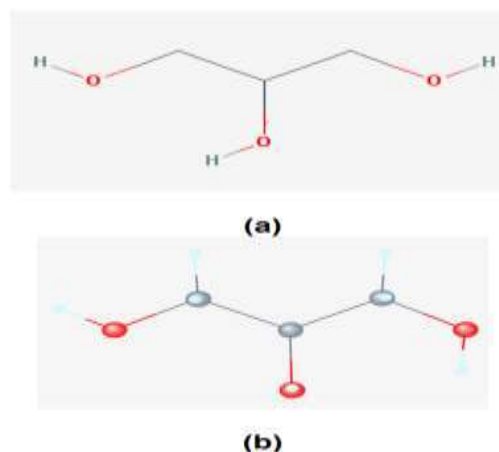


BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Gliserol

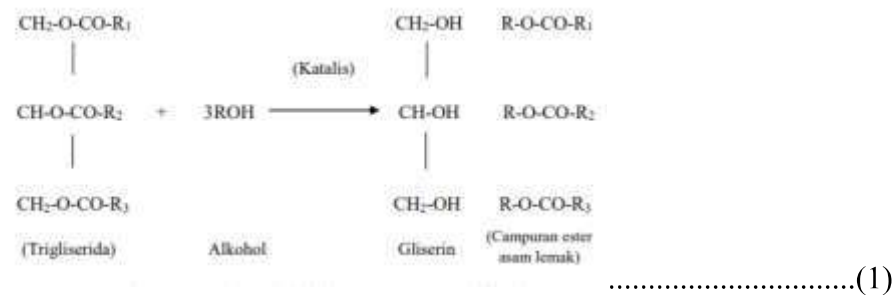
Gliserol merupakan senyawa alkohol terdapat jumlah gugus hidroksil 3 serta dikenal dengan nama 1,2,3 propanetriol (Fessenden & Fessenden, 1982). Gliserol adalah tidak berbau, cairan yang tidak berwarna, serta cairan kental memiliki rasa manis (Pagliaro & Michele, 2008). Gliserol tidak hanya menjadi limbah melainkan dapat dijadikan sesuatu yang bermanfaat dan menambah nilai ekonomi. Rumus struktur kimia gliserol terdapat pada **Gambar 2.1** :



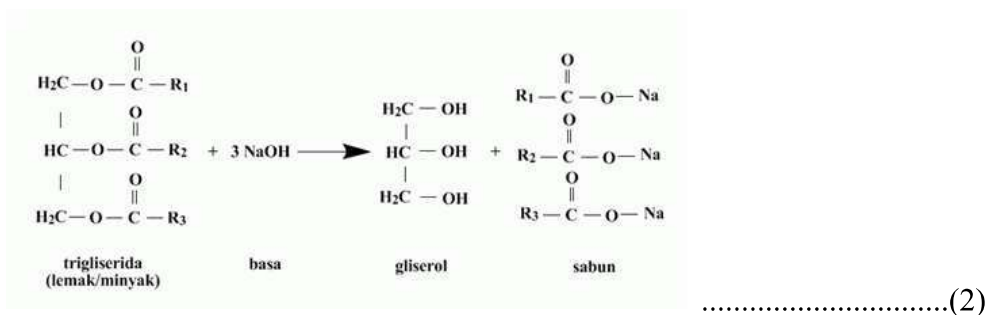
Gambar 2.1 Stuktur Kimia Gliserol (a) strukur 2 dimensi; (b) struktur 3 dimensi (Kim dkk., 2015)

Gliserol terdapat dalam bentuk campuran yang bersumber dari minyak lemak hewan/ tumbuhan. Di berbagai industri gliserol sering digunakan sebagai bahan kimia yaitu seperti industri farmasi kimia, sintesis, dan makanan. Gliserol potensial diaplikasikan secara komersial (> 2000) untuk eter, polimer dan bahan bernilai lainnya (Garcia dkk., 2010).

Gliserol sebagian besar merupakan hasil samping pembuatan biodiesel dan proses saponifikasi. Proses sintesis biodiesel/reaksi transesterifikasi minyak goreng bekas dihasilkan produk samping yaitu gliserol dimana tingkat kemurniannya rendah, disebut *crude glycerol* dan terbentuk sekitar 10 - 20 % dari total volume produk (Darnoko, D & Cheryan, M., 2000). Menurut Leung dkk., 2009 gliserol disintesis dengan Persamaan reaksi sebagai berikut :



Sedangkan dari hasil saponifikasi mengacu pada Persamaan (2)

