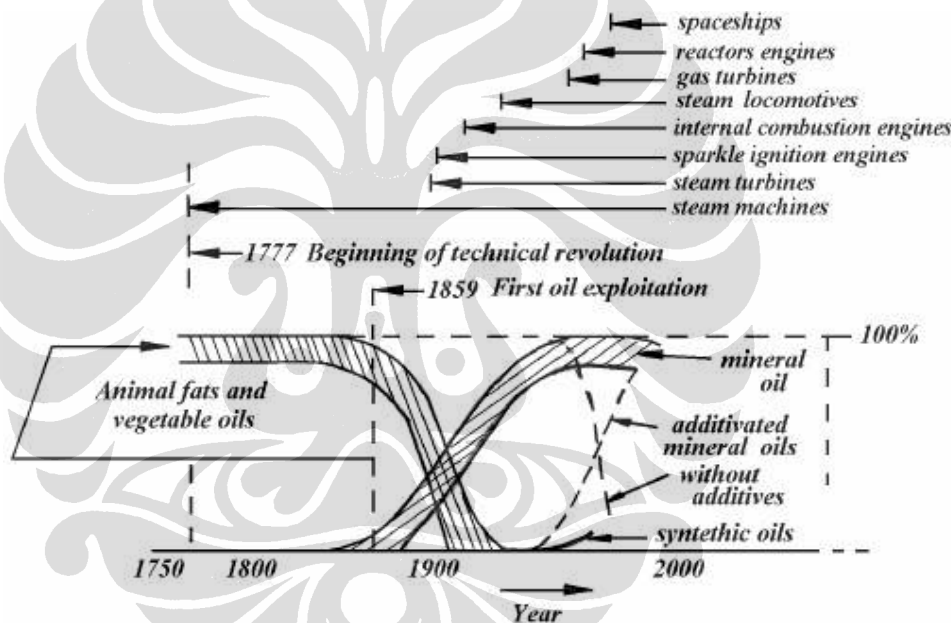


BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. PELUMAS

Hingga abad ke-19 pelumas dibuat dari bahan baku terbarukan yaitu terutama dari minyak nabati dan lemak hewani. Namun ketika mesin pembakaran hadir, maka pelumas dari bahan terbarukan ini secara bertahap digantikan oleh minyak mineral. Sebab utama dari perubahan ini adalah stabilitas dari minyak mineral yang lebih baik, terutama dari sisi ketersediaan dan fungsinya. Rangkuman dari evolusi penggunaan minyak nabati dan lemak hewani dibandingkan dengan minyak mineral sebagai pelumas diperlihatkan dalam Gambar.2.1.⁵⁾



Gambar 2.1. Evolusi Penggunaan Pelumas⁵⁾

20 tahun belakangan ini, penelitian untuk mendapatkan produk baru yang lebih netral dalam arti pengaruhnya terhadap lingkungan, membuat minyak nabati kembali menjadi perhatian untuk dimanfaatkan sebagai bahan baku pembuatan pelumas.

2.1.1. Fungsi Pelumas²⁵⁾

Pemilihan dan penggunaan pelumas banyak ditentukan oleh fungsi khusus yang diharapkan untuk dibuktikan dan diperlihatkan. Di dalam penggunaannya, seperti melumasi bantalan, kendali terhadap gesekan merupakan hal yang sangat diharapkan.

Untuk memotong logam, kendali terhadap suhu mungkin merupakan hal yang paling penting. Pelumas memiliki beraneka ragam jenis yang tergantung kepada kemampuan bekerja pada berbagai fungsi yang telah dirancang untuk pelumas itu sendiri.

Fungsi utama pelumas dalam melayani mesin meliputi hal berikut:²⁶⁾

- 1) mengendalikan gesekan;
- 2) mengendalikan suhu;
- 3) mengendalikan keausan;
- 4) mengendalikan korosi;
- 5) sebagai isolasi (listrik);
- 6) meredam kejutan;
- 7) menghilangkan kotoran (sebagai pembersih);
- 8) membentuk sekat;
- 9) memindahkan tenaga (sebagai fluida hidrolis).

Harus dipahami bahwa fungsi-fungsi tersebut tidak dapat dipisah-pisahkan, tetapi saling tergantung satu sama lain. Jika pelumas memberikan kinerja yang buruk dalam mengendalikan gesekan, tentunya akan menimbulkan panas yang tinggi. Sejalan dengan itu, pelumas tidak mampu untuk mengendalikan keausan yang akan terjadi. Hasil dari kondisi yang demikian akan merusak secara cepat, baik pelumasnya maupun permukaan yang dilumasi.

2.1.3. Pelumas Dasar^{4,26,27)}

Pelumas terbuat dari 70%-99% pelumas dasar yang dikombinasikan dengan berbagai macam zat kimia aditif (*additive*). Dimana kandungan aditifnya sendiri bervariasi mulai dari 1% pada pemakaian pelumas untuk kompresor sederhana hingga 30% pada pelumas untuk keperluan *metalworking* dan *gear*. Jenis atau tipe aditif dapat dilihat pada Tabel 2.1.

Untuk jenis pelumas dasar itu sendiri, dapat terbagi berdasarkan bahan baku pembuatnya yaitu pelumas dasar mineral, pelumas dasar sintetik dan pelumas dasar minyak hayati.

Tabel. 2.1. Jenis Aditif dan Fungsinya

Tipe Aditif	Fungsi
<i>Antiwear dan EP Agent</i>	Mengurangi gesekan dan keausan, mencegah <i>scoring</i> dan <i>seizure</i>
<i>Corrosion and Rust Inhibitor</i>	Mencegah korosi dan berkaratnya metal yang dilumasi
<i>Detergent</i>	Menjaga permukaan dari kotoran
<i>Dispersant</i>	Mencegah zat-pencemar agar tidak larut dalam pelumas
<i>Friction Modifier</i>	Mengubah koefisien gesek
<i>Pour Point Depressant</i>	Membuat pelumas mampu mengalir pada suhu rendah
<i>Viscosity Modifier</i>	Mengurangi laju perubahan viskositas akibat perubahan suhu
<i>Antifoamant</i>	Menjaga pembentukan busa akibat pendidihan pelumas
<i>Antioxidant</i>	Memperlambat oksidasi

2.1.3.1. Pelumas Dasar Minyak Mineral

Pelumas dasar mineral dihasilkan dari minyak bumi. Proses untuk mendapatkannya bervariasi bergantung pada kualitas dari minyak bumi dan target dari pelumas dasar yang diinginkan. Minyak bumi umumnya terdiri dari berbagai macam komponen kimia, tergantung dari sumber atau lokasi minyak bumi tersebut ditemukan.

Pelumas dasar mineral dapat terbagi menjadi 3 (tiga) berdasarkan ikatan kimia penyusunnya, yaitu naftenik, aromatik atau parafinik. Kemampuan dan kelebihan dari pelumas dasar mineral adalah sebagai berikut:

- a. Harganya murah, selama cadangan minyak bumi masih besar.
- a. Jangkauan suhu operasinya cukup lebar untuk dapat melayani penggunaan, baik di bidang industri maupun otomotif/ kendaraan.
- b. Sifat-sifat kimia dan fisiknya mudah dikontrol atau dikendalikan, baik oleh pabrik maupun oleh instansi yang berwenang.
- c. Bahannya mudah dicampur dengan bahan-bahan kimia lain, seperti bahan penambah (aditif), dengan maksud meningkatkan kinerja sifat dasar tertentu yang telah dimilikinya.
- d. Bahannya tidak merusak sekat (*seal*) dan saluran (*gland*).
- e. Bahan ini memiliki selang waktu yang ekonomis di dalam melayani mesin.

2.1.3.2. Pelumas Dasar Sintetis

Pelumas dasar sintetis memiliki banyak perbedaan dengan pelumas dasar yang terbuat dari minyak mineral. Pada pelumas dasar mineral, sifat-sifat yang dihasilkannya merupakan sifat rata-rata dari campuran yang mencakup baik sifat yang baik maupun yang buruk untuk pelumasan. Sedangkan pelumas dasar sintetis merupakan pelumas buatan manusia yang dirancang sedemikian rupa secara kimiawi sehingga struktur molekul dari campuran yang terbentuk dapat diatur sesuai dengan sifat-sifat yang diharapkan atau diinginkan.

Pelumas dasar sintetis juga dapat diolah sehingga memiliki sifat-sifat yang unik yang tidak dimiliki oleh pelumas dasar dari minyak mineral, misalnya sifat-sifat yang *nonflammable* dan dapat terlarut dalam air. Dengan begitu, penggunaan pelumas dasar sintetis dapat meminimalkan biaya tambahan yang harus dikeluarkan apabila menggunakan pelumas dari minyak mineral yang tentunya tidak dapat memiliki sifat-sifat seperti yang dimiliki oleh pelumas sintetis.

Keuntungan penggunaan pelumas sintetis lainnya adalah kestabilannya yang tinggi terhadap suhu. Pelumas sintetis tetap stabil pada suhu yang sangat tinggi dan memiliki karakteristik aliran yang menonjol walaupun pada suhu yang sangat rendah.

Pelumas sintetis dapat terbuat dari bahan-bahan seperti hidrokarbon sintetis, ester-ester organik, poliglikol, ester-ester fosfat, dan fluida sintetis lainnya. Ada tujuh jenis pelumas dasar sintetis yang paling banyak digunakan, yaitu: *Alkylated aromatics*, *Polyalphaolefins*, *Polyalkyleneglycols*, *Polybutenes*, *Polyolesters*, *Aliphatic diesters*, , dan *Phospate ester*.

