Meshram, S.U., Hasan, M.Z. (2000). Highly crystalline faujasitic zeolites from coal fly ash. *Journal of Hazardous Materials.* B77. 123-131.
- Rizaldi, N. (2017). Pengaruh rasio mol $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ pada pembentukan zeolit Y dari kaolin melalui tahap metakaolinisasi. Tugas Akhir. Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya.
- Robert, R. M., Gilbert, J. C., Lynn, B. R., Alan, S. W. (1974). An introduction to modern experimental organic chemistry, 2nd edition. Holt, Reinhart and Wiston, Inc, USA.
- Robson, H., Lillerud, K. (2001). Verified synthesis of zeolitic materials second revised edition. Elsevier Science.
- Sarath, K.R., Vijayashree, S., Nagaraju, N. (2001) Catalytic esterification of benzyl alcohol with acetic acid by zeolites and their modified forms. *Indian Journal of Chemistry Technology.* 8. 362-367.
- Sastroamidjojo., Harjono. (1991). Kromatografi. Liberti, Yogyakarta.
- Sharma, S. K., Mudhoo, A. (2011). Green chemistry for environmental sustainability. NRC Press, Taylor and Francis Group, New York.
- Shekdon, R., Arends I. W. C. E., Hanefeld, U. (2007). Green chemistry and catalysis. Wiley-VHC Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

- Sibilia, P. (1996). Guide to material characterization and chemical analysis, 2nd edition. John Willey-VCH, New York.
- Silverstein, R. M., Bassler, C. G., Morrill, T. C. (1984). Penyidikan Spektrometri Senyawa Organik, edisi ke-4. Jakarta: Erlangga.
- Smart L., Moore, E. (1993). Solid state chemistry: An introduction 1st edition. London: Chapman & Hall University and Professional Division.
- Smith, K. C. S., Oatley, C. W. (1995). The scanning electron microscope and its fields on application. *British Journal of Applied Physics*. 6. 391.
- Solomon, T. W. G., Fryhle, C. B. (2004). Organic Chemistry 8th edition. John Willey & Sons, New York.
- Soltani, S., Rashid, U., Al-Resayes, S.I., Nehdi, A.A. (2016). Recent progress in synthesis and surface functionalization of mesoporous acidic heterogenous catalysts for esterification of free fatty acid feedstocks: A review. *Energy Conversion and Management*. 141. 183-205.
- Tan, Q., Bao, X., Song, T., Fan, Y., Shi, G., Shen, B., Liu, C., Gao, X. (2007). Synthesis, characterization and catalytic properties of hydrothermally stable macro-meso-microporous composite materials synthesized via in situ assembly of preformed zeolite Y nanoclusters on kaolin. *Journal of Catalysis*. 251. 69-79.
- Tanaka, H, Fujii, A., Fujimoto, A., Tanaka, Y. (2008). Microwave-assisted two-step process for the synthesis of a single-phase Na-A zeolite from coal fly ash. *Advanced Powder Technology*. 19. 83-94.
- Treacy, M. M. J., Higgins, J.B. (2001). Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites. Oxford: John & Willey Sons Inc.

- Wang, B., Ma, H. (1998). Factors affecting the synthesis of microsized NaY zeolite. *Microporous Mesoporous Material*. 25. 131-136
- Wang, J. Q., Huang, Y. X., Pan, Y., Mi, J. X. (2016). New hydrothermal route for the synthesis of high purity nanoparticles of zeolite Y from kaolin and quartz. *Microporous and Mesoporous Material*. 232. 77-85.
- Warsito, S., Sriatun., Taslimah. (2008). Pengaruh penambahan surfaktan CTMABr pada sintesis zeolit Y. Universitas Diponegoro, Semarang.
- Weitkamp, J. (2000). Zeolites and catalysis. *Solid State Ionics*. 131. 175-188
- West. (2014). *Fundamental Analytical Chemistry* 9th edition. USA: Brooks/Cole-Thmpson: Learning.
- Wittayakun, J., Khemthong, P., Prayoonpokarach, S. (2007). Synthesis and characterization of zeolite NaY from rice husk silica. *Korean Journal of Chemistry Engineering*. 25. 861-864.
- Xu, B., Bordiga, S., Prins, R., van Bokhoven, J.A. (2007). Effect of framework Si/Al ratio and extra-framework aluminium on the catalytic activity of Y zeolite. *Applied Catalysis A: General*. 333. 245-253.
- Yani, A., Destiarti, L., Wahyuni, N. (2013). Sintesis zeolit A dengan variasi sumber silika dan alumina. Universitas Tanjungpura. 2. 1-6.
- Yao, J., Zhang, L., Wang, H., (2008). Synthesis of nanocrystalline sodalite with organic additives. *Materials Letters*. 62. 4028-4030.
- Zahro, A., Amalia., Adi, T.K., Aini, N. (2014). Sintesis dan karakterisasi zeolit Y dari abu ampas tebu variasi rasio molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ dengan metode sol gel hidrotermal. *Alchemy*. 3. 108-117.

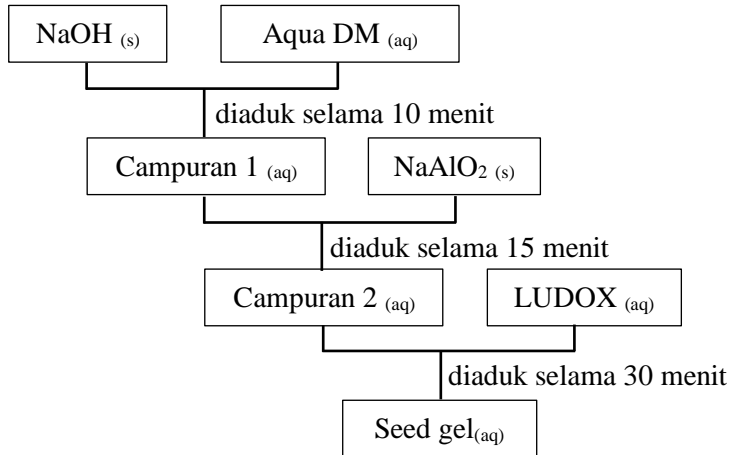
- Zhang, Y., Gao, W., Cui, L. (2007). In-situ growth of ZSM-5 zeolite on acid-activated metakaolin. *Studies in Surface Science and Catalysis*. 170. 462-432.
- Zhao, J., Wang, G., Qin, L., Li, H., Chen, Y. Liu, B. (2016). Synthesis and catalytic cracking performance of mesoporous zeolite Y. *Catalysis Communications*. 73. 98-102.