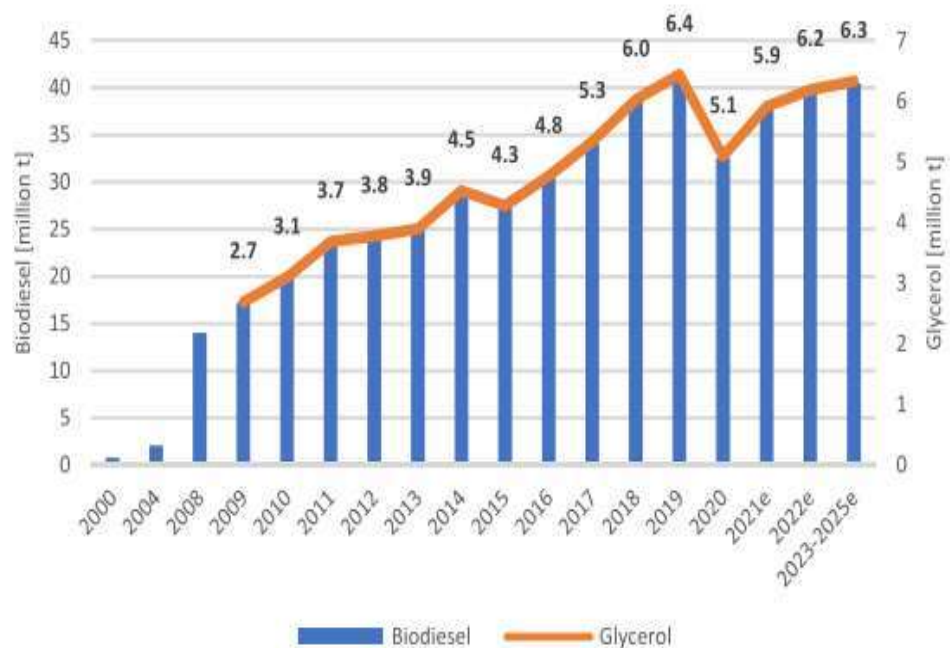


Berdasarkan data dari kajian pustaka menunjukkan bahwa gliserol secara global terjadi peningkatan gliserol secara signifikan pada rentang tahun 2017- 2021 terutama pada tahun 2020. Berikut data perkembangan dari peningkatan produksi gliserol tersaji pada **Tabel 2.1** dan **Gambar 2.2**

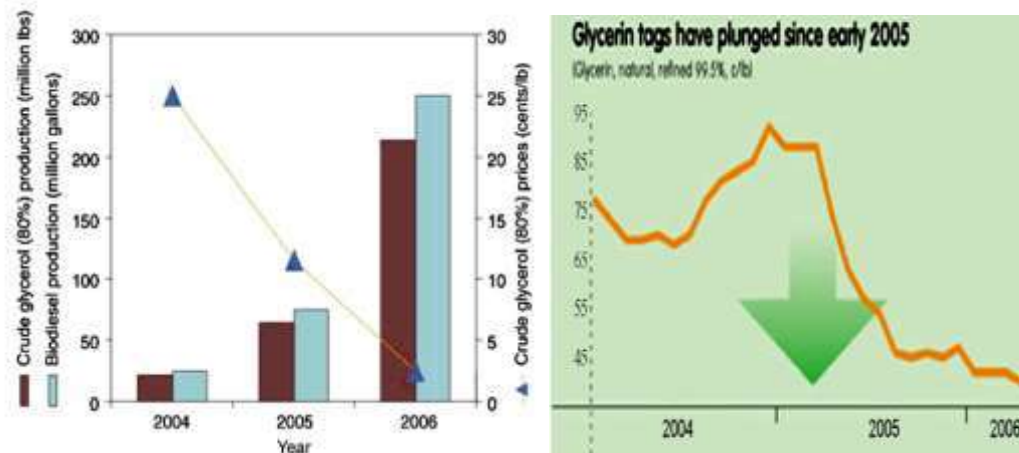
Tabel 2.1 Produksi Gliserol di Indonesia
(Badan Pusat Statistik, 2022)

Tahun	Produksi Gliserol (ton/tahun)
2017	567.562
2018	697.863
2019	474.875
2020	707.995
2021	649.291

Pada Tabel 2.1 terlihat bahwa ternyata gliserol terjadi peningkatan pada setiap tahunnya.



Gambar 2.2. Perkembangan produksi biodiesel dan gliserol secara global
(Attarbachi dkk., 2023)



Gambar 2.3. Kecenderungan harga gliserol dengan tersedianya gliserol dipasaran.