2.1.3.3. Pelumas Dasar Minyak Hayati

Pelumas dasar hayati atau pelumas dasar bio merupakan pelumas dasar yang diperoleh dari lemak hewan dan tumbuh-tumbuhan. Bahan pelumas dari minyak hayati ini merupakan pelumas yang paling tua umurnya. Berbeda dengan pelumas dasar mineral, pelumas dasar bio mengandung senyawa yang tidak jenuh. Senyawa-senyawa ini tidak stabil, mudah teroksidasi dan membentuk asam-asam lemak yang dapat menyebabkan bagian-bagian mesin terserang karat. Oksidasi itu diperhebat oleh tekanan dan suhu tinggi jika dipakai dalam sistem pelumasan paksa (*forced feed lubrication system*), sehingga kadar asam juga meningkat, warna menjadi lebih tua, berat jenis dan viskositasnya naik serta daya lumasnya berkurang.

Selain itu minyak nabati dan hewani sangat mudah membentuk emulsi dengan air dan agak sulit untuk memisahkan minyak dari emulsi tersebut. Semakin banyak ikatan rangkap yang terdapat dalam minyak nabati, maka kecenderungan minyak tersebut untuk deposit akan semakin besar. Pembentukan deposit pada pelumas mesin sangat dihindarkan karena menyebabkan aliran pelumas terhambat dan dapat berakibat fatal bagi mesin.

Disamping hal-hal yang merugikan tersebut, ada beberapa hal yang menguntungkan dari pelumas dasar bio, yaitu memiliki daya lumas yang sangat baik dan dapat melekat lebih baik pada bidang-bidang basah dan lembab dibandingkan minyak mineral. Adanya lapisan yang menempel tersebut dapat memberikan perlindungan efektif terhadap gesekan. Keuntungan lainnya dari pelumas dasar bio yang telah diketahui, dibandingkan dengan pelumas dasar mineral, adalah:

1. Dapat diperbaharui.
2. Mudah terbiodegradasi.
3. Tidak beracun.
4. Aman.
5. Mengurangi emisi mesin.
6. Melekat lebih baik pada permukaan logam.

2.2. KOMPOSISI KIMIA DARI MINYAK NABATI

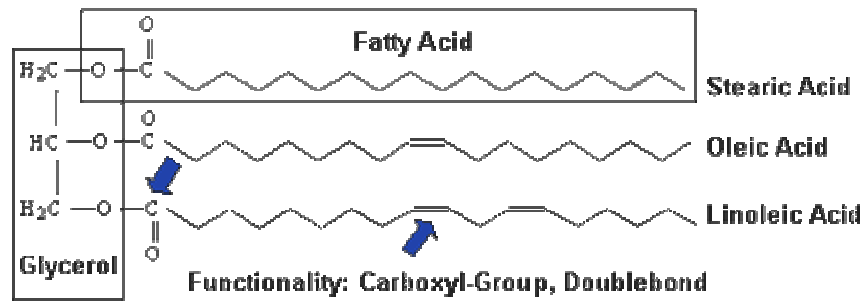
Khusus untuk tanaman terutama bagian biji-bijiannya yang telah diketahui dan telah digunakan sebagai bahan dasar pembuatan pelumas dasar bio diantaranya adalah kelapa sawit, jagung, bunga matahari, jarak pagar, *rapeseed* dan kedelai. Minyak nabati tersebut mengandung asam lemak yang didalamnya terdapat struktur hidrokarbon. Secara singkat, asam-asam lemak tersebut diberi notasi seperti yang terdapat dalam Tabel 2.2.

Terdapat dua bagian angka yang dipisahkan oleh tanda titik dua (:). Bagian pertama (yang ditulis terlebih dahulu/di depan) menunjukkan jumlah atom karbon, sedangkan bagian kedua (yang ditulis belakangan/di akhir) menunjukkan jumlah ikatan rangkap yang terdapat dalam senyawa tersebut.

Tabel 2.2. Struktur Asam Lemak yang Terdapat dalam Minyak Nabati⁴⁾

Asam Lemak	Struktur	Nama IUPAC
Asam Laurat (12:0)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COH} \end{array}$	Asam dodekanoat
Asam Palmitat (16:0)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COH} \end{array}$	Asam heksadekanoat
Asam Stearat (18:0)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COH} \end{array}$	Asam oktadekanoat
Asam Oleat, ω-9 (18:1)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COH} \end{array}$	Asam 9-oktadekenoat
Asam Linoleat ω-6, ω-9 (18:2)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CH}\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_6\text{COH} \end{array}$	Asam 9,12-oktadekadienoat
Asam Miristat (14:0)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COH} \end{array}$	Asam tetradekanoat
Asam Linolenat (18:3)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}=\text{CH}\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_6\text{COH} \end{array}$	Asam 9,12,15-oktadekatrienoat
Asam Eruseat (22:1)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{11}\text{COH} \end{array}$	Asam 13-dokosenoat
Asam Risinoleat (19:2)	$\begin{array}{c} \text{OH} \qquad \qquad \qquad \text{O} \\ \qquad \qquad \qquad \parallel \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COH} \end{array}$	Asam 9-hidroksioktadekenoat

Asam lemak yang terdapat dalam minyak nabati, sebagian besar adalah asam lemak dengan ikatan ganda pada rantai karbonnya (Gambar 2.3). Hal ini membuat sifat dari minyak tersebut tak jenuh. Dari tabel 2.2, dapat disimpulkan bahwa tiga senyawa tidak memiliki ikatan ganda pada rantai karbonnya (asam laurat, asam palmitat, asam stearat) sedangkan asam oleat, asam linoleat, asam eruseat, dan asam risinoleat memiliki ikatan ganda pada rantainya karbonnya.



Gambar 2.3. Contoh Trigliserida Minyak Nabati²⁸⁾

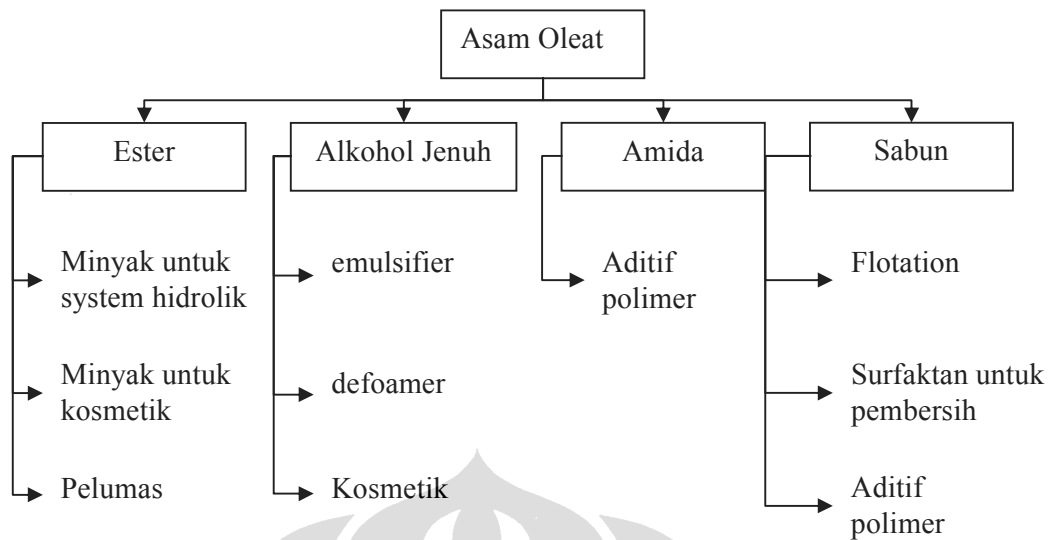
2.3. ASAM OLEAT²⁸⁾

Asam oleat atau asam 9-oktadekenoat merupakan asam lemak tak jenuh yang banyak terkandung dalam minyak nabati. Asam ini tersusun dari 18 atom C dengan satu ikatan rangkap di antara atom C ke-9 dan ke-10, dengan rumus kimia $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$. Asam lemak ini pada suhu ruang berupa cairan kental dengan warna kuning pucat atau kuning kecokelatan. Asam ini memiliki aroma yang khas. Ia tidak larut dalam air, titik leburnya 15.3°C dan titik didihnya 360°C .

Sumber-sumber asam oleat dapat dilihat pada Tabel 2.3 dan produk turunan yang dapat dihasilkan dari asam oleat diperlihatkan pada Gambar 2.4 berikut ini.

Tabel 2.4. Sumber Asam Oleat dan Komposisi Asam Lemak berbagai Minyak Nabati²⁸⁾

Oleic Acid Source	Oleic Acid C18:1	Linoleic Acid C18:2	Linolenic A. C18:3	Stearic Acid C18:0	Palmitic Acid C16:0	Others
HO-Sunflower Oil	80-92	3-10	0	2	4	1
HO-Rapeseed Oil	75-85	6-11	3	1-2	4	1,7
HO-Soybean Oil	75-85	2-5	2-5	3-5	6-10	0,7
HO-Safflower Oil	75-80	14-16	0,3	1	5	0,7
Olive Oil	73-78	9-11	0,5	3-5	10	0,7
Rapeseed Oil	57-60	19-22	10	1-2	4,5	2-3
Palm Oleine (Oil)	40-42	11-12	0,4	4,4	39,8	1-2
Tallow (Fat)	36-40	4-5	0,7	20	26	11
Tallow Oleine (FA!)	60-72	8-12	1	1,5	3-5	13
Palm Oleine (FA!)	47-50	13-14	0,3	3,2	31,5	2,1



Gambar 2.4. Produk Turunan dari Asam Oleat²⁸⁾

Khusus untuk produk turunan sebagai bahan baku kosmetik dan pelumas, maka pertumbuhan penggunaannya memperlihatkan kecepatan yang tinggi. Sebagai contoh penggunaan asam oleat yang berasal dari bunga matahari di negara-negara Eropa khususnya Jerman, seperti terlihat pada Tabel 2.5. dibawah ini.