LAMPIRAN

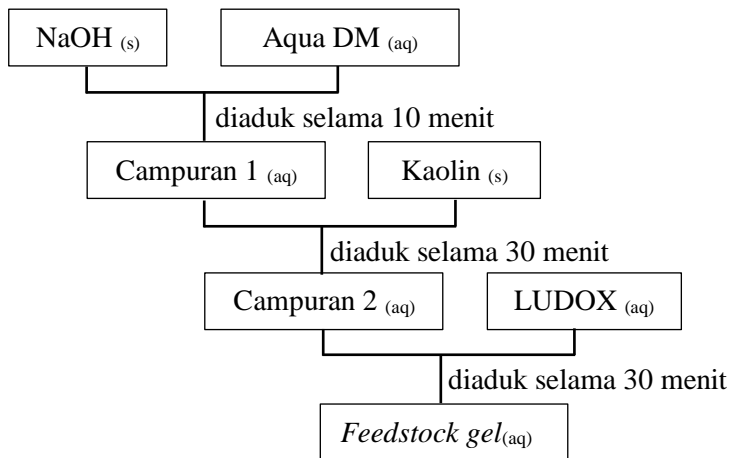
LAMPIRAN I: Skema Kerja Penelitian

1. Skema kerja sintesis zeolit NaY dari kaolin Bangka Belitung

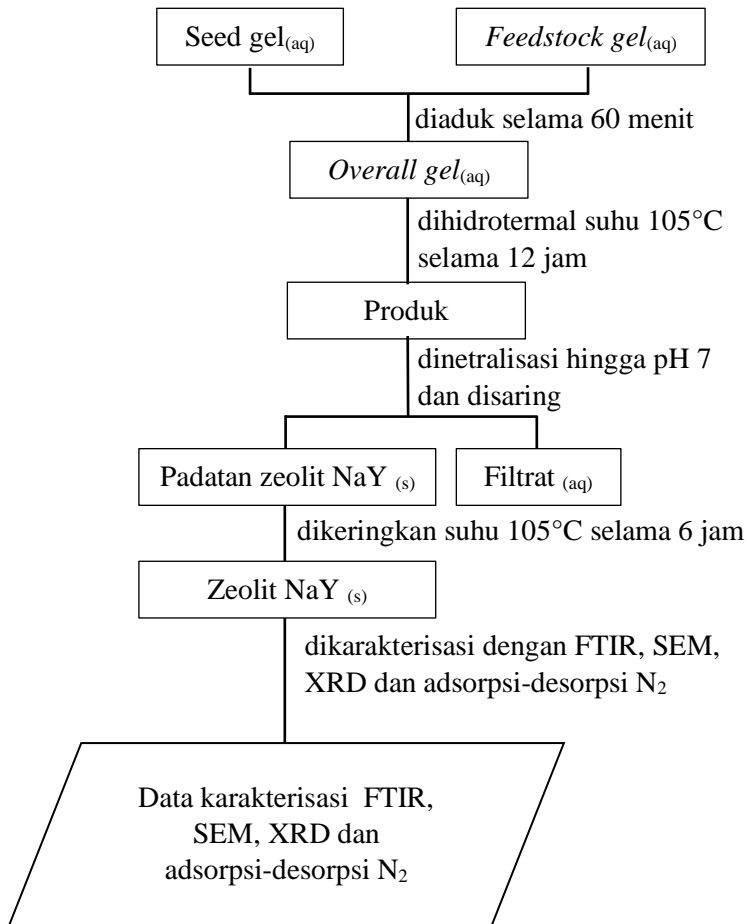
a. Pembuatan *Seed gel*



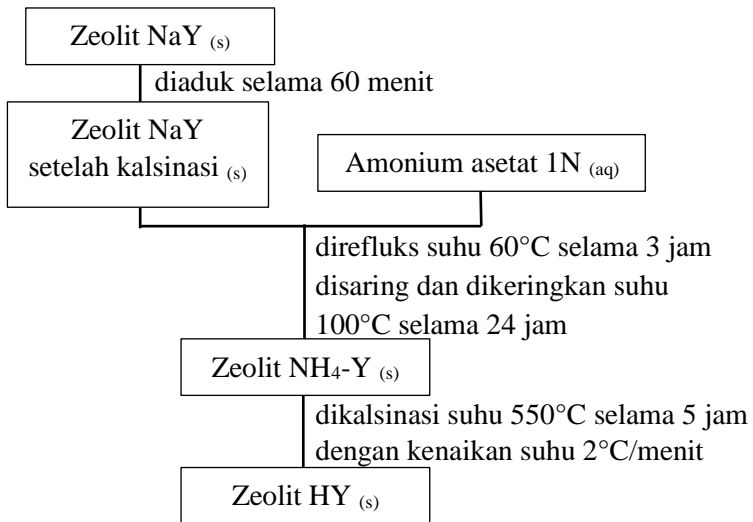
b. Pembuatan *Feedstock gel*



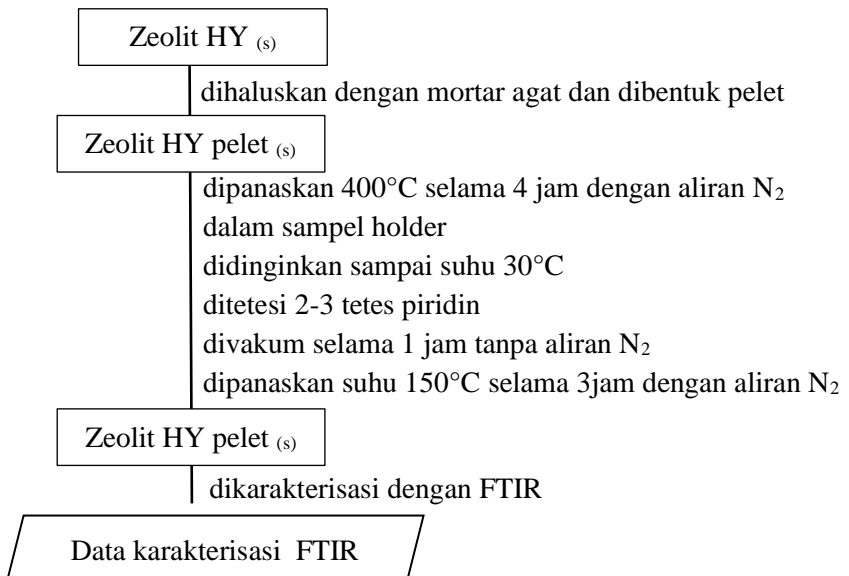
c. Pembuatan *Overall gel*



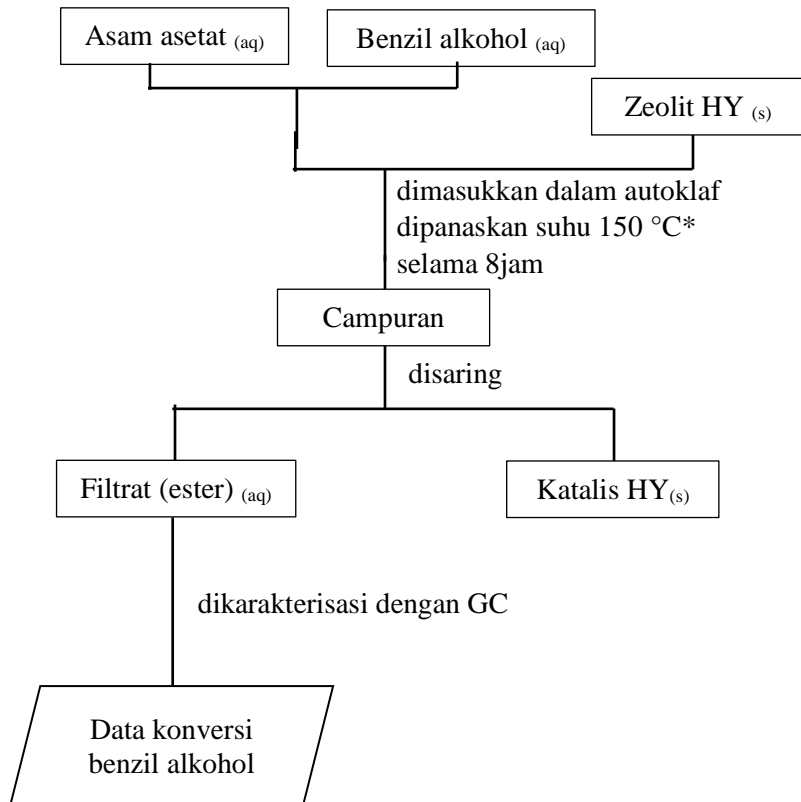
2. Skema kerja pertukaran ion NaY



3. Skema kerja analisis keasaman permukaan zeolit HY

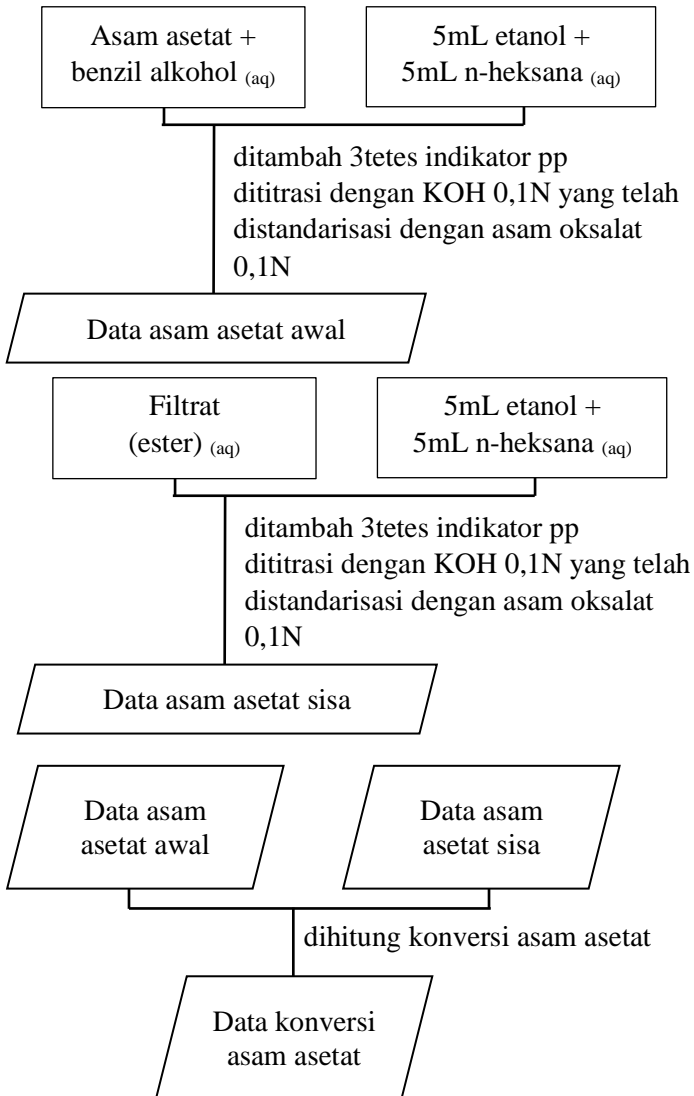


4. Skema kerja reaksi esterifikasi asam asetat



*variasi suhu reaksi 150 °C, 175 °C, 200 °C, dan 225 °C

5. Analisa kandungan asam asetat awal dan asam asetat sisa



LAMPIRAN II: Perhitungan

1. Perhitungan sintesis zeolit NaY

a. Komposisi Bahan

- NaAlO₂
 - Al₂O₃ = 53% (Mr=101,96 g/mol)
 - Na₂O = 42,5% (Mr= 62 g/mol)
- Kaolin
 - Al₂O₃ = 36% (Mr= 101,96 g/mol)
 - SiO₂ = 54,90 % (Mr= 60 g/mol)
- LUDOX
 - SiO₂= 30% (Mr= 60,09 g/mol)
 - H₂O= 70% (Mr= 18 g/mol)
- Air terdemineralisasi (Mr= 18 g/mol)
- NaOH pellet= 99% (Mr= 40 g/mol)

b. Perhitungan *Seed gel*

Komposisi molar *seed gel*

10,67 Na₂O : Al₂O₃ : 4 SiO₂: 180 H₂O

0,1067 Na₂O : 0,01 Al₂O₃ : 0,04 SiO₂: 1,8 H₂O

- 0,01 mol Al₂O₃

Massa Al₂O₃ = nx Mr

$$= 0,01 \text{ mol} \times 101,96 \text{ g/mol}$$

$$= 1,0196 \text{ g}$$

Persentase Al₂O₃ dalam NaAlO₂ = 53%, maka massa NaAlO₂ yang diambil adalah

$$\text{Massa NaAlO}_2 = \frac{\text{massa Al}_2\text{O}_3}{53\%}$$

$$= \frac{1,0196 \text{ g}}{53\%}$$

$$= 1,9238 \text{ g}$$

- 0,04 mol SiO₂

$$\begin{aligned} \text{Massa SiO}_2 &= n \times \text{Mr} \\ &= 0,04 \text{ mol} \times 60,09 \text{ g/mol} \\ &= 2,4036 \text{ g} \end{aligned}$$

Persentase SiO₂ dalam LUDOX = 30%, maka massa LUDOX yang ditambahkan adalah

$$\begin{aligned} \text{Massa LUDOX} &= \frac{\text{massa SiO}_2}{30\%} \\ &= \frac{2,4036 \text{ g}}{30\%} \\ &= 8,0120 \text{ g} \end{aligned}$$

- 1,8 mol H₂O

$$\begin{aligned} \text{Massa H}_2\text{O} &= n \times \text{Mr} \\ &= 1,8 \text{ mol} \times 18 \text{ g/mol} \\ &= 32,4000 \text{ g} \end{aligned}$$

Persentase H₂O dalam LUDOX = 70%, maka massa H₂O dari LUDOX adalah

$$\begin{aligned} \text{Massa H}_2\text{O} &= 70\% \times \text{massa LUDOX} \\ &= 70\% \times 8,0120 \text{ g} \\ &= 5,6084 \text{ g} \end{aligned}$$

Massa H₂O yang harus ditambahkan adalah

$$\begin{aligned} \text{Massa H}_2\text{O} &= 32,4000 \text{ g} - 5,6084 \text{ g} \\ &= 26,7916 \text{ g} \end{aligned}$$

- 0,1067 mol Na₂O

Persentase Na₂O dalam NaAlO₂ = 42,5%, maka massa Na₂O dari NaAlO₂ adalah

$$\begin{aligned} \text{Massa Na}_2\text{O} &= 42,5\% \times \text{massa NaAlO}_2 \\ &= 42,5\% \times 1,9238 \text{ g} \\ &= 0,8176 \text{ g} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Mol Na}_2\text{O} &= \frac{0,8176 \text{ g}}{62 \text{ g/mol}} \\ &= 0,0132 \text{ mol} \end{aligned}$$

Maka NaOH yang perlu ditambahkan adalah

$$\begin{aligned} \text{Mol NaOH} &= 0,1067 \text{ mol} - 0,0132 \text{ mol} \\ &= 0,0935 \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Massa NaOH} &= 2 \times n \times \text{Mr} \\ &= 2 \times 0,0935 \text{ mol} \times 40 \text{ g/mol} \\ &= 7,4800 \text{ g} \end{aligned}$$