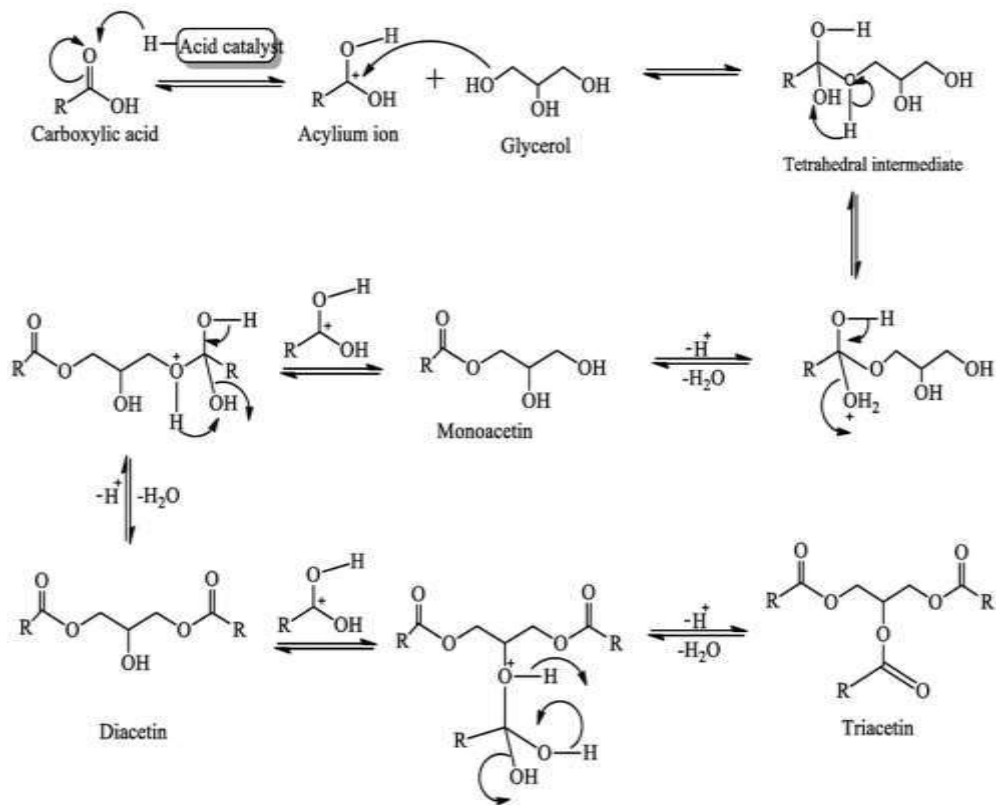
Jika dilihat pada **Gambar 2.3**. Peningkatan gliserol dipasaran akan berdampak penurunan harga gliserol itu sendiri, jika serapan gliserol tetap. Pengolahan lebih lanjut untuk gliserol menjadi produk turunannya perlu dilakukan. Jika tidak maka akan terjadi jumlah gliserol dipasaran akan melimpah dari waktu ke waktu, sementara pemanfaatannya dari gliserol stagnan. Akibatnya harga gliserol akan terus turun, dan imbasnya gliserol menjadi tidak ekonomis dan yang ditakutkan akan menjadi limbah dan dibuang ke Lingkungan.

Pada pengolahan gliserol menjadi produk turunannya, salah satu kunci utama pada aplikasi industri adalah nilai kemurnian dari gliserol tersebut, sedangkan biaya purifikasi cukup mahal penghilangan kelebihan metanol, katalis dan sabun. (Talebian-kiakalaieh dkk.,2014).-Ketika biaya permurnian dari gliserol yang tinggi tanpa diikuti dengan harga gliserol yang sesuai, maka akan menjadi masalah tersendiri nantinya. Penelitian lebih lanjut pada pengolahan gliserol menjadi produk turunannya berupa triacetin sangat diperlukan. Harapannya jika

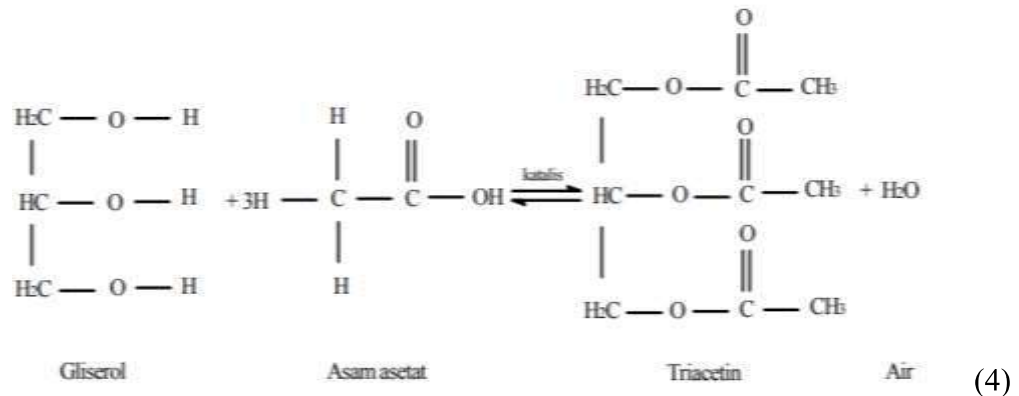
penelitian ini berhasil dan dapat menjadi proses yang komersial alternatif pada pemanfaatan gliserol lebih lanjut, sehingga akan meningkatkan serapan dari gliserol, dan berimbas pada stabilitas harga gliserol.