Tabel.2.5. Pasar Potensial Penggunaan Produk Turunan Asam Oleat di Jerman²⁸⁾

Application	utilized as	Market Vol. [t/y]	Potential [t/y]	Comment
Lubricants				
Loss Lubrification	Oil / Ester	750.000	100.000	15 % Market Share EU
Hydraulic Fluid	Oil / Ester	750.000	75.000	10 % Market Share EU
Metal Processing	Oil / Ester	500.000	50.000	10 % Market Share EU
Vacuum / Compressor	Oil / Ester	65.000	25.000	30 % Market Share EU
Turbine Oils	Ester	200.000	20.000	10 % Market Share EU
Engine Oils (2-T.)	Oil / Ester	45.000	15.000	30 % Market Share EU
Plastics (Monomers)	Oleic A-Deriv.	30.000.000	50.000	Acetic Acid
Additives	Ester / Alcohol	3.000.000	20.000	in Plastics Lubricants
Surfactants	Oleic A-Deriv.	2.200.000	20.000	FAS, Sulfonates
Textile / Paper-Add.	Oleic A-Deriv.	1.000.000	25.000	Surface treatment
Cosmetics	Oil / Ester	-	25.000	Emulsifiers, Oils
Others	Oil / Deriv.	-	25.000	Estimation
Frying Fats	Oil	4.000.000	200.000	5 % Market Share EU
Salad Oil	Oil	3.000.000	150.000	5 % Market (Olive Oil)
Total			800.000	

2.3. PROSES PEMBUATAN PELUMAS DASAR BIO

Ada beberapa metode yang dikenal dalam rangka menghasilkan pelumas dasar bio, diantaranya adalah :^{4,29)}

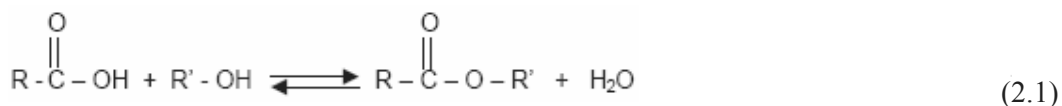
1. Modifikasi grup karboksil : Esterifikasi/tranesterifikasi
2. Modifikasi rantai asam lemak :
 - a. Hidrogenasi selektif,
 - b. Dimerisasi/oligomerisasi,
 - c. Pembentukan ikatan C-C dan C-O: ko-oligomerisasi, hidroformilasi, alkilasi Friedel-Crafts, alkilasi Friedel-Crafts, penambahan radikal, *ene-reaction*, akiloksilasi
 - d. Metatesis
 - e. Oksidasi (epoksidasi, *oxidative cleavage*)
3. Modifikasi dalam teknik pembibitan dan penanaman

Berkaitan dengan topik penelitian, maka penjelasan lebih jauh dari metode sintesis pelumas dasar bio dibatasi pada modifikasi asam karboksilat, dalam hal ini asam oleat, dengan menggunakan reaksi esterifikasi sehingga membentuk ester asam lemak.

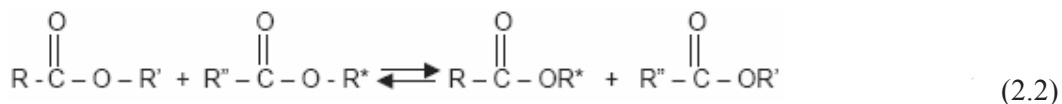
Dalam sendiri ester asam lemak terdapat dalam bentuk ester antara gliserol dengan asam lemak ataupun terkadang ada gugus hidroksilnya yang teresterkan tidak dengan asam lemak tetapi dengan fosfat seperti pada fosfolipid. Disamping itu ada juga ester antara asam lemak dengan alkoholnya yang membentuk monoester seperti terdapat pada minyak jojoba.

Ester asam lemak sering dimodifikasi baik untuk bahan makan maupun untuk bahan surfaktan, pelumas, aditif, detergen dan lain sebagainya.³⁰⁾ Modifikasi ester asam lemak dapat dilakukan dengan beberapa cara, yaitu :³¹⁾

- a. Esterifikasi



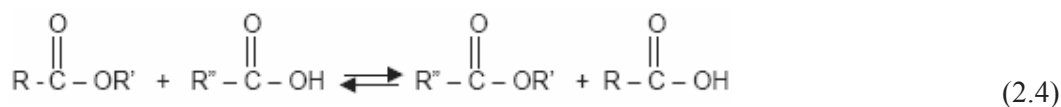
- b. Interesterifikasi



c. Alkoholisis



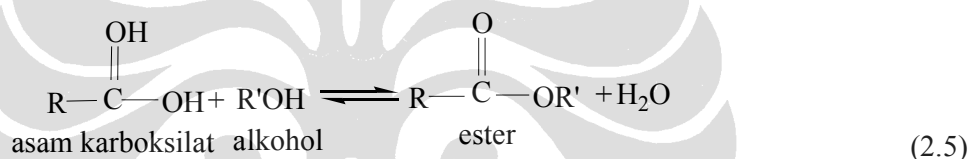
d. Asidolisis



Ketiga reaksi yang terakhir diatas (persamaan reaksi 2.2, 2.3 dan 2.4) dikelompokkan menjadi reaksi transesterifikasi.

2.3.1. Mekanisme reaksi Esterifikasi³²⁾

Reaksi esterifikasi adalah suatu reaksi antara asam karboksilat dan alkohol untuk membentuk ester.



Turunan asam karboksilat membentuk ester asam karboksilat. Ester asam karboksilat ialah suatu senyawa yang mengandung gugus $-\text{CO}_2\text{R}$ dengan R dapat berupa alkil maupun aril. Esterifikasi dikatalisis asam dan bersifat dapat balik (Fessenden, 1981).

Laju esterifikasi asam karboksilat tergantung pada halangan sterik dalam alkohol dan asam karboksilat. Kekuatan asam dari asam karboksilat hanya mempunyai pengaruh yang kecil dalam laju pembentukan ester. Dimana reaktivitas alkohol terhadap esterifikasi adalah menurut urutan sebagai berikut :

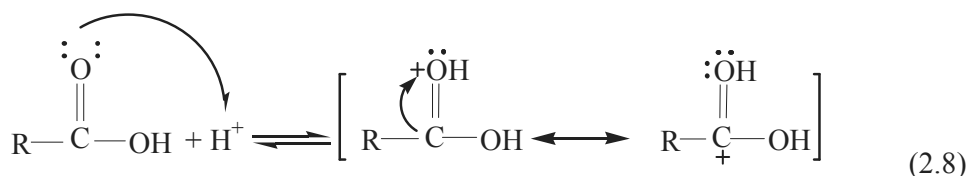


Sedangkan reaktivitas asam karboksilat terhadap esterifikasi adalah menurut urutan berikut :

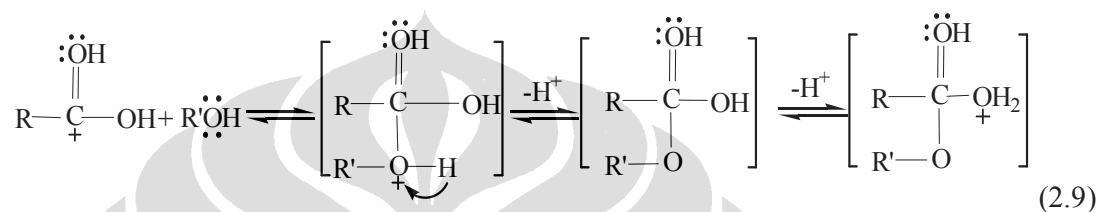


Sebagaimana halnya reaksi aldehyd dan keton, reaksi esterifikasi berlangsung melalui beberapa tahap reaksi, yang dapat diterangkan sebagai berikut :

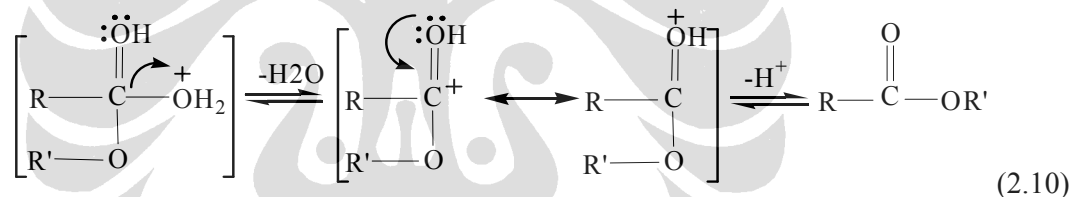
1. Oksigen karbonil diprotonisasi oleh asam. Disini terjadi Transfer proton dari katalis asam ke atom oksigen karbonil, sehingga meningkatkan elektrofilitas dari atom karbon karbonil



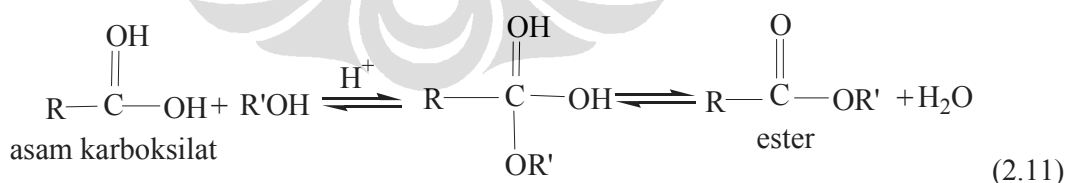
2. Alkohol nukleofilik menyerang karbon positif. Dimana atom karbon karbonil kemudian diserang oleh atom oksigen dari alkohol, yang bersifat nukleofilik sehingga terbentuk ion oksonium. Terjadi pelepasan proton dari gugus hidroksil milik alkohol, menghasilkan kompleks teraktivasi



3. Protonasi terhadap salah satu gugus hidroksil, yang diikuti oleh pelepasan molekul air menghasilkan ester (eliminasi molekul air diikuti penarikan H^+ oleh H_2O)



Tahapan reaksi diatas (persamaan reaksi 2.8-2.10) dapat dirangkum menjadi sebagai berikut :



2.4. KATALIS

Katalis adalah suatu bahan kimia yang dapat meningkatkan laju suatu reaksi tanpa bahan tersebut menjadi ikut terpakai; dan setelah reaksi berakhir, bahan tersebut tetap dalam bentuk awal tanpa terjadi perubahan kimia. Penggunaan katalis dapat menurunkan

tingkat aktivasi energi yang dibutuhkan, membuat reaksi terjadi lebih cepat atau pada suhu yang lebih rendah.