Jumlah massa bahan untuk pembuatan *seed gel* adalah

Bahan	Massa (g)
NaAlO ₂	1,9238
LUDOX	8,0120
H ₂ O	26,7916
NaOH	7,4800
Total	44,2074

Untuk membuat *overall gel*, massa *seed gel* yang ditambahkan ke dalam *feedstock gel* adalah 3,96 g

Massa masing masing bahan dalam *seed gel*

Bahan	Mol	Gram
Na ₂ O	0,1067	0,1067 mol x 62 g/mol = 6,6200 g
Al ₂ O ₃	0,01	0,01 mol x 101,96 g/mol = 1,0196g
SiO ₂	0,04	0,04 mol x 60 g/mol = 2,4036 g
H ₂ O	1,8	1,8 mol x 18 g/mol = 32,4180 g

Mol masing masing bahan dalam *seed gel* 3,96 g

Bahan	Mol
Na ₂ O	$\left(\frac{3,9600 \text{ g}}{44,2079 \text{ g}}\right) \times 0,1067 \text{ mol} = 0,0096 \text{ mol}$

Al ₂ O ₃	$\left(\frac{3,9600 \text{ g}}{44,2079 \text{ g}}\right) \times 0,01 \text{ mol} = 0,0009 \text{ mol}$
SiO ₂	$\left(\frac{3,9600 \text{ g}}{44,2079 \text{ g}}\right) \times 0,04 \text{ mol} = 0,0036 \text{ mol}$
H ₂ O	$\left(\frac{3,9600 \text{ g}}{44,2079 \text{ g}}\right) \times 1,8 \text{ mol} = 0,1612 \text{ mol}$

c. Perhitungan *Feedstock gel*

Pembuatan *feedstock gel*: *seed gel* yang harus ditambahkan untuk membentuk *overall gel* adalah 18:1.

Rasio perbandingan SiO₂ dan Al₂O₃ pada

$$\begin{aligned}
 \textit{feedstock gel} &: \textit{seed gel} \\
 (0,0648+0,0162) &: (0,036+0,0009) \\
 0,081 &: 0,0045 \\
 18 &: 1
 \end{aligned}$$

Rasio SiO₂ dan Al₂O₃ pada *feedstock gel*: *seed gel*

Spesi	Mol Al ₂ O ₃	Mol SiO ₂	Mol H ₂ O	Mol Na ₂ O
Seed gel	0,0009	0,0036	0,1612	0,0096
<i>Feedstock gel</i>	0,0162	0,0648	2,9160	0,0697
Rasio terhadap Al ₂ O ₃	1	4	180	4,3

Sehingga, komposisi molar pembuatan *feedstock gel* 0,0697 NaO: 0,0648 SiO₂: 0,0162 Al₂O₃: 2,9160 H₂O

- 0,0162 mol Al₂O₃
 Massa Al₂O₃ = n x Mr
 = 0,0162 mol x 101,96 g/mol

$$= 1,6517 \text{ g}$$

Persentase Al_2O_3 dalam kaolin = 36%, maka massa NaAlO_2 yang diambil adalah

$$\text{Massa kaolin} = \frac{\text{massa Al}_2\text{O}_3}{36\%}$$

$$= \frac{1,6517 \text{ g}}{36\%}$$

$$= 4,5881 \text{ g}$$

- 0,0648 mol SiO_2

$$\text{Massa SiO}_2 = n \times \text{Mr}$$

$$= 0,0648 \text{ mol} \times 60,09 \text{ g/mol}$$

$$= 3,8938 \text{ g}$$

Persentase SiO_2 dalam kaolin = 54,9%, maka massa SiO_2 dari kaolin adalah

$$\text{Massa SiO}_2 = 54,9\% \times \text{massa kaolin}$$

$$= 54,9\% \times 4,588 \text{ g}$$

$$= 2,5188 \text{ g}$$

Persentase SiO_2 dalam LUDOX adalah 30%, maka massa SiO_2 yang dibutuhkan dari LUDOX adalah

$$\text{Massa SiO}_2 = 3,8938 \text{ g} - 2,5188 \text{ g}$$

$$= 1,375 \text{ g}$$

$$\text{Massa LUDOX} = \frac{\text{massa SiO}_2}{30\%}$$

$$= \frac{1,375 \text{ g}}{30\%}$$

$$= 4,5833 \text{ g}$$

- 2,9160 mol H_2O

$$\text{Massa H}_2\text{O} = n \times \text{Mr}$$

$$= 2,916 \text{ mol} \times 18 \text{ g/mol}$$

$$= 52,488 \text{ g}$$

Persentase H₂O dalam LUDOX = 70%, maka massa H₂O dalam LUDOX adalah

$$\begin{aligned} \text{Massa H}_2\text{O} &= 70\% \times \text{massa LUDOX} \\ &= 70\% \times 4,5833 \text{ g} \\ &= 3,2083 \text{ g} \end{aligned}$$