2.2 Triacetin

Triacetin yang memiliki nama lain : Gliseril Triasetat ($C_9H_{14}O_6$) adalah cairan dengan kandungan minyak, tidak berwarna, rasa yang pahit, mudah terbakar, dan bau seperti minyak. Triacetin larut dalam kloroform, air, eter, dan benzene., dengan titik leleh : $-78^{\circ}C$, titik didih : $258^{\circ}C$, serta titik nyala : $280^{\circ}F$ dengan suhu nyala otomatis : $812^{\circ}F$. Zat ini merupakan reaksi esterifikasi gliserol serta asam asetat dan penambahan katalis yang memiliki sifat asam (Liao X dkk ., 2009) yaitu melalui reaksi esterifikasi dan untuk mempercepat reaksi diperlukan katalis untuk mempercepat tercapainya. Katalis yang cocok untuk esterifikasi asam asetat dan gliserol katalis yang bersifat asam kuat diantaranya asam sulfonat organik, asam sulfat serta resin penukar kation bersifat asam kuat baik yang bersifat homogen ataupun heterogen. Dimana dibutuhkan 3 mol asam asetat untuk bereaksi dengan 1 mol gliserol (Nuryoto dkk, 2010) seperti yang tersaji pada Persamaan (3) (Nda-Umar, U.I dkk., 2020)



Penjelasan dari Persamaan (3) adalah katalis yang bersifat asam maka gugus karbonil akan terprotonasi dan akan mengaktivasi ke arah penyerangan nukleofil. Hidrat dari ester akan terhasikan karena adanya proton yang terlepas maka terjadilah proton dapat tertransfer. Produk samping yang terbentuk dari reaksi esterifikasi ini : *Mono Asetyl Gliserol* (MAG) serta *Di Asetyl Gliserol* (DAG) (Wardaningrum, D.A dkk., 2020). Persamaan (4) adalah reaksi dalam bentuk sederhana dari sintesis triacetin, karena untuk nyatanya reaksi gliserol dan asam asetat merupakan reaksi seri (yang ditunjukkan oleh persamaan 3), dimana gliserol dan asam asetat bereaksi membentuk monoacetin kemudian monoacetin bereaksi lagi dengan asam asetat membentuk diacetin kemudian diacetin bereaksi dengan asam asetat membentuk tricetin.



Reaksi esterifikasi ini menghasilkan produk samping yaitu air. Air yang dihasilkan biasanya teradsorpsi di pori zeolit, sehingga bisa menggantikan isi pori yang dapat menyebabkan pertukaran pada saat reaksi aktivasi akan berkurang. Sehingga ukuran katalis dalam sintesis triacetin perlu diperhatikan. Zeolit yang memiliki pori yang besar akan memberikan akses difusi molekul reaktan yang lebih baik sehingga presentasi konversinya akan lebih besar. Sedangkan zeolit dengan struktur pori lebih kecil akan menghasilkan selektivitas yang lebih baik terhadap produk yang dihasilkan. Zeolit memiliki pori yang lebih besar dapat memberikan stabilitas yang lebih baik pada molekul reaktan yang teradsorpsi jika dibandingkan dengan zeolit dengan pori yang lebih kecil (Sholeha, N.A., 2017).

Kegunaan triacetin sendiri cukup luas baik pada industri makanan maupun non makanan. Salah satunya dijadikan sebagai bahan platisizer, pelarut, penambah aroma, sebagai aditif bahan bakar yang penggunaannya untuk mengurangi *knocking* pada mesin, dan sebagai zat aditif untuk biodiesel, dan (Nuryoto, dkk., 2010). Sementara dari segi kebutuhan triacetin di Indonesia terdapat pada tabel di bawah ini.

Tabel 2.2. Data Kebutuhan Triacetin di Indonesia
(Ibrahim, N.G & Prasetyawan, Y., 2020)

Tahun	Import (Ton)	Pertumbuhan (%)
2012	12.581,3	-
2013	12.486,0	-0,8
2014	15911,7	27,4
2015	15.905,1	-0,04
2016	18.762,4	18,0
2017	23.817,5	26,9
2018	26.404,8	10,9
Rata – rata		11,8

Penelitian terkait triacetin dengan memanfaatkan katalis bahan alam cukup berkembang seperti yang dilakukan oleh Silaban, D.M., dkk (2015) suhu yang digunakan pada proses sintesis adalah 90°C - 110°C dan massa katalis 2%, 4%, dan 6% dari perbandingan mol pereaksi gliserol dengan asam asetat adalah perbandingan 1:7 dimana jumlah katalisnya adalah 4% nilai konversi yang diperoleh paling tinggi yaitu 85,304%. Konversi sebesar 89,90% diperoleh dengan massa katalis 3% dan suhu yang digunakan adalah 100°C (Yulvianti, M., dkk, 2016).