Berdasarkan cara reaksinya, katalis dapat dibagi menjadi dua tipe, homogen dan heterogen. Pada reaksi homogen, katalis memiliki fasa yang sama dengan reaktannya. Katalis homogen umumnya bereaksi dengan satu atau lebih pereaksi untuk membentuk suatu perantara kimia yang selanjutnya bereaksi membentuk produk akhir reaksi, dalam suatu proses yang memulihkan katalisnya.

Dalam reaksi heterogen, katalis memiliki fasa yang berbeda dengan reaktan (bahan yang bereaksi). Pada reaksi heterogen, pertama-tama reaktan akan terjerap (teradsorp) pada permukaan aktif katalis, selanjutnya akan terjadi interaksi baik berupa reaksi sebenarnya pada permukaan katalis, atau terjadi pelemahan ikatan dari molekul yang terjerap. Setelah reaksi terjadi, molekul hasil reaksi (produk) dilepas dari permukaan katalis. Oleh karena itu, katalis yang baik perlu memiliki kemampuan menjerap dan melepaskan yang baik.

Walaupun katalis heterogen kurang efektif dibandingkan dengan katalis homogen karena heterogenitas permukaannya, namun sistem katalisis heterogen paling luas digunakan dalam bidang industri, hal ini disebabkan sistem katalis heterogen memiliki beberapa keuntungan misalnya :³⁸⁾

- a. selektivitas terhadap produk yang diinginkan dapat diperoleh menggunakan sifat selektivitas bentuknya.
- b. Aktivitas intrisik dari inti aktif dapat dimodifikasi oleh struktur padatnya
- c. Komposisi permukaan dapat digunakan untuk meminimalisasi atau meningkatkan adsorpsi dari senyawa tertentu.
- d. Mudah dipisahkan (tidak memerlukan tahap yang panjang) katalis dari produk dengan filtrasi dan digunakan kembali tanpa/dengan regenerasi.
- e. Mengurangi atau menghilangkan limbah (biasanya garam) yang biasa dihasilkan dari netralisasi katalis homogen asam Bronsted atau Lewis

Adapun beberapa karakteristik katalis heterogen dibandingkan katalis homogen adalah sebagai berikut:

Tabel 2.6. Perbandingan Karakteristik Katalis Heterogen dengan Homogen³⁸⁾

No	Karakteristik	Katalis Heterogen	Katalis Homogen
1.	Pusat Reaktif	Hanya pada permukaan	Semua atom logam
2.	Jumlah	Banyak	Kecil
3.	Masalah Difusi	Terjadi	Tidak terjadi
4.	Spesifik/Selektifitas	Rendah	Tinggi
5.	Stoikiometri	Tidak dikenal	Dapat diketahui
6.	Modifikasi	Sukar	Mudah
7.	Kondisi Reaksi	Tinggi	Nyaman
8.	Pemisahan Katalis	Mudah	Sulit

Pada proses esterifikasi untuk sintesis solar bio (*biodiesel*) maupun pelumas dasar bio biasanya dilakukan dengan menggunakan katalis asam. Penggunaan katalis homogen yang konvensional pada reaksi-reaksi senyawa organik seperti AlCl_3 , BF_3 , H_2SO_4 , HF dan lain-lain kurang menguntungkan, karena dapat menimbulkan dampak yang serius bagi lingkungan reaksi baik toksisitas yang tinggi, korosi akibat pengeluaran asam buangan, juga biasanya diakibatkan adanya kesulitan-kesulitan untuk memisahkan katalis dari produk dan penanggulangannya.⁹⁾ Sedangkan katalis konvensional lain seperti resin penukar ion (Amberlyst-15) hanya dapat digunakan pada suhu di bawah 100°C karena memiliki stabilitas termal yang rendah.¹⁰⁾ Oleh karena itu adanya suatu permintaan yang tinggi terhadap katalis padatan yang tidak larut dalam media reaksi yang dikenal sebagai sistem reaksi heterogen. Hal ini dapat terlihat dari kecenderungan akhir-akhir ini penelitian yang intensif dalam penggunaan katalis heterogen untuk sintesis pelumas dasar bio, seperti menggunakan *Sn-oxalate*, *cation exchange resins*, *Fe-Zn double metal cyanide (DMC)*²⁾ dan $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ ²⁴⁾.

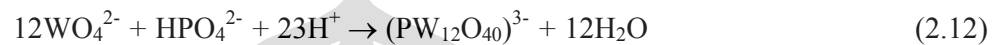
Asam heteropoli (HPA) dengan tipe Keggin memiliki kekuatan asam Brønsted yang tinggi dan secara luas telah digunakan pada reaksi berkatalis asam.¹¹⁻¹⁵⁾ Hanya saja HPA memiliki kelemahan sebagai katalis dilihat dari rendahnya luas permukaan ($<10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)¹⁴⁾, dan kelarutan yang tinggi dalam sistem reaksi polar sehingga menimbulkan masalah dalam pemisahannya.¹⁶⁾ Untuk mengatasi hal tersebut maka HPA disanggakan pada katalis penyangga seperti pada silika¹³⁾, silika-alumina¹⁵⁾, karbon aktif¹⁷⁾, MCM-41¹⁴⁾, SBA-15¹⁸⁾ dan zeolit tipe Y pada esterifikasi asam asetat dengan etanol^{12,19,20)}. Selain daripada itu, saat ini telah dikembangkan juga penelitian sintesis ester melalui

esterifikasi asam karboksilat dengan alkohol menggunakan enzim lipase²¹⁻²³). Dan juga penelitian tentang konversi asam oleat menggunakan katalis heterogen H_3PO_4/Al_2O_3 ²⁴).

2.4.1. Karakteristik Katalis Asam Heteropoli Dalam Sistem Heterogen^{33,34,35,36}

Senyawa heteropoli terdiri dari heteropoli anion dan pasangan kationnya. Salah satu bentuk dan heteropoli anion adalah $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$. Dimana P^{5+} adalah atom pusat atau hetero atom. Sedangkan atom W^{6+} adalah atom keliling atau sebagai poli atom.

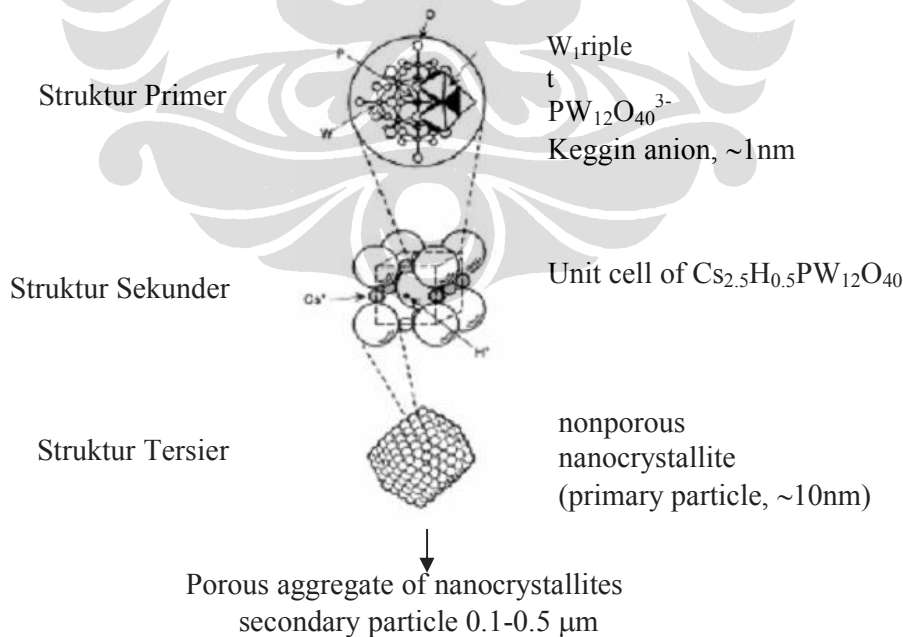
Heteropoli anion dibuat dengan kondensasi dan dua senyawa oxoanion, contoh pada pembuatan heteropoli anion:



Senyawa heteropoli yang lengkap terdiri dari heteropoli anion, kation (proton dan metal) serta kristal air. Senyawa heteropoli dengan kation proton disebut heteropoli asam.

2.4.1.1. Struktur Senyawa Heteropoli

Senyawa heteropoli dalam bentuk padat terdiri dari heteropoli anion, kation serta kristal air. Terkadang terdapat molekul organik yang netral atau terprotonkan. Untuk memudahkan memahami struktur senyawa heteropoli maka dibedakan antara struktur primer (heteropoli anion) dan struktur sekunder (Gambar 2.5).