Massa H₂O yang ditambahkan dari air demineralisasi adalah

$$\begin{aligned} \text{Massa H}_2\text{O} &= 52,488 \text{ g} - 3,2083 \text{ g} \\ &= 49,2797 \text{ g} \end{aligned}$$

- 0,0697 mol NaO

$$\begin{aligned} \text{Massa NaOH} &= 2 \times \text{Na}_2\text{O} \times 40 \text{ g/mol} \\ &= 2 \times (0,0162 \times 4,3) \text{ mol} \times 40 \text{ g/mol} \\ &= 5,5728 \text{ g} \end{aligned}$$

Jumlah massa bahan untuk pembuatan *feedstock* adalah

Bahan	Massa (g)
Kaolin	4,5881
LUDOX	4,5833
H ₂ O	49,2797
NaOH	5,5728
Total	64,0239

2. Pembuatan larutan asam oksalat 0,1N

Teoritis:

Dibuat larutan 100mL asam oksalat 1N dengan bahan dasar padatan $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($M_r=126,07\text{g/mol}$) dengan perhitungan sebagai berikut

$$\begin{aligned}M_{as.oksalat} &= \frac{N_{as.oksalat}}{\text{Valensi}} \\ &= \frac{0,1 N}{2} \\ &= 0,05M\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}M_{as.oksalat} &= \frac{m}{M_r} \times \frac{1000mL}{V} \\ 0,05M &= \frac{m}{126,07\text{g/mol}} \times \frac{1000mL}{100mL} \\ m &= 0,6303 g\end{aligned}$$

Praktik:

Massa timbang padatan $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,6311g dilarutkan dalam labu ukur 100mL dengan aquaDM

$$\begin{aligned}M_{as.oksalat} &= \frac{m}{M_r} \times \frac{1000mL}{V} \\ &= \frac{0,6311g}{126,07\text{g/mol}} \times \frac{1000mL}{100mL} \\ &= 0,05006M\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}N_{as.oksalat} &= M_{as.oksalat} \times \text{valensi} \\ &= 0,05006 M \times 2 \\ &= 0,1001 N\end{aligned}$$

Tanggal	Massa _{as.oksalat}	N _{as.oksalat}
26/04/2018	1,5783g dalam 250mL	0,10015N

3. Pembuatan larutan KOH 0,1N

Teoritis:

Dibuat larutan 2000 mL KOH 1N dengan bahan dasar padatan KOH 85% ($M_r=56,11\text{g/mol}$) dengan perhitungan sebagai berikut

$$\begin{aligned}M_{KOH} &= \frac{N_{KOH}}{\text{Valensi}} \\ &= \frac{0,1\text{ N}}{1} \\ &= 0,1\text{M} \\ M_{KOH} &= \frac{m}{M_r} \times \frac{1000\text{mL}}{V} \\ 0,1\text{M} &= \frac{m}{56,11\text{g/mol}} \times \frac{1000\text{mL}}{2000\text{mL}} \\ m &= \frac{11,222\text{ g}}{85\%} \\ m &= 13,2023\text{g}\end{aligned}$$

Praktik:

Massa timbang padatan KOH 85% 11,2525g dilarutkan dalam labu ukur 2000mL dengan aquaDM

$$\begin{aligned}M_{KOH} &= \frac{m}{M_r} \times \frac{1000\text{mL}}{V} \\ &= \frac{11,2525\text{g}}{56,11\text{g/mol}} \times \frac{1000\text{mL}}{2000\text{mL}} \\ &= 0,1003\text{M} \times 85\% \\ &= 0,0853\text{M} \\ N_{KOH} &= M_{KOH} \times \text{valensi} \\ &= 0,0853\text{ M} \times 1 \\ &= 0,0853\text{ N}\end{aligned}$$

Tanggal	Massa _{KOH}	N _{KOH}
26/04/2018	11,2525g	0,0853 N

4. Standarisasi larutan KOH 0,1N

Diambil larutan asam oksalat 0,1N dan dimasukkan dalam Erlenmeyer, kemudian ditambahkan dengan 3tetes indikator PP. Larutan dititrasi dengan KOH 0,1N hingga berubah warna dari tidak berwarna menjadi merah muda pada saat titik ekuivalen. Titrasi dilakukan sebanyak 3 kali (triplo).

$$\begin{aligned}N_{as.oksalat} \times V_{as.oksalat} &= N_{KOH} \times V_{KOH} \\0,1001N \times 10mL &= N_{KOH} \times 11,633mL \\N_{KOH} &= 0,8605 N\end{aligned}$$

Hasil standarisasi larutan KOH

Tanggal	V rata-rata	N _{KOH}
26/04/2018	11,967	0,08365
27/04/2018	11,967	0,08365
28/04/2018	11,667	0,08580
29/04/2018	11,6	0,08629

5. Reaksi esterifikasi

Perbandingan mol reaktan asam asetat : benzil alkohol = 1:4

(diperkecil $\frac{1}{20}$ = 0,05mol asam asetat: 0,2mol benzil alkohol)

Teoritis:

$$\begin{aligned}massa_{as.asetat} &= n_{as.asetat} \times Mr \\&= 0,05mol \times 60,05 \frac{g}{mol} \\&= 3,0025g\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}massa_{benzil\ alkohol} &= n_{benzil\ alkohol} \times Mr \\&= 0,2mol \times 108,14 \frac{g}{mol}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= 21,628g \\
 \text{massa}_{\text{katalis HY}} &= \text{massa}_{\text{as.asetat}} \times 2,5\% \\
 &= 3,0025g \times 2,5\% \\
 &= 0,075g
 \end{aligned}$$

6. Konversi asam asetat

Data perhitungan dan hasil reaksi menggunakan katalis HY, rasio molar 1:4, *loading* katalis HY 2,5%, reaksi selama 8 jam, suhu 150°C menggunakan reaktor autoklaf.

Massa AA (g)	3,0031	
Massa BA (g)	21,6640	
Massa HY (g)	0,0758	
Massa reaktan (g)	21,5631	
Massa produk (g)	18,9647	
Titration awal	Massa rata-rata (g)	1,0201
	V rata-rata (mL)	20,3334
Titration akhir	Massa rata-rata (g)	1,0188
	V rata-rata (mL)	5,2000

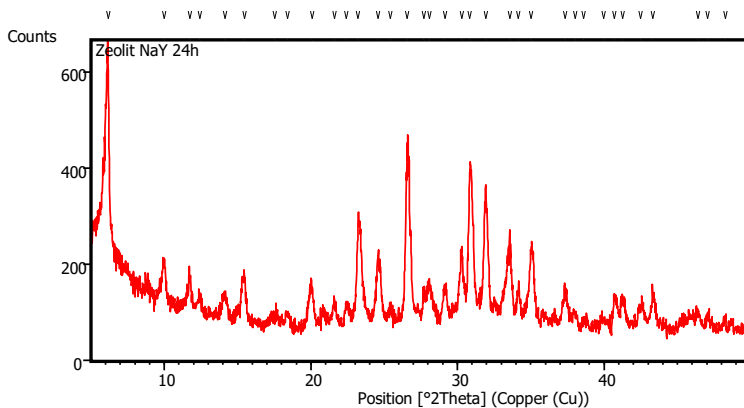
Perhitungan konversi asam asetat (%)

Sebelum reaksi	Sesudah reaksi
Volume AA+BA	
$V = \frac{m}{\rho}$ $V = \frac{1,0201g}{0,98 \text{ g/mL}}$ $V = 1,0409 \text{ mL}$	$V = \frac{m}{\rho}$ $V = \frac{1,0188g}{0,98 \text{ g/mL}}$ $V = 1,0396 \text{ mL}$