Pada penelitian ini mencoba melakukan observasi lebih lanjut terkait triacetin dengan difokuskan pada variabel : suhu reaksi esterifikasi, waktu reaksi, perbandingan pereaksi, dan konsentrasi dari katalis. Hal ini dilakukan agar nilai konversi reaktan dan produk yang dihasilkan akan semakin tinggi.

2.3 Katalis Zeolit Alam (Klinoptilolit)

Katalis merupakan senyawa berfungsi untuk mempercepat

reaksi dan tanpa adanya konsumsi oleh reaksi. Katalis sendiri dapat menambah kecepatan dari suatu reaksi tanpa merubahnya secara kimiawi pada akhir reaksi. Pada saat menambah laju reaksi, katalis bersifat spesifik yaitu katalis dapat menambah kecepatan suatu reaksi akan tetapi tidak kepada semua reaksi kimia. Hal tersebut didasari oleh sifat kimia dan sifat fisiknya. Menurut Nurhayati (2008), untuk menilai kualitas dari katalis berikut merupakan parameter yang perlu diperhatikan:

1. Aktivitas merupakan kemampuan dari katalis dalam mengubah reaktan menjadi produk.
2. Selektivitas merupakan kekuatan katalis dalam percepatan terjadinya reaksi di antara sekian reaksi yang sedang berlangsung hasilnya produk utama yang dihasilkan maksimal dan produk samping yang dihasilkan berjumlah sedikit.
3. Kestabilan merupakan waktu yang diperlukan oleh katalis dalam proses aktivitas dan selektivitas seperti pada keadaan semula
4. Yield merupakan jumlah produk tertentu yang terbentuk untuk setiap satuan reaktan yang dikonsumsi.
5. Kemudahan diregenerasi merupakan proses mengembalikan aktivitas dan selektivitas katalis seperti semula

Pada prinsipnya proses sintesis triacetin dapat yang akan dilakukan ini menggunakan katalis zeolit alam jenis klinoptilolit. Zeolit sendiri menurut para ahli geokimia dan mineralogi diperkirakan berasal dari suatu produk batuan metamorfosa, batuan sedimen yang kemudian

terjadi proses pelapukan yang disebabkan oleh pengaruh dingin dan panas sehingga terbentuk mineral zeolit. Selan itu zeolit berasal dari debu beterbangan yang berasal dari gunung berapi dan mengendap di dasar dasar laut atau pun danau. Debu vulkanik tersebut kemudian mengalami berbagai macam berubah karena air laut atau air danau yang menyebabkan terbentuknya sedimen yang mengandung zeolit di dasar laut atau danau (Setyawan, 2002). Silika serta alumina merupakan komponen utama zeolit dengan unsur minor : Mg, K Na, Ca, dan Fe (Akimkhan, 2012). Berikut merupakan contoh dari jenis zeolite alam yang umumnya dijumpai tersaji pada **Tabel 2.3**.

Tabel 2.3. Contoh Zeolit Alam yang Umum (Subagio, 1993)

No	Nama	Komponen
1.	Analsim	$\text{Na}_{16}(\text{A}_{116}\text{Si}_{32}\text{O}_{96}).16\text{H}_2\text{O}$
2.	Kabasit	$(\text{Na}_2,\text{Ca})6(\text{A}_{112}\text{Si}_{24}\text{O}_{72}).40\text{H}_2\text{O}$
3.	Klinoptilolit	$(\text{Na}_4\text{K}_4)(\text{A}_{18}\text{Si}_{40}\text{O}_{96}).24\text{H}_2\text{O}$
4.	Erionit	$(\text{Na},\text{Ca}_5\text{K})(\text{A}_{19}\text{Si}_{27}\text{O}_{72}).27\text{H}_2\text{O}$
5.	Ferrierit	$(\text{Na}_2\text{Mg}_2)(\text{A}_{16}\text{Si}_{30}\text{O}_{72}).18\text{H}_2\text{O}$
6.	Heulandit	$\text{Ca}_4(\text{A}_{18}\text{Si}_{28}\text{O}_{72}).24\text{H}_2\text{O}$
7.	Laumonit	$\text{Ca}(\text{A}_{18}\text{Si}_{16}\text{O}_{48}).16\text{H}_2\text{O}$
8.	Mordenit	$\text{Na}_8(\text{A}_{18}\text{Si}_{40}\text{O}_{96}).24\text{H}_2\text{O}$
9.	Filipsit	$(\text{Na},\text{K})_{10}(\text{A}_{110}\text{Si}_{22}\text{O}_{64}).20\text{H}_2\text{O}$
10.	Natrolit	$\text{Na}_4(\text{A}_{14}\text{Si}_6\text{O}_{20}).4\text{H}_2\text{O}$
11.	Wairakit	$\text{Ca}(\text{A}_{12}\text{Si}_4\text{O}_{12}).12\text{H}_2\text{O}$