Gambar 2.5. Struktur Senyawa Asam Heteropoli pada tingkat molekuler

A. Struktur Primer

Struktur primer heteropoli anion terlihat pada Gambar 2.5. Dalam tesis ini hanya akan diuraikan struktur Keggin, yakni struktur dari heteropoli anion $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ yang akan digunakan dalam penelitian.

Atom pusat mempunyai pengaruh yang kecil dalam sifat asam dari heteropoli asam. Atom metal yang mengelilinginya merupakan faktor dominan penentu dari sifat asam ini.

B. Struktur Sekunder

Pada Gambar 2.5. terlihat struktur sekunder $H_3PW_{12}O_{40}.6H_2O$ [2]. Setiap proton dalam kristal dihidratkan dengan sepasang molekul air, $H+(H_2O)_2$. Atom hidrogen dan kedua molekul air berikatan sebagai ikatan hidrogen pada oksigen terminal (Ot) dan dua polianion yang terdekat (gambar 2.8.b). Gambar 2.8.a adalah susunan polianion menjadi struktur bcc (body cubic centre).

2.4.1.2. Sifat Asam Heteropoli

A. Keasaman

Diantara senyawa-senyawa asam heteropoli, asam politungstate (HPW) adalah katalis yang paling luas digunakan kerana memperlihatkan kekuatan asam yang tinggi, stabilitas termal dan reduksibilitas yang rendah. Sifat keasaman seperti kekuatan asam, jumlah asam, jenis asam dan lain-lain dipertahankan oleh:

- Struktur dan komposisi heteropolianion
- Pembentukan garam (atau *counterkation*)
- Struktur tertier
- Pengemban (*supporting*) di atas pembawa seperti SiO_2 , Zeolit dan karbon aktif

Faktor (a) - (d) adalah spesifik untuk keadaan padat, sedangkan kekuatan asam dapat dipertahankan oleh faktor (a) dan jumlah asam sebagian besar disebabkan oleh (b) dan (c). Disamping sifat keasaman, sifat absorpsi dari asam heteropoli padatan untuk molekul polar merupakan hal yang menentukan fungsi katalitik dalam sifat fase *pseudoliquid*.

Dari Tabel 2.7, diperlihatkan bahwa asam-asam heteropoli lebih asam bila dibandingkan dengan asam-asam mineral

Tabel.2.7. Konstanta Disosiasi Asam Heteropoli dan Mineral pada 25°C

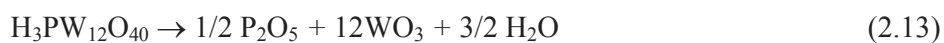
Acid	pK1	pK2	pK3
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	1.6	3.0	4.0
H ₄ PW ₁₁ VO ₄₀	1.8	3.2	4.4
H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀	2.0	3.6	5.3
H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	2.0	3.6	5.3
H ₄ SiMo ₁₂ O ₄₀	2.1	3.9	5.9
H ₃ PO ₄	2.1	7.2	12.6
H ₂ SO ₄	6.6	-	-
HCl	4.3	-	-
HNO ₃	9.4	-	-

B. Kelarutan

Heteropoli asam seperti H₃PW₁₂O₄₀, H₃PMo₁₂O₄₀, sangat larut dalam air (sampai 85% berat), asam lemah, alkohol dan eter. Heteropoli asam tidak larut dalam pelarut non polar atau kurang polar seperti benzena, kloroform dan karbon disulfida.

C. Stabilitas Termal Dan Kandungan Air

Kristal air pada 12-heteropoli asam (seperti PW₁₂O₄₀³⁻, PMo₁₂O₄₀³⁻) akan mulai hilang meskipun pada suhu di bawah 100° C. Sebagian besar air akan hilang pada 100-150°C. Rehidrasi kembali terjadi pada suhu kamar. Pada suhu 350-450°C terjadi pembentukan anhidrat. Dekomposisi mulai terjadi pada suhu 500°C. Hasil lain menunjukkan H₃PW₁₂O₄₀ mulai terdekomposisi pada 600°C. Kehilangan berat pada daerah temperatur dekomposisi ml disebabkan hilangnya *fosfor*. Fosfor ini akan hilang sebagai P₂O₅ menurut reaksi:



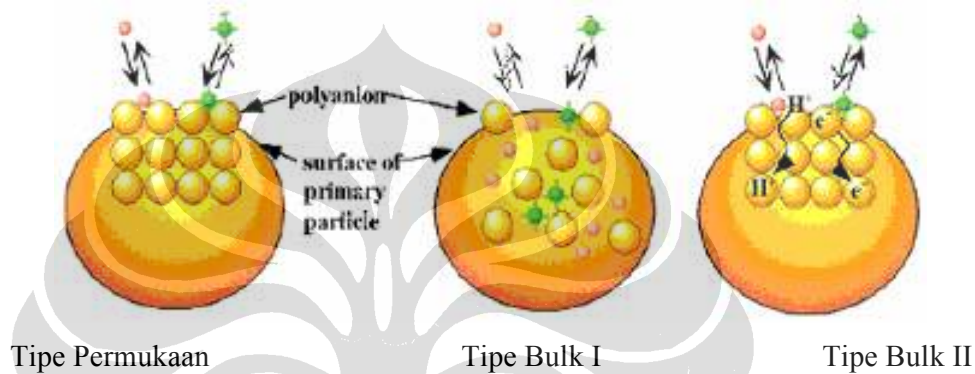
C. Pseudo-Liquid Phase

Sifat fleksibilitas dan struktur sekunder heteropoli asam mengakibatkan senyawa polar mudah terabsorb ke dalam katalis. Absorpsi ini terjadi dengan substitusi molekul air atau melebarnya jarak antara heteropoli anion, sehingga mengakibatkan naiknya volume

senyawa heteropoli. Molekul polar tidak hanya diserap di permukaan : juga di dalam (bulk) padatan, seperti pada gambar 2.6.

Absorpsi *fasa* bulk ini mengakibatkan heteropoli berfasa antara padat dan larutan yang disebut sebagai *pseudo-liquid phase*. Pembentukan *pseudo-liquid phase* tergantung jenis senyawa heteropoli dan molekul yang diabsorb.

Senyawa polar diabsorb heteropoli asam ke *fasa* bulk, senyawa nonpolar hanya diadsorb di permukaan. Temperatur, tekanan parsial dan molekul lain yang ada ikut mempengaruhi pembentukan *pseudo-liquid phase*.



Gambar. 2.6. Jenis Katalis untuk Senyawa Heteropoli

2.4.1.3. Penggunaan Asam Heteropoli

Reaksi yang dikatalisis senyawa asam heteropoli padatan dapat diklasifikasikan ke dalam 3 jenis (Gambar 2.6):

1. Tipe permukaan (katalisis permukaan padatan)
2. Tipe bulk I (katalisis pseudoliquid)
3. Tipe bulk II (katalisis keseluruhan padatan)

Sedangkan jenis-jenis reaksi yang menggunakan asam heteropoli sebagai katalis dapat dilihat pada Tabel 2.8

Tabel 2.8. Jenis Reaksi yang Menggunakan Asam Heteropoli

Jenis Reaksi	Katalis Konvensional	Katalis Asam Heteropoli
Asilasi	AlCl ₃ , BF ₃ , ZnCl ₂	HPW
Siklisasi	AlCl ₃ , ZnCl ₂	HSiW
Alkilasi	AlCl ₃ , BF ₃ ,	CsPW
Isomerisasi	BF ₃ - HF, BF ₃ -SO ₃ ,	HPW
Dealkilasi	BF ₃ - HSO ₃ H	HPW
Hidrasi	AlCl ₃ . H ₂ O, H ₂ SO ₄	HPW
Dehidrasi	H ₂ SO ₄	HPW
Esterifikasi	PTSA, H ₂ SO ₄	HPW
Trans-esterifikasi	PTSA, H ₂ SO ₄	HSiW
Eterifikasi	HCl, PTSA, HF.Et ₂ O	HPW
Kondensai	H ₂ SO ₄	HPW
Hidrolisis	H ₂ SO ₄ , HCl	CsPW

2.4.2. Zeolit^{37,38,40)}

Nama zeolit berasal dari bahasa Yunani yaitu "Zeni" dan "Lithos" yang berarti batu yang mendidih. Nama ini sesuai dengan sifat zeolit yang akan membuih bila dipanaskan pada 100⁰C. Hal ini disebabkan karena air zeolit menguap membentuk gelembung bila dididihkan. Berdasarkan pada asalnya zeolit dapat dibedakan menjadi dua macam yaitu zeolit alam dan zeolit sintetis. Diperkirakan zeolit alam terbentuk dari lava gunung berapi yang membeku menjadi batuan vulkanik, membentuk sedimen-sedimen dan batuan metamorfosa dan selanjutnya mengalami proses pelapukan karena pengaruh panas dan dingin membentuk mineral zeolit. Zeolit alam pertama kali diidentifikasi adalah jenis stilbit oleh ahli mineralogi Swedia, A.F. Cronstedt, pada tahun 1756.