Konsentrasi asam asetat sisa	
$V_{AA} \times M_{AA} = V_{KOH} \times M_{KOH}$ $1,0409\text{mL} \times M_{AA} = 20,334\text{mL} \times 0,08365$ $M_{AA} = 1,6341\text{M}$	$V_{AA} \times M_{AA} = V_{KOH} \times M_{KOH}$ $1,0396\text{mL} \times M_{AA} = 5,20\text{mL} \times 0,08365$ $M_{AA} = 0,4184\text{M}$
Volume asam asetat sisa	
$n_{AA} = M_{AA} \times V_{AA}$ $n_{AA} = 1,6341\text{M} \times 1,0409\text{mL}$ $n_{AA} = 1,7009 \text{ mol}$ $V = \frac{m}{\rho}$ $V = \frac{21,5631\text{g}}{0,98 \text{ g/mL}}$ $V = 22,0032 \text{ mL}$ $\frac{1,0409 \text{ mL}}{22,0032\text{mL}} = \frac{1,7009 \text{ mol}}{x}$ $x = 35,9547 \text{ mol}$	$n_{AA} = M_{AA} \times V_{AA}$ $n_{AA} = 0,4184\text{M} \times 1,0396\text{mL}$ $n_{AA} = 0,4350 \text{ mol}$ $V = \frac{m}{\rho}$ $V = \frac{18,9647\text{g}}{0,98 \text{ g/mL}}$ $V = 19,3517 \text{ mL}$ $\frac{1,0396 \text{ mL}}{19,3517\text{mL}} = \frac{0,4350 \text{ mol}}{x}$ $x = 8,0973 \text{ mol}$
Konsentrasi total asam asetat sisa	
$M = \frac{n}{V}$ $M = \frac{35,9547 \text{ mol}}{22,0032 \text{ mL}}$ $M = 1,63407$	$M = \frac{n}{V}$ $M = \frac{8,0973 \text{ mol}}{19,3517 \text{ mL}}$ $M = 0,4184$
Konversi asam asetat (%)	
$\text{Konversi} = \frac{M_{AA \text{ awal}} - M_{AA \text{ akhir}}}{M_{AA \text{ awal}}} \times 100\%$ $\text{Konversi} = \frac{1,63407 - 0,4184}{1,63407} \times 100\%$ $\text{Konversi} = 74,3952\%$	

LAMPIRAN III: Karakterisasi zeolit Y

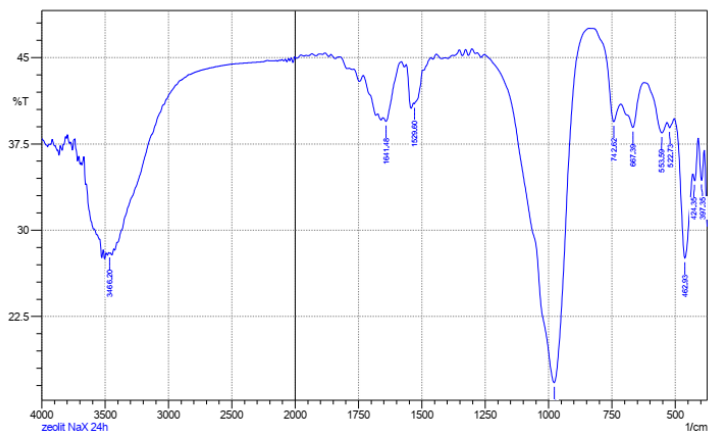
1. Diffraksi Sinar-X (XRD) dari zeolit NaY hasil sintesis



Pos. [$^{\circ}$ 2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [$^{\circ}$ 2Th.]	d-spacing [\AA]	Rel. Int. [%]
6.1780	425.55	0.1171	14.30652	100.00
10.0012	80.77	0.2007	8.84444	18.98
11.7388	61.63	0.1338	7.53890	14.48
12.4189	31.50	0.2007	7.12751	7.40
14.1254	45.68	0.2676	6.27007	10.73
15.4584	96.03	0.1004	5.73224	22.57
17.5125	15.65	0.6691	5.06424	3.68
18.3846	23.15	0.2676	4.82595	5.44
20.0584	82.68	0.2342	4.42686	19.43
21.5900	49.09	0.2007	4.11614	11.54
22.4122	46.73	0.2676	3.96698	10.98
23.2096	212.66	0.2007	3.83246	49.97
24.5564	148.00	0.1673	3.62523	34.78
25.4353	36.32	0.2007	3.50192	8.54
26.5722	357.61	0.2342	3.35462	84.04
27.7300	69.30	0.1673	3.21713	16.28
28.0973	92.59	0.2676	3.17591	21.76
29.1707	82.20	0.2676	3.06144	19.32
30.3243	141.65	0.1171	2.94755	33.29
30.8350	311.96	0.1171	2.89989	73.31

31.9311	298.35	0.1004	2.80280	70.11
33.5947	175.38	0.2342	2.66772	41.21
34.1557	74.29	0.1338	2.62518	17.46
35.0366	165.24	0.2342	2.56116	38.83
37.3564	80.96	0.2676	2.40728	19.03
38.0445	28.34	0.3346	2.36531	6.66
38.6063	19.77	0.3346	2.33217	4.65
39.9729	20.19	0.4015	2.25554	4.74
40.7052	68.65	0.1673	2.21663	16.13
41.2868	60.41	0.2676	2.18674	14.20
42.5001	45.30	0.3346	2.12708	10.64
43.3279	67.34	0.2676	2.08834	15.82
46.4100	30.38	0.2676	1.95658	7.14
47.0516	26.99	0.2676	1.93139	6.34
48.2654	18.20	0.2007	1.88562	4.28

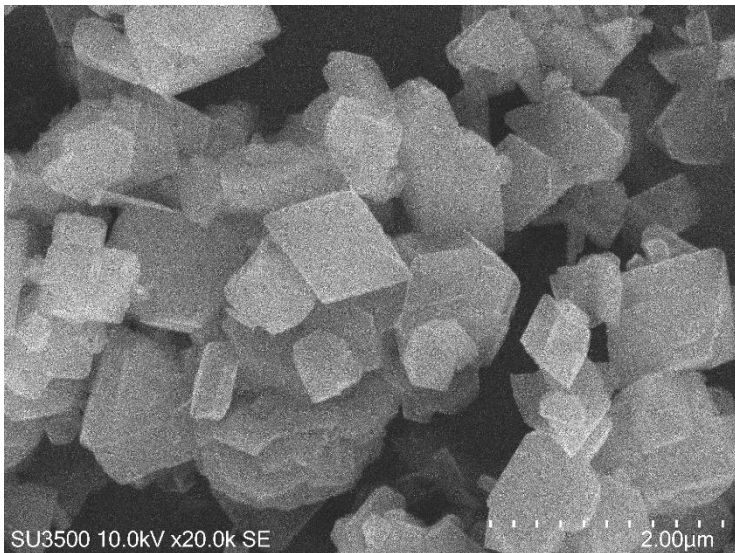
2. Spektroskopi *Fourier Transform Infrared* (FTIR) dari zeolit NaY hasil sintesis

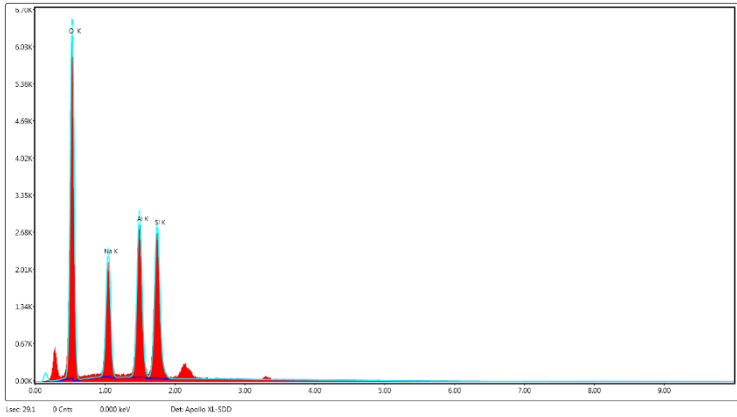
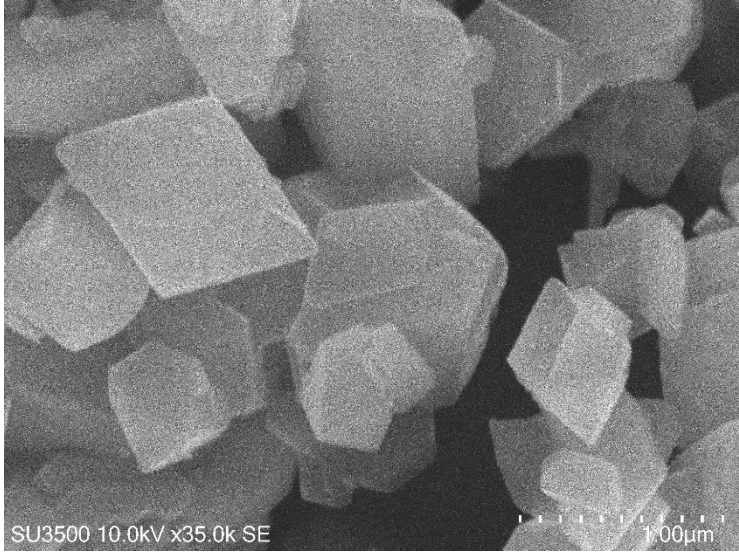