Zeolit alam dibagi menjadi 2 yaitu atau diantara lapisan batuan zeolit yang berupa batuan dan zeolit yang terdapat diantara celah batuan.

Zeolit yang berada pada celah batuan terdiri dari beberapa jenis mineral. Klinoptilolit, filipsit, mordenit, heulandit, dan erionit, merupakan zeolit yang berupa batuan (Darius, 2006). Jenis zeolit alam di Indonesia biasanya merupakan zeolit jenis mordenit dan klinoptilolit.

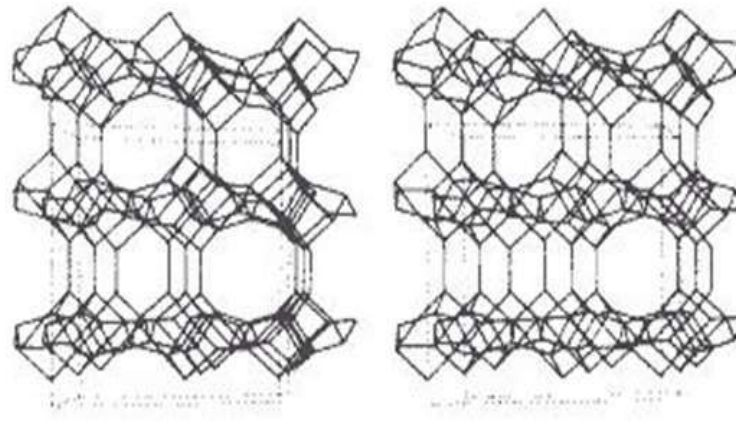
Pada penelitian ini akan dicoba menggunakan zeolit alam jenis klinoptilolit dari Lampung. Karakteristik dari zeolit alam Lampung terdapat pada **Tabel 2.4**.

Tabel 2.4. Komposisi Kimia Zeolit Alam Lampung (P, Ariyo., 2008)

No	Komposisi Kimia Zeolite Alam Lampung	Jumlah (%)
1.	SiO ₂	72,6%
2.	Al ₂ O ₃	12,4%
3.	Fe ₂ O ₃	1,19%
4.	Na ₂ O	0,45%
5.	TiO ₂	0,16%
6.	MgO	1,15%
7.	K ₂ O	2,17%
8.	CaO	3,56%
9.	Lainnya	6,32%

Pada penelitian Nindya dkk (2020) dan Ramadhan dkk. (2019) dengan menggunakan zeolit alam Lampung mampu menghasilkan konversi asam oleat yang cukup tinggi pada reaksi antara gliserol serta asam oleat yaitu masing-masing sebesar 75,09 % serta 73,65 %. Dipastikan dapat ditingkatkan lagi performa dari katalis zeolit alam Lampung ini dengan melakukan perubahan perlakuan awalnya saat akan dipakai sebagai katalis untuk proses sintesis triacetin. Struktur

klinoptilolit secara umum terdapat pada gambar dibawah ini.



Struktur stereotip klinoptilolit

Gambar 2.4. Struktur Stereotip Klinoptilolit (Las, T., 1989)

Zeolit klinoptilolit dan modernit diklasifikasikan sebagai zeolit dengan kandungan silika tinggi, rasio Si/Al antara 4,3-5,3. Klinoptilolit memiliki saluran berukuran 0,35 x 0,79 nm dan 0,44 x 0,30 nm, sedangkan pada modernit memiliki saluran berukuran sebesar 0,67 x 0,70 nm dan 0,29 x 0,57 nm (Las, T & Zamroni, H., 2002). Zeolit klinoptilolit mengandung kation : Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , atau Ca^{2+} . Adanya molekul air pada zeolit alam dalam pori dan oksida bebas di permukaan sehingga pori-pori tersebut menurunkan kapasitas adsorpsi maupun sifat katalisis dari zeolite. Hal itulah yang membuat zeolit alam perlu dilakukan aktivasi terlebih dahulu sebelum zeolit digunakan. Aktivasi zeolit alam dapat dilakukan dengan proses pemanasan 300-400°C dengan udara panas yang berfungsi dalam melepas molekul air (secara fisika). Pencucian zeolit dengan larutan Na_2EDTA atau asam anorganik seperti : H_2SO_4 , HCl , dan HF untuk menghilangkan oksida pengotor