Zeolit didefinisikan sebagai suatu mineral Aluminosilikat dengan struktur kristal berongga, yang berisi ion-ion logam dan molekul air. Ion logam dan molekul air ini dapat bergerak bebas, sehingga memungkinkan terjadinya pertukaran ion dan dehidrasi secara reversibel. Zeolit termasuk kelompok mineral tektosilikat terdiri dari unit-unit tetrahedra SiO₄ dan AlO₄ yang saling berhubungan melalui atom O dan di dalam strukturnya tersebut Si⁴⁺ dapat diganti dengan Al³⁺. Zeolit merupakan struktur tiga dimensi dengan ukuran molekul 3-4 Å dan bersifat mikroporous.¹⁸⁾

Jumlah air yang terkandung dalam zeolit sesuai dengan banyaknya pori atau volume pori. Untuk menggambarkan hubungan antara komposisi dan struktur zeolit, Hamdan (1992) menuliskan rumus umum zeolit sebagai berikut,



di mana:

- 'M' = kation bermuatan positif n yang dapat dipertukarkan (logam alkali atau alkali tanah)
- 'x' = jumlah Al,
- 'y' = jumlah Si,
- 'p' = jumlah air kristal,
- 'y/x' = 1 sampai dengan 6,
- 'p/x' = 1 sampai dengan 4,
- '{ }' = bentuk kerangka dasar struktur alumina-silika.

Jika Si sebagai atom pusat, muatan listrik akan netral, tetapi jika beberapa atom Si yang mempunyai valensi empat diganti dengan alumina yang bervalensi tiga, maka akan menimbulkan muatan negatif di dalam strukturnya. Muatan negatif ini dinetralkan oleh logam alkali atau alkali tanah. Logam M dikenal sebagai kation penukar, sedangkan Si dan Al dikenal sebagai kation struktural. Jadi zeolit terdiri dari tiga komponen yaitu kation yang dapat dipertukarkan, kerangka aluminosilikat, dan molekul air. Ikatan ion Al-Si-O membentuk struktur kristal, sedangkan logam alkali merupakan sumber kation yang mudah dipertukarkan. Tabel 2.9. berikut menyajikan data dari beberapa jenis zeolit alam yang ada di Indonesia.

Tabel 2.9. Spesies dan Kandungan Zeolit Beberapa Tempat di Indonesia³⁸⁾

No	Deposit	Propinsi	Spesis Zeolit	Komposisi Zeolit (%)		
				C	M	Total
1	Lampung	Lampung	M	-	68	68
2	Bayah	Banten	M,C	24	40	64
3	Bojong	Jawa Barat	M	-	26	26
4	Cirangkasbitung	Jawa Barat	C,M	52	15	67
5	Nanggung	Jawa Barat	M,C	10	13	23
6	Cikembar	Jawa Barat	M,C	16	25	41
7	Cipatujah	Jawa Barat	M,C	19	51	70
8	Malang	Jawa Timur	C,M	37	34	71

2.4.2.1. Sifat dan Fungsi Zeolit

Zeolit mempunyai struktur berongga dan biasanya rongga ini diisi oleh air dan kation yang bisa dipertukarkan. Zeolit juga memiliki ukuran pori tertentu. Oleh sebab itu zeolit dapat dimanfaatkan sebagai penyaring molekular, penukar ion, penyerap bahan (adsorban) dan katalis atau pengemban katalis.

A. Zeolit sebagai Penyaring Molekul

Sifat penyaring molekular yang dimaksud adalah kemampuan zeolit untuk menyeleksi bentuk molekul yang teradsorpsi ataupun yang terdesorpsi. Sifat ini timbul karena adanya ruang kosong yang membentuk saluran di dalam strukturnya dengan satu atau lebih ukuran yang seragam dengan diameter pori zeolit (berkisar antara 2Å - 8 Å, tergantung pada jenis zeolit).

Ukuran pori terbentuk dan struktur cincin tetapi pada prakteknya menjadi lebih kecil karena adanya kation-kation pada permukaan zeolit. Kemampuan zeolit untuk menyeleksi bentuk ini menjadi salah satu dasar penting pemanfaatan zeolit sebagai support ataupun katalis itu sendiri.

Katalis penyeleksi bentuk dapat dikelompokkan sebagai berikut:

1. Penyeleksi reaktan

Hal ini berlaku pada umpan yang terdiri dari beberapa ukuran molekul, sementara hanya sebagian saja yang efektif sebagai reaktan. Contohnya adalah reaksi dan umpan yang berisi campuran karbon rantai lurus dan rantai cabang. Dengan kemampuan selektivitas zeolit, maka hanya rantai lurus saja yang dapat dilewatkan sementara rantai cabang tidak,

2. Penyeleksi Produk

Fungsi ini dimanfaatkan jika produk yang dihasilkan dari suatu reaksi di dalam sistem pori terlampaui beragam ukuran molekulnya, sementara hanya sebagian saja yang dikehendaki. Maka karena molekulnya lebih besar dari mulut pori, molekul yang tidak dikehendaki akan tersaring. Molekul yang telah tersaring umumnya akan berubah bentuk menjadi molekul yang lebih kecil.

B. Zeolit sebagai Adsorban Dan Dehidran

Sifat dehidrasi dari zeolit akan berpengaruh terhadap sifat adsorpsinya. Zeolit dapat melepaskan molekul air dari dalam rongga permukaan yang menyebabkan medan listrik meluas ke dalam rongga utama dan akan efektif berinteraksi dengan molekul yang

akan diadsorpsi. Jumlah molekul air sesuai dengan jumlah pori-pori atau volume ruang hampa yang akan terbentuk bila unit sel kristal zeolit tersebut dipanaskan.

Dalam keadaan normal, ruang hampa dalam kristal zeolit terisi oleh molekul air bebas yang berada di sekitar kation. Bila kristal zeolit dipanaskan pada suhu 300-400°C maka air tersebut akan keluar sehingga zeolit dapat berfungsi sebagai penyerap gas atau cairan. Beberapa mineral zeolit mampu menyerap gas sebanyak 30% dari beratnya dalam keadaan kering. Ada dua jenis adsorpsi pada permukaan zeolit, yang dapat terjadi sekaligus pada permukaan zeolit, yaitu:^{3,7)}:

1. Adsorpsi kimia

Terjadi karena adanya reaksi antara molekul-molekul adsorbat (zat yang diserap) dengan adsorben (penyerap). Jenis ini tidak reversibel dan hanya membentuk lapisan tunggal (monolayer). Umumnya terjadi pada temperatur tinggi, kalor adsorpsinya juga tinggi.

2. Adsorpsi fisika

Terjadi bila molekul-molekul adsorbat bergabung (terikat) tanpa disertai reaksi pada permukaan adsorben. Molekul-molekul adsorbat terikat disebabkan karena adanya gaya tarik menarik yang relatif lemah dengan permukaan adsorben, gaya ini adalah gaya *Van der Waals*, sehingga adsorbat dapat bergerak dan suatu bagian permukaan ke bagian permukaan lain dari adsorben. Adsorpsi ini berlangsung cepat, reversibel dan panas adsorpsinya rendah.

Faktor-faktor yang mempengaruhi daya adsorpsi pada permukaan zeolit adalah:

(i). Jenis adsorbat

a. Ukuran molekul adsorbat

Rongga tempat terjadinya adsorpsi dapat dicapai melewati ukuran yang sesuai, sehingga molekul-molekul yang bisa diadsorpsi adalah molekul-molekul yang diameter molekulnya sama atau lebih kecil dan diameter pori.

b. Kepolaran dari adsorbat

Molekul-molekul polar lebih kuat diadsorpsi daripada molekul-molekul yang kurang polar apabila diameter molekulnya sebanding. Molekul-molekul yang lebih polar dapat menggantikan molekul-molekul yang kurang polar yang lebih dulu diadsorpsi.

(ii).. Luas permukaan zeolit

Jumlah molekul adsorbat akan bertambah dengan bertambahnya luas permukaan adsorben.

(iii). Temperatur

Proses adsorpsi adalah proses eksotermis yang berarti jumlah senyawa yang akan diadsorpsi akan bertambah dengan pengurangan temperatur berdasarkan prinsip *Le Chatelier*.

(iv) Tekanan

Jumlah adsorbat yang mampu diserap oleh adsorben sangat bergantung pada tekanan adsorbat. Semakin besar tekanan adsorbat semakin banyak adsorbat yang dapat diserap oleh adsorben.

(v). Kemurnian adsorben

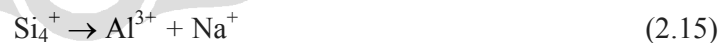
Adsorben yang lebih murni mempunyai daya adsorpsi yang lebih baik.

C. Zeolit sebagai Penukar Ion

Pada zeolit yang mengandung air, kationnya dapat bergerak dan dapat digantikan oleh kation lain. Sifat inilah yang mendukung zeolit sehingga berfungsi sebagai penukar kation. Sifat pertukaran kation dari zeolit sangat bermanfaat sekali dalam proses modifikasi zeolit yang akan digunakan sebagai adsorben atau katalis.

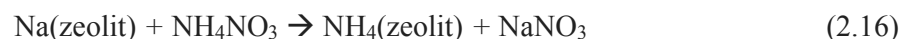
Kemampuan zeolit sebagai penukar ion tergantung pada banyaknya kation tukar pada zeolit. Banyaknya kation tukar pada zeolit ditentukan oleh banyaknya kation Si yang diganti oleh kation lain yang bervaleksi tiga atau lima. Pada zeolit alam kation Si_4^+ biasanya digantikan oleh kation Al^{3+} , sehingga kapasitas tukar kation ditentukan oleh perbandingan Si terhadap Al. Kation Si_4^+ dapat digantikan kation lain yang ukurannya sesuai dengan ruang di pusat tetrahedral oksigen. Pergantian Si_4^+ oleh kation lain yang tidak bervaleksi empat disebut dengan *isomorf*. Penggantian ini memerlukan kation lain untuk menetralkan muatan dan kation ini juga berfungsi sebagai kation tukar.