Peak	Intensity	Corr. Intensity	Base (H)	Base (L)	Area	Corr. Area
------	-----------	-----------------	----------	----------	------	------------

397.35	34.342	3.142	408.92	385.78	10.35	0.485
424.35	34.3	1.62	432.07	408.92	10.415	0.258
462.93	27.57	9.384	503.44	432.07	34.697	3.996
522.73	38.898	0.566	532.37	505.37	10.979	0.089
553.59	38.463	1.697	623.03	532.37	35.512	0.456
667.39	38.92	3.012	715.61	623.03	36.245	1.25
742.62	39.427	3.173	823.63	715.61	38.913	0.528
977.94	16.761	30.032	1253.77	840.99	195.428	57.775
1529.6	40.98	0.376	1533.46	1496.81	13.837	0.205
1641.48	39.461	1.073	1653.05	1579.75	27.679	0.164
3466.2	27.993	0.044	3471.98	3458.48	7.462	0.005

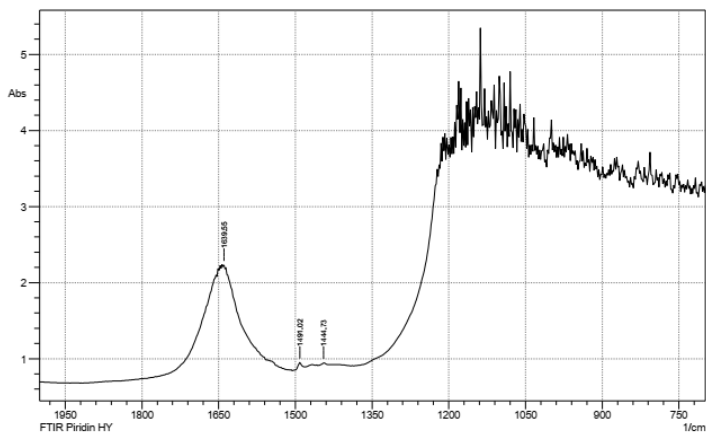
3. SEM-EDX dari zeolit NaY hasil sintesis





Element	Weight %	Atomic %	Error %
O K	49	60,8	6,19
Na K	17,04	14,71	6,44
Al K	16,68	12,27	4,85
Si K	17,28	12,21	4,93

4. FTIR piridin untuk uji keasaman katalis HY



Peak	Intensity	Corr. Intensity	Base (H)	Base (L)	Area	Corr. Area
1444.73	0.9433	0.0276	1456.3	1435.09	19.6788	0.2626
1491.02	0.9492	0.0732	1504.53	1483.31	18.993	0.5082
1639.55	2.2293	1.4206	1770.71	1514.17	328.6291	121.3454

5. Isoterm Adsorpsi-Desorpsi Katalis HY

ASAP 2020 V4.02 (V4.02 E)

Unit 1

Serial #: 2041

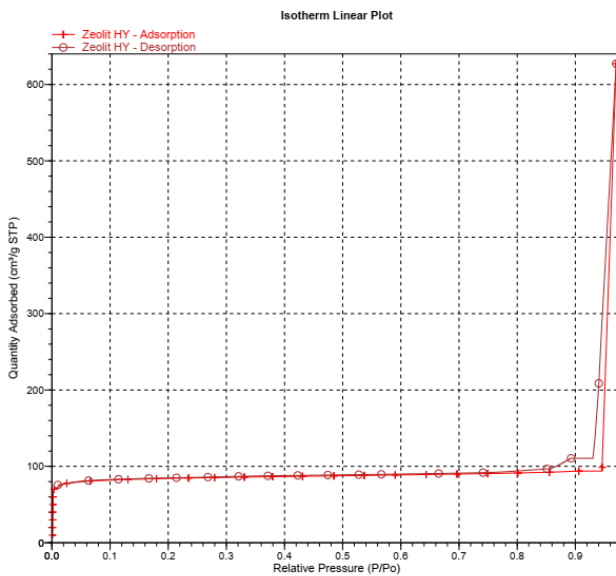
Page 5

Sample: Zeolite HY
Operator: Micromeritics
Submitter: ASAP 2020
File: C:\2020\DATA\000-344.SMP

Started: 5/22/2018 6:42:27AM
Completed: 5/22/2018 7:45:37PM
Report Time: 5/22/2018 7:45:37PM
Sample Mass: 0.2100 g
Cold Free Space: 83.9123 cm³
Ambient Temperature: 22.00 °C
Automatic Degas: Yes

Analysis Adsorptive: Ar
Analysis Bath Temp.: -195.454 °C
Thermal Correction: No
Warm Free Space: 27.4437 cm³ Measured
Equilibration Interval: 5 s
Low Pressure Dose: 10.000 cm³/g STP

Notes:

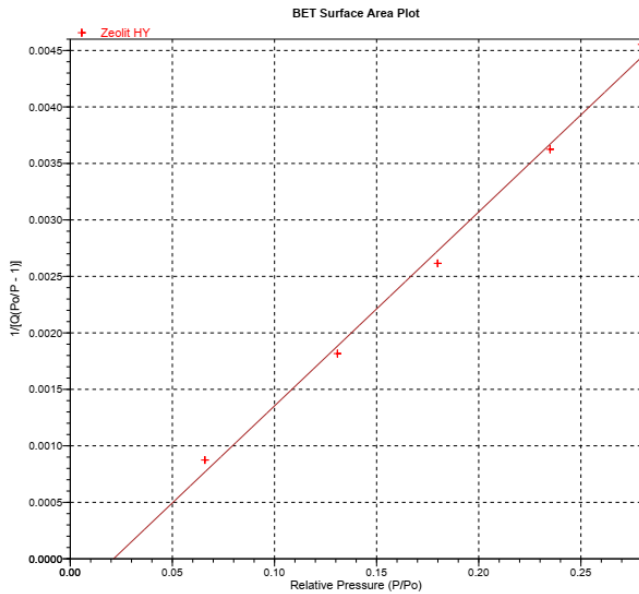


Sample: Zeolite HY
Operator: Micromeritics
Submitter: ASAP 2020
File: C:\2020\DATA\100-344.SMP

Started: 5/22/2018 6:42:27AM
Completed: 5/22/2018 7:45:35PM
Report Time: 5/22/2018 7:45:37PM
Sample Mass: 0.2100 g
Cold Free Space: 83.9129 cm³
Ambient Temperature: 22.00 °C
Automatic Degas: Yes

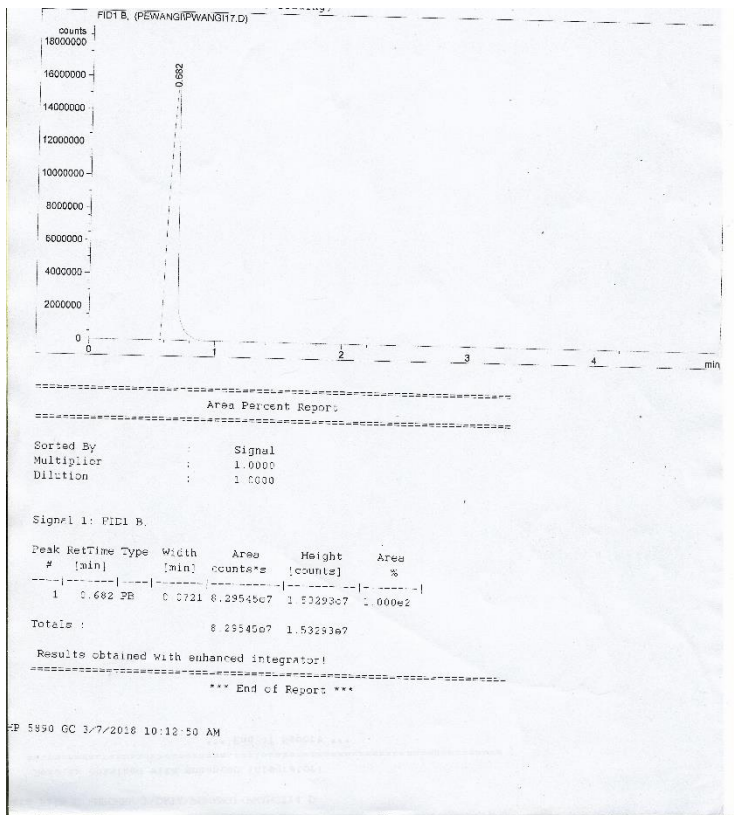
Analysis Adsorptive: Ar
Analysis Bath Temp.: -195.454 °C
Thermal Correction: No
Warm Free Space: 27.4437 cm³ Measured
Equilibration Interval: 5 s
Low Pressure Dose: 10.000 cm³/g STP