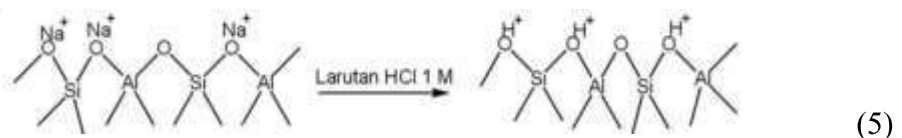
yang menutupi permukaan pori merupakan cara kimia yang dapat dilakukan (Material Science, 2010). Berdasarkan bentuk strukturnya, zeolit merupakan senyawa yang mempunyai pori teratur, luas permukaan yang besar berbentuk tetrahedral, selektifitas yang tinggi. Oleh karena itu maka zeolit banyak digunakan sebagai penukar ion, penyerap, penyaring molekul dan katalis (Zilfa dkk., 2020).

Keunggulan dari katalis zeolit klinoptilolit adalah saat ditambahkan dalam suatu reaksi maka akan meningkatkan nilai konversi yang dihasilkan hal tersebut sesuai dengan penelitian Nuryoto dkk, 2022. Saat katalis zeolite klinoptilolit yang telah teraktivasi asam klorida HCl 1 N ditambahkan pada reaksi sintesis triacetin diperoleh konversi sebesar 27% dimana sebelum penambahan katalis nilai konversi sebesar 18,85% (pada waktu reaksi 90 menit). Hasil itu membuktikan proses aktivasi yang dilaksanakan terlihat dampak positif terhadap kinerja katalisator ZAL. Kenaikan konversi asam asetat itu bisa dimungkinkan karena kehilangan dari dampak pengotor yang menutupi pori-pori katalis, serta peningkatannya semakin kuat dari kekuatan asam dari situs aktif yang terdapat dalam zeolit. Karakteristik pori yang khas serta seragam untuk setiap jenis zeolit menjadikan zeolit lebih unggul dibandingkan material katalis padat yang lain. Berdasarkan klasifikasi IUPAC, jenis pori material zeolit terbagi menjadi 3 yaitu : Mikropori : $2.0 \text{ nm} (20 \text{ \AA}) \geq dp$, Mesopori : $2.0 \text{ nm} < dp \leq 50 \text{ nm}$, dan Makropori : $dp > 50 \text{ nm} (500 \text{ \AA} \text{ atau } 0.05 \text{ \mu m})$. Pori

akan memberikan selektivitas yang baik pada produk hasil beberapa proses industri (Sholeha, N.A., 2017).

Silika-alumina amorf dan kristal modernit merupakan kandungan yang ada dalam zeolit alam yang berada di Indonesia dimana setelah diaktivasi dan dimodifikasi mempunyai aktifitas yang baik. Dapat dilakukan beberapa cara dalam proses pengaktifan zeolite diantaranya adalah dengan pemanasan dengan suhu dan jangka waktu tertentu, mempertukarkan/mengubah kation yang dapat dipertukarkan dan mengubah ratio perbandingan Si/Al dengan perlakuan dealuminasi, karena nya zeolit dapat digunakan juga sebagai adsorben (Trisunaryanti dkk., 1996). Zeolit dapat digunakan sebagai adsorben 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 [Handoko, 2002]. Zeolit merupakan salah satu contoh adsorben yang memiliki kemampuan menyerap air (*hydrophilic*) (Handoko, 2002).

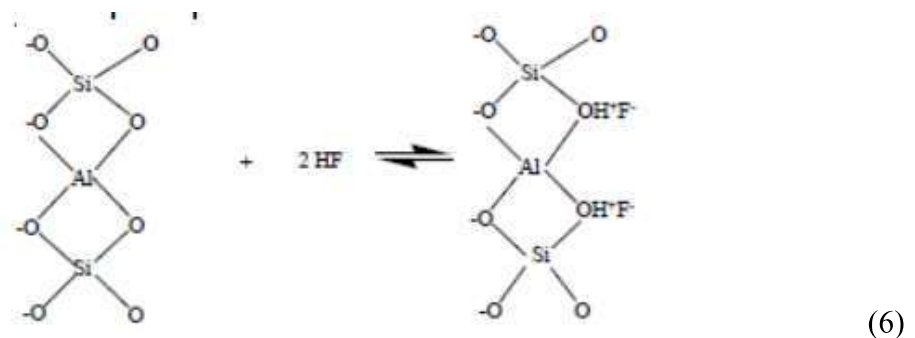
Zeolit alam sebelum dijadikan adsorben terlebih dahulu dilakukan aktivasi misalnya saja dengan HCl dimana mekanismer reaksinya adalah sebagai berikut :