Contoh penggantian *isomorf*:



Kation tukar pada zeolit dapat dipertukarkan dengan kation lain dari logam alkali atau alkali tanah yang lain karena kation tukar tidak terikat dalam rangka zeolit oleh empat atom oksigen seperti Si_4^+ dan Al^{3+} .

Contoh pertukaran kation, dengan Na sebagai logam alkali:



D. Zeolit sebagai Katalis atau Pengemban

Zeolit dapat berfungsi sebagai katalis asam, karena kationnya dapat dipertukarkan. Sebagai contoh zeolit alam, umumnya memiliki jenis kation alkali (misalnya Na^+), jika kation ini ditukar dengan NH_4^+ yang diikuti pemanasan, maka pada permukaan zeolit akan terdapat ion yang membentuk gugus hidroksil dengan atom-atom oksigen. Secara katalitik ion H^+ ini berfungsi sebagai pusat aktif dan sering disebut dengan inti asam. Secara katalitik inti aktif adalah gugus-gugus hidroksil asam yang berhubungan dengan atom-atom aluminium tetrahedral.

Keasaman pada kerangka zeolit dapat dibagi dalam dua kelompok yaitu pusat asam Bronsted dan pusat asam Lewis:

1. Asam Bronsted

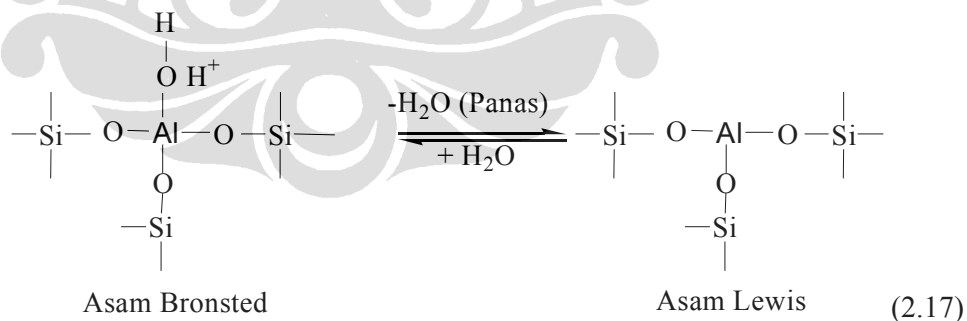
Asam Bronsted adalah suatu zat yang dapat memberikan proton (H^+).

2. Asam Lewis

Asam Lewis adalah suatu zat yang dapat menerima sepasang elektron bebas yang dikombinasikan dengan zat kedua yang mempunyai epasang elektron bebas.

Zeolit mempunyai kedua jenis keasaman, asam Bronsted dan asam Lewis. Keasaman Bronsted dapat diubah menjadi keasaman Lewis yaitu dengan memanaskan zeolit pada suhu tinggi.

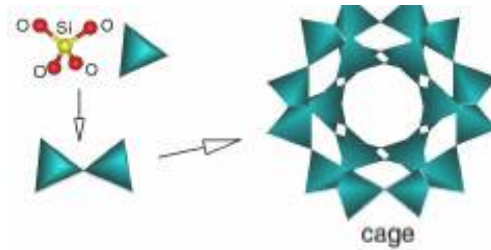
Pada gambar 2.5. dapat dilihat bahwa Al mempunyai sisi yang dapat menerima sepasang elektron bebas sehingga dapat bertindak sebagai asam Lewis. Keasaman Lewis ini dapat berubah menjadi asam Bronsted dengan hadirnya H_2O dalam zeolit



Gambar 2.7. Perubahan Keasaman Zeolit

Zeolit merupakan bahan pengemban yang paling sering digunakan dewasa ini. Zeolit terdiri atas gugusan alumina dan gugusan silika-oksida yang masing-masing berbentuk tetrahedral dan saling dihubungkan oleh atom oksigen sedemikian rupa sehingga membentuk kerangka tiga dimensi. (Gambar 2.7). Zeolit digunakan sebagai pengemban karena struktur kristalnya berpori dan memiliki luas permukaan yang besar,

tersusun oleh kerangka silika–alumina, memiliki stabilitas termal yang tinggi, harganya murah serta keberadaannya cukup melimpah.



Gambar 2.8. Rangka zeolit yang terbentuk dari ikatan 4 atom O dengan 1 atom Si

Menurut penelitian yang dilakukan Trisunaryanti, dkk (1996), zeolit alam di Indonesia, ternyata mengandung silika-alumina amorf dan kristal mordenit, yang setelah diaktivasi dan dimodifikasi mempunyai aktifitas yang baik. Berdasarkan kenyataan di atas, maka dimungkinkan untuk membuat katalis dari bahan zeolit alam Indonesia yang relatif murah dan berlimpah, dengan sifat kimia dan fisika yang bervariasi. Dispersi logam aktif ke permukaan pengemban mempunyai tujuan memperluas permukaan katalis dan memperbanyak jumlah situs aktif. Dengan demikian diharapkan kontak antara reaktan dengan katalis akan semakin banyak sehingga reaksi akan semakin mudah dan cepat. Tujuan lain digunakannya pengemban adalah untuk mengatur jumlah logam yang dibutuhkan dan meningkatkan aktivitas katalis serta daya tahan kerja katalis.

2.4.2.2. Jenis Zeolit

Zeolit tersusun dari tetrahedral alumina dan silikat sehingga kandungan Al dan Si mempengaruhi struktur yang tersusun. Berdasarkan perbandingan Si/Al beberapa zeolit dikelompokkan sebagai berikut:

Tabel 2.10. Pengelompokkan Zeolit Berdasarkan Rasio Si/Al ⁴⁰⁾

Rasio Si/Al		Zeolit
Rendah	(1 s/d 1.5)	Tipe A dan X
Menengah	(2 s/d 5)	Zeolit Alam: Erionit, Kabasit, Klinoptilolit, Modernit Zeolit Sintetis: Y,L, Omega, Mordenit dengan pori besar
Tinggi	(10 s/d 100)	Modifikasi dari: Y, Mordenit, Erionit, Sintesa langsung ZSM-5

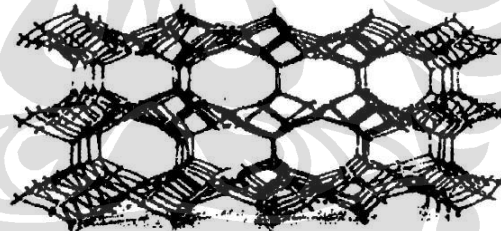
Kondisi batuan, tanah dan lingkungan tempat pembentukannya, mempengaruhi sifat-sifat fisik, kimia dan struktur mineral zeolit alam, sehingga muncul beragam spesies. Batuan yang sangat jenuh dengan silika misalnya, membentuk zeolit alam jenis mordenit.

Sedangkan pada batuan yang sedikit kadar silikanya, terbentuk zeolit alam jenis faujasit, thabasit dan gmelinit Spesies yang banyak ditemukan pada batuan sedimen adalah klinoptilolit, khabasit, heulandit, mordenit, fillipsit, inalsim, laumontit dan wairakit. Di bawah ini tabel klasifikasi beberapa zeolit yang dibuat berdasarkan kesamaan elemen-elemen struktural.

Tabel 2.11. Klasifikasi Zeolit Berdasarkan Keasamaan Elemen Struktural ⁴⁰⁾

Kelompok Analsim	Kelompok Heulandit	Kelompok Mordenit	Kelompok Khabasit	Kelompok Faujasit
Analsim	Heulandit	Mordenit	Khabasit	Faujasit
Wairakit	Klinoptiolit	Ferrierit	Gmelinit	(Zeolit X & Y)
Leusit	Brewsterit	Dakiardit	Erionit	Zeolit ZSM-2
Pollusit	Stilbit	Epistilbit	Offerit	Zeolit ZSM-3
Visit	Stellerit	Bikiatait	Levinit	Paulingit
Kehoelt	Barrerit		Masit	Zeolit A
			Zeolit L	Zeolit RHO
			Sodalit-Hidrat	Zeolit ZK-5
			Kanrinit-Hidrat	

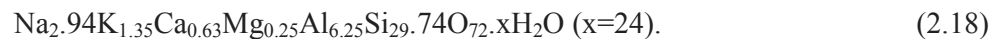
Klinoptilolit diklasifikasikan ke dalam grup heulandit, bersama dengan heulandit, brewsterit, stilbit, stellerit dan barrerit. Diameter rata-rata berkisar antara 3.9Å - 5.4 Å.



Gambar 2.9. Struktur Klinoptilolit³⁸⁾

2.4.2.3 Modifikasi Zeolit Alam Lampung sebagai Penyangga

Klinoptilolit Lampung adalah salah satu jenis Klinoptilolit alam yang terdapat di Indonesia. Rumus molekulnya adalah sebagai berikut



Memperhatikan komposisi kimiawinya, Klinoptilolit Lampung memiliki rasio Si/Al yang cukup tinggi (Tabel 2.12).

Tabel. 2.12. Komposisi kimia penyusun zeolit alam Lampung

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	TiO ₂	MgO	K ₂ O	CaO	Lain-lain
------------------	--------------------------------	--------------------------------	-------------------	------------------	-----	------------------	-----	-----------

72,6%	12,4%	1,19%	0,45%	0,16%	1,15%	2,17%	3,56%	6,32%
-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

Modifikasi zeolit alam Lampung dilakukan supaya fungsi zeolit optimal sebagai pengemban. Modifikasi terhadap zeolit alam bertujuan untuk meningkatkan inti asam dan untuk mengurangi atau menghilangkan pengotor-pengotor yang terdapat di dalam pori zeolit. Sehingga setelah diaktifasi diharapkan inti asam dan luas permukaannya meningkat.