Notes:

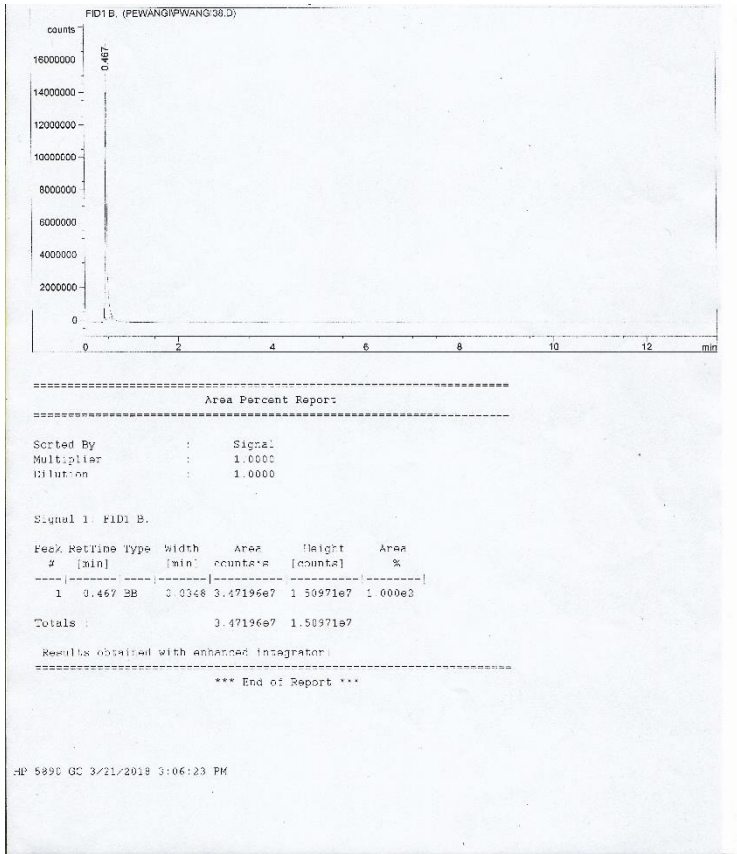


LAMPIRAN IV: Karakterisasi hasil esterifikasi asam asetat dan benzil alkohol

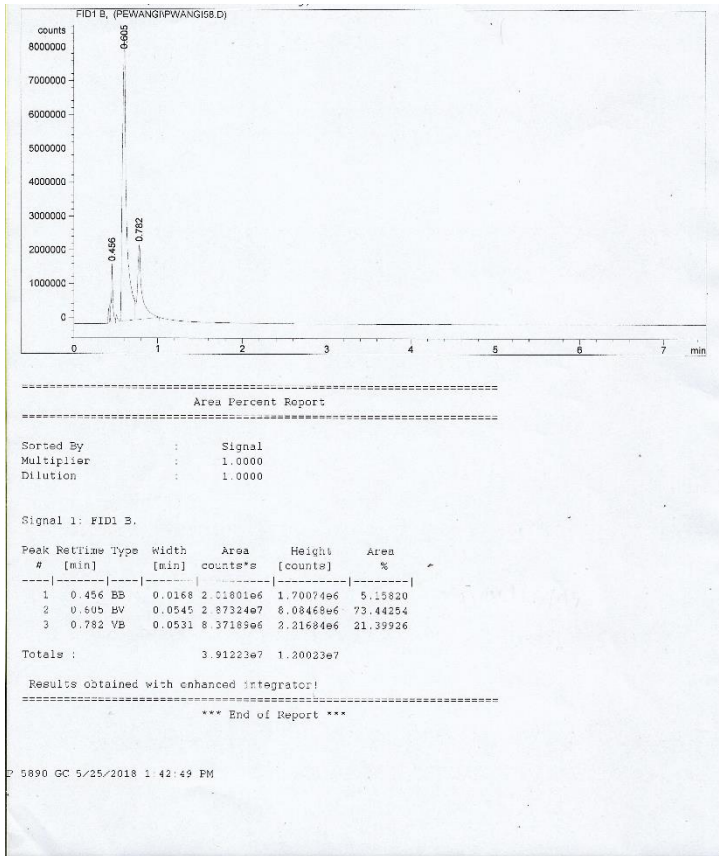
1. Kromatogram Benzil Alkohol



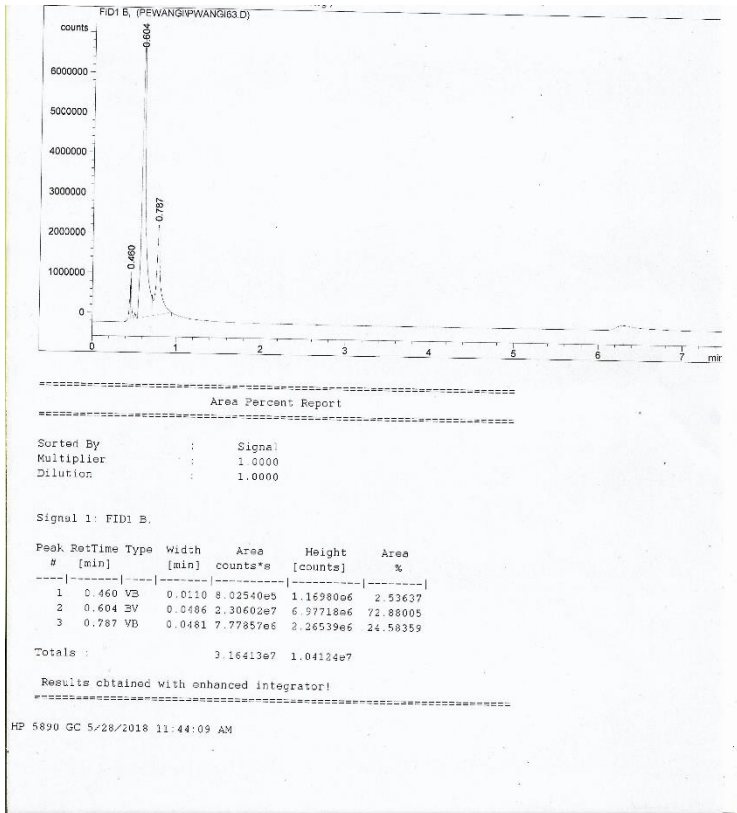
2. Kromatogram Metil Asetoasetat



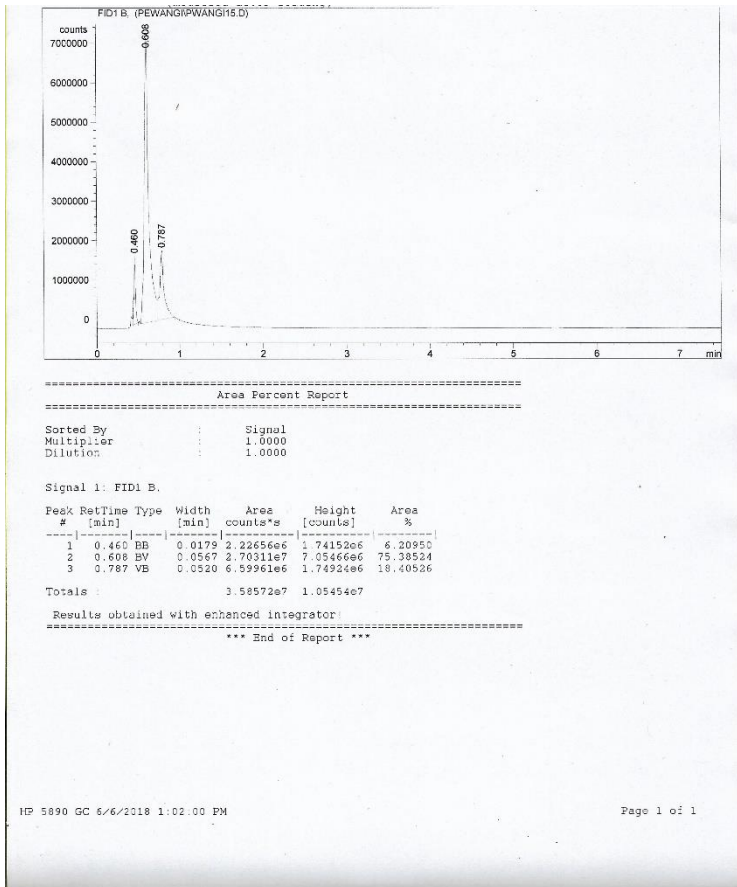
3. Kromatogram reaksi esterifikasi suhu 150 °C selama 8 jam tanpa katalis HY