Penggunaan zeolit alam sebagai adsorben telah dilakukan pada penelitian Elysabeth, T dkk (2015) dimana hasilnya zeolit alam Bayah

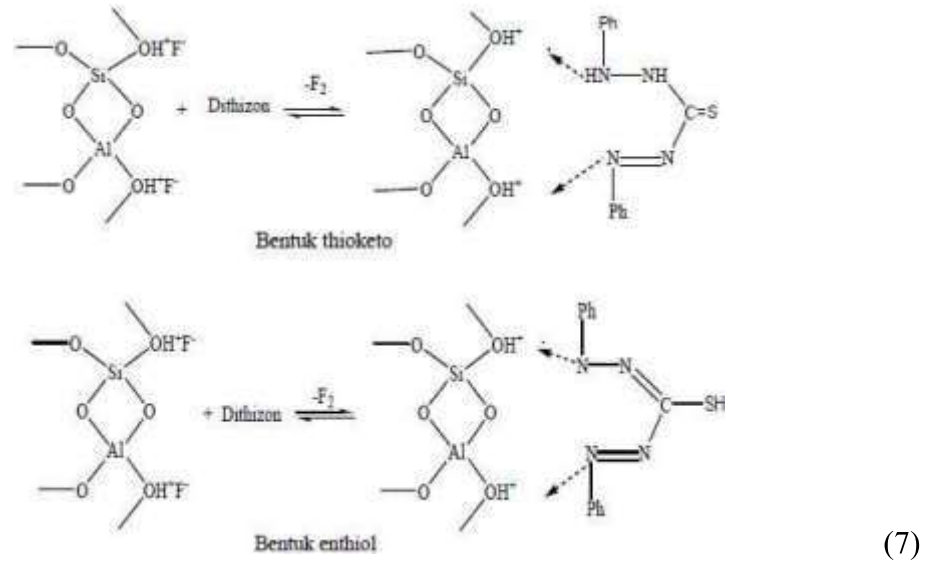
yang telah diaktivasi cukup efektif digunakan sebagai adsorben untuk mengadsorpsi logam berat seperti Fe. Waktu optimum proses adsorpsi Fe adalah 90 menit dengan penurunan kandungan Fe sebesar 92,82%. Dalam penelitian ini kandungan Pb yang terdeteksi dalam air limbah TPA Cilowong kurang dari 10 mg/L sehingga tidak dapat dianalisa kadar penurunannya setelah proses adsorpsi. Penelitian selanjutnya dari Kurniasari, L dkk (2011) dimana metode aktivasi zeolit alam sebagai adsorben uap air dapat dilakukan dengan menggunakan basa yaitu NaOH dan dengan menggunakan panas. Aktivasi dengan NaOH 1N suhu 700 C memberikan kemampuan adsorpsi sebesar 0,171 g uap air/gr adsorben, sedangkan daya adsorpsi pada aktivasi fisis/ pemanasan 3000 C selama 3 jam sebesar 0,137 g uap air/gr adsorben.

Penelitian Susantro, T (2011) menggunakan zeolit alam terimmobilisasi dithizon sebagai adsorben untuk limbah ion logam Cd (II) terkompetisi Mg (II) dan Cu(II). Diawali dengan aktivasi menggunakan HF menjadi ZAA (Seolit Alam aktif), reaksi aktivasi dapat dilihat pada persamaan reaksi dibawah ini

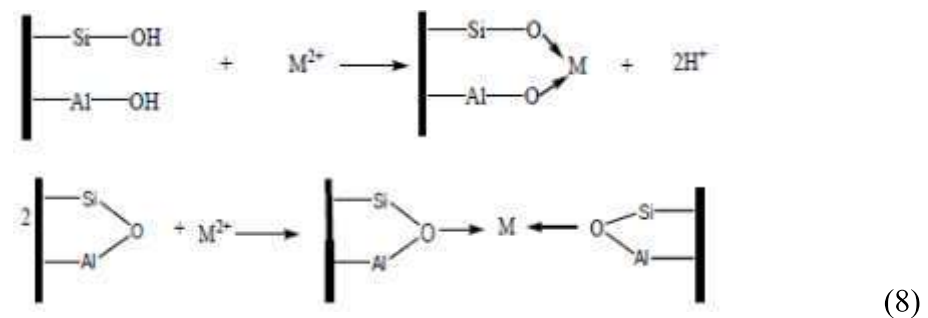


Dilanjutkan dengan Tautomeri interaksi zeolit dengan dithizon menjadi