Ada beberapa teknik modifikasi diantaranya penambahan asam, dealuminasi, pertukaran ion dan kalsinasi.⁴¹⁾

A. Dealuminasi Dan Perbaikan Keasaman Dengan Asam Fluorida

Dampak langsung dan proses dealuminasi pada umumnya adalah efektivitas inti-inti asam Lewis yang ada di dalam struktur rangka zeolit, dengan demikian derajat keasaman zeolit tersebut juga menjadi bertambah besar.

Ion fluorida sangat elektronegatif sehingga dapat terpolarisasi di rangka oleh karena itu menaikkan reaktifitas permukaan. Selain itu asam fluorida dapat melarutkan senyawa pengotor, baik yang bersifat amorf pun alumina pengotor, sehingga menaikkan aktifitas dan stabilitas silika zeolit. Posisi yang cacat akibat dealuminasi diisi kembali oleh silika sehingga membentuk rangka silikous yang sangat stabil.

B. Pertukaran Ion

Pertukaran ion dalam zeolit adalah proses dimana kation yang ada dalam sistem pori intrakristalin ditukar dengan kation lain yang berasal dari larutan. Reaksi pada aktifasi dengan menggunakan larutan amonium nitrat adalah pertukaran kation antara ion NH_4^+ yang berasal dari larutan amonium nitrat dengan ion logam (Na^+) yang terdapat di zeolit. Larutan dan zeolit akan mencapai kesetimbangan dengan persamaan berikut :



dengan $z\text{a}$ dan $z\text{b}$ adalah muatan kation A dan B yang bertukar, z dan s menunjukkan zeolit dan larutan. Pertukaran kation akan berlangsung sempurna jika konsentrasi larutan yang digunakan besar atau temperatur reaksi bergeser ke kanan.

Setiap jenis zeolit memiliki urutan selektivitas pertukaran ion yang berlainan. Urutan selektivitas menurut kemudahan pertukaran ion pada berbagai zeolit dapat dilihat pada Tabel 2.14.

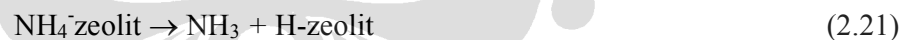
Tabel 2.14. Urutan Selektivitas Pertukaran Ion pada Berbagai Zeolit⁴²⁾

Jenis Zeolit	Urutan Selektivitas
Analsim	K<Li<Na<Ag
Khabazit	Li<Na<K<Cs
Klinoptilolit	Mg<Ca<Na<NH ₄ <K
Heulandit	Ca<Ba<Si<Li<Na<Rb<K
Mordenit	Li<Na<Rb<K<Cs

Semakin besar nilai koefisien selektivitas suatu ion maka semakin besar kecenderungannya untuk diserap oleh penukar ion. Jadi jika penukar ion mempunyai kation maka kation itu akan cenderung dilepaskan jika penukar ionnya adalah kation yang berada di sebelah kanannya.

C. Kalsinasi

Proses kalsinasi adalah perlakuan panas terhadap zeolit pada temperatur yang relatif tinggi dalam tungku pemanas, bertujuan untuk menguapkan air yang terperangkap dalam pori-pori kristal zeolit, sehingga luas permukaan pori-pori bertambah. Selain itu juga untuk menghilangkan zat organik yang dikandung zeolit. Kalsinasi terhadap bentuk amonium-zeolit akan menghasilkan zeolit yang mempunyai inti aktif (H⁺) dengan menguraikan gas amonia dari dalam zeolit. Mekanismenya adalah sebagai berikut:



dimana Na adalah kation (umumnya logam alkali).

Persamaan (2) adalah hasil dan pertukaran ion, yaitu antara Na-zeolit dengan larutan NH₄NO₃. Sedangkan persamaan (3) adalah proses kalsinasi.

Pada kalsinasi dapat terjadi penyusunan kembali alumina-silika yang tidak stabil menjadi bentuk yang lebih stabil dan menghasilkan susunan knistal yang lebih baik.

2.4.3. Katalis Asam Heteropoli/Zeolit¹⁰⁻²⁰⁾

Pemilihan pengemban ini harus memperhatikan sifat-sifat bahan pengemban itu sendiri, seperti stabilitas termal yang tinggi, memiliki rongga yang memungkinkan terjadinya adsorpsi, mempunyai kemampuan untuk mengikat inti aktif sebagai katalis, mempunyai luas permukaan yang besar. Dengan demikian pengemban katalis diperlukan

pada kondisi tertentu untuk membantu agar katalis dapat bekerja dengan baik. Untuk itu pengemban katalis asam-asam heteropoli memiliki peran sebagai berikut:

1. Meningkatkan kemampuan inti aktif terhadap reaktan.
2. Memperluas penyebaran
3. Mengurangi *sintering*
4. Berfungsi sebagai penyimpan panas
5. Meningkatkan waktu hidup (*life time*) dari katalis
6. Selalu lebih baik dibandingkan sistem tanpa pengemban
7. Lebih ekonomis

Untuk pengemban katalis asam heteropoli diantaranya adalah : $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, MgO , ZrO_2 , TiO_2 , zeolites, *clays*, karbon aktif, silica mesoporous (MCM-41) dan campuran oksida : $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$, $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Zeolit dapat digunakan sebagai sebagai pegemban katalis untuk reaksi-reaksi katalitik. Ciri paling khusus dan zeolit yang secara praktis akan menentukan sifat khusus mineral ini adalah adanya ruang kosong yang membentuk saluran di dalamnya. Bila zeolit digunakan pada proses katalisis maka akan terjadi difusi molekul ke dalam ruang bebas antar kristal dan reaksi kimia juga terjadi di muka saluran tersebut.

Pada rangka zeolit yang mengandung air, kationnya dapat bergerak dan digantikan oleh kation lain. Sifat ini dapat dimanfaatkan untuk mempertukarkan kation pengotor pada permukaan zeolit dengan proton. Zeolit yang telah melalui tahap pengasaman akan memiliki luas permukaan yang lebih tinggi sehingga perannya sebagai katalis ataupun pegemban dapat lebih baik.

Heteropoli asam mempunyai luas permukaan yang sangat rendah, sekitar 1-10 m^2/gr . Dengan mendispersikan $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ di pegemban zeolit maka diharapkan akan terjadi kenaikan luas permukaan dan keaktifan katalisnya. Penggunaan pegemban juga mencegah terbawanya $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ saat dialirkan reaktan, karena kelarutan $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ yang tinggi dalam alkohol dan eter.

Dengan mengacu pada kriteria pemilihan pegemban pada katalis, seperti :

1. Bersifat inert atau tidak bereaksi dengan reaktan atau produk.
2. Mempunyai luas permukaan yang tinggi dengan ukuran pori terdistribusi dengan baik.
3. Memiliki sifat mekanik yang baik, tahan terhadap gesekan dan penekanan.
4. Stabil dalam kondisi reaksi, pretreatment dan regenerasi.

5. Relatif murah dan mudah didapat.

Maka zeolit alam Lampung jenis klinoptilolit dapat dipilih sebagai pegemban $H_3PW_{12}O_{40}$.

2.5. PENENTUAN KINETIKA REAKSI SECARA PENELITIAN ⁴³⁾

2.5.1. Metode Integrasi

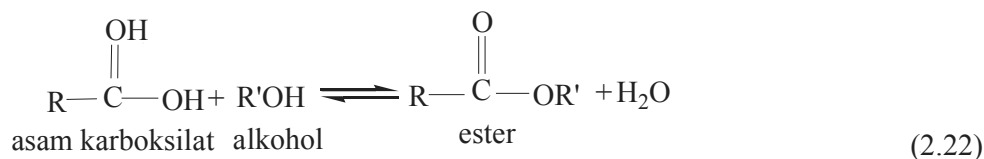
Salah satu cara untuk menentukan orde reaksi adalah dengan jalan mencocokkan persamaan laju reaksi dengan data hasil penelitian. Masalah utama dalam metode ini adalah adanya reaksi samping dan reaksi kebalikan yang dapat mempengaruhi hasil penelitian. Tetapi cara ini merupakan cara penentuan orde reaksi yang paling tepat.

2.5.2. Metode Laju Reaksi Awal (Initial Rates Method)

Dengan metode ini, masalah reaksi samping dan reaksi kebalikan dapat diabaikan. Dalam metode ini, prosedur yang dilakukan adalah mengukur laju reaksi awal dengan konsentrasi awal reaktan yang berbedabeda, misalnya laju reaksi : $kax bx cz$, maka dalam metode ini mulai $ax bx$ di buat tetap dengan jalan menambahkan a dan b dalam konsentrasi yang tinggi sehingga banyaknya a dan b yang bereaksi dengan jalan menambahkan a dan b dalam konsentrasi yang tinggi sehingga banyaknya a dan b yang bereaksi dengan c dapat diabaikan, dengan demikian persamaan laju reaksinya akan menjadi : Laju reaksi : $K1 Cz$

2.5.3. Reaksi Orde Dua

Metode berdasarkan studi literatur dinyatakan bahwa reaksi esterifikasi asam karboksilat dan alkohol adalah merupakan orde reaksi kedua. Meskipun reaksi ini bukan reaksi sederhana, namun reaksinya merupakan reaksi orde dua dengan hukum laju reaksinya dapat diberikan sebagai berikut ini :



Laju reaksinya :

$$r = -\frac{dC_{\text{as.oleat}}}{dt} = -\frac{dC_{\text{ok.tan.ol}}}{dt} = kC_{\text{ester}} \cdot C_{\text{air}} \quad (2.23)$$

Misalnya :

$C_{\text{o.as.oleat}}$ = Konsentrasi mula-mula asam oleat: a mol/liter