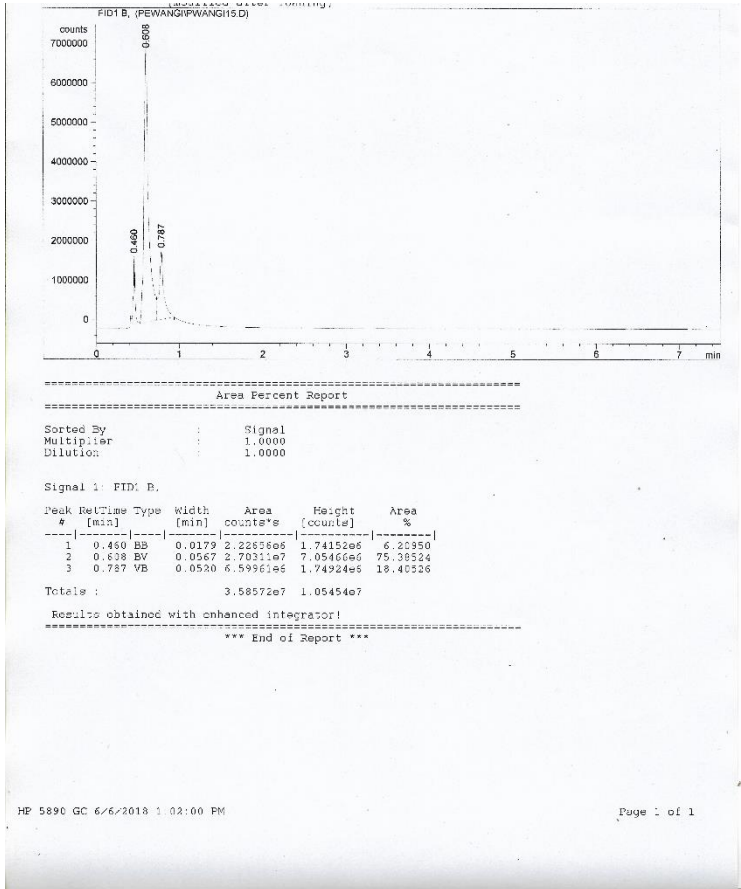
4. Kromatogram reaksi esterifikasi suhu 150 °C selama 8 jam menggunakan katalis HY



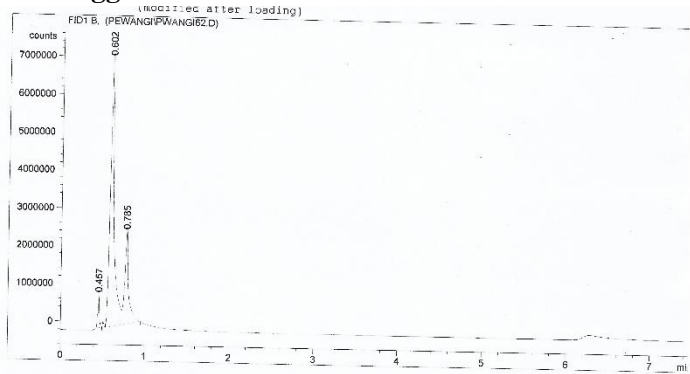
5. Kromatogram reaksi esterifikasi suhu 175 °C selama 8 jam menggunakan katalis HY



6. Kromatogram reaksi esterifikasi suhu 200 °C selama 8 jam menggunakan katalis HY



7. Kromatogram reaksi esterifikasi suhu 225 °C selama 8 jam menggunakan katalis HY



=====
 Area Percent Report
 =====

Sorted By : Signal
 Multiplier : 1.0000
 Dilution : 1.0000

Signal 1: FID1 B.

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area counts*s	Height [counts]	Area %
1	0.457	VB	0.0151	7.91638e5	8.76587e5	2.37828
2	0.602	EV	0.0490	2.42084e7	7.42867e6	72.72791
3	0.795	VB	0.0478	8.29521e6	2.42853e6	24.89382

Totals : 3.32862e7 1.07338e7

Results obtained with enhanced integrator!

*** End of Report ***

HP 5890 GC 5/28/2018 11:34:34 AM

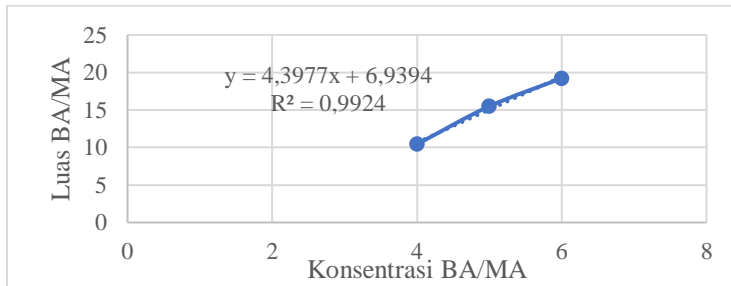
8. Kurva baku benzil alkohol

Konsentrasi BA	Konsentrasi MA	Konsentrasi BA/MA	Luas BA	Luas MA	Luas BA/MA
40	10	4	29647600	2842700	10,42938
50	10	5	33375700	2154200	15,49332
60	10	6	46910300	2440090	19,22482

Keterangan:

BA : Benzil alkohol

MA : *Internal Standart* metil asetoasetat



9. Perhitungan konversi benzil alkohol

Sampel	Konsentrasi BA	Konsentrasi MA	Konsentrasi BA/MA	Luas BA	Luas MA	Luas BA/MA
150 °C (blank)	0,05	0,01	5	23060200	802540	28,73402
150 °C (HY)	0,05	0,01	5	40798900	2206760	18,48815
175 °C (HY)	0,05	0,01	5	28732400	2018010	14,23799
200 °C (HY)	0,05	0,01	5	27031100	2226560	12,1403
225 °C (HY)	0,05	0,01	5	28738900	2577590	11,14952

Sampel	<i>Slope</i>	<i>Intercept</i>	Konsentrasi perhitungan (mg)	Konsentrasi perhitungan (g)	Konsentrasi awal (g)	Konversi (%)
150 °C (blank)	4,3977	6,9394	8,111835616	0,008112	0,0104	22,00158
150 °C (HY)	4,3977	6,9394	5,782010032	0,005782	0,0104	44,40375
175 °C (HY)	4,3977	6,9394	4,815559708	0,004816	0,0104	53,69654
200 °C (HY)	4,3977	6,9394	4,33856269	0,004339	0,0104	58,28305
225 °C (HY)	4,3977	6,9394	4,113269071	0,004113	0,0104	60,44934

BIODATA PENULIS



Penulis bernama lengkap Yaumil Deby Karisma Maul, biasa dipanggil Deby, lahir di Mojokerto pada tanggal 01 Juli 1997, merupakan anak pertama dari dua bersaudara. Penulis telah menempuh Pendidikan formal di TK Dharma Wanita (2000-2002), SDN 1 Tanjanganrono (2002-2008), SMPN 1 Ngoro (2008-2011), SMAN 1 Mojosari (2011-2014). Pada tahun 2014 penulis diterima di departemen Kimia ITS Surabaya melalui jalur SBMPTN serta terdaftar dengan NRP 01211440000070. Selama masa kuliah penulis aktif dalam organisasi Himpunan Mahasiswa Kimia sebagai staff ahli departemen Media Informasi 2016/2017, tim desain dan dekorasi *big event* Chemistry Week 8, dan ketua konseptor desain *big event* Chemistry Week 9. Selain itu, penulis melakukan Praktek Kerja Lapangan selama 1 bulan di Pusat Penelitian Fisika, Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia (LIPI), Serpong. Pada akhir masa studi penulis melakukan penelitian tentang sintesis zeolit Y dari kaolin Bangka Belitung secara langsung sebagai katalis pada reaksi esterifikasi asam asetat dan benzil alkohol dibawah bimbingan Prof. Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc. Semoga hasil penelitian ini dapat memberikan manfaat bagi para pembaca dan memberikan inspirasi untuk kemajuan ilmu pengetahuan. Penulis dapat dimubungi melalui *email* dbkarisma@gmail.com.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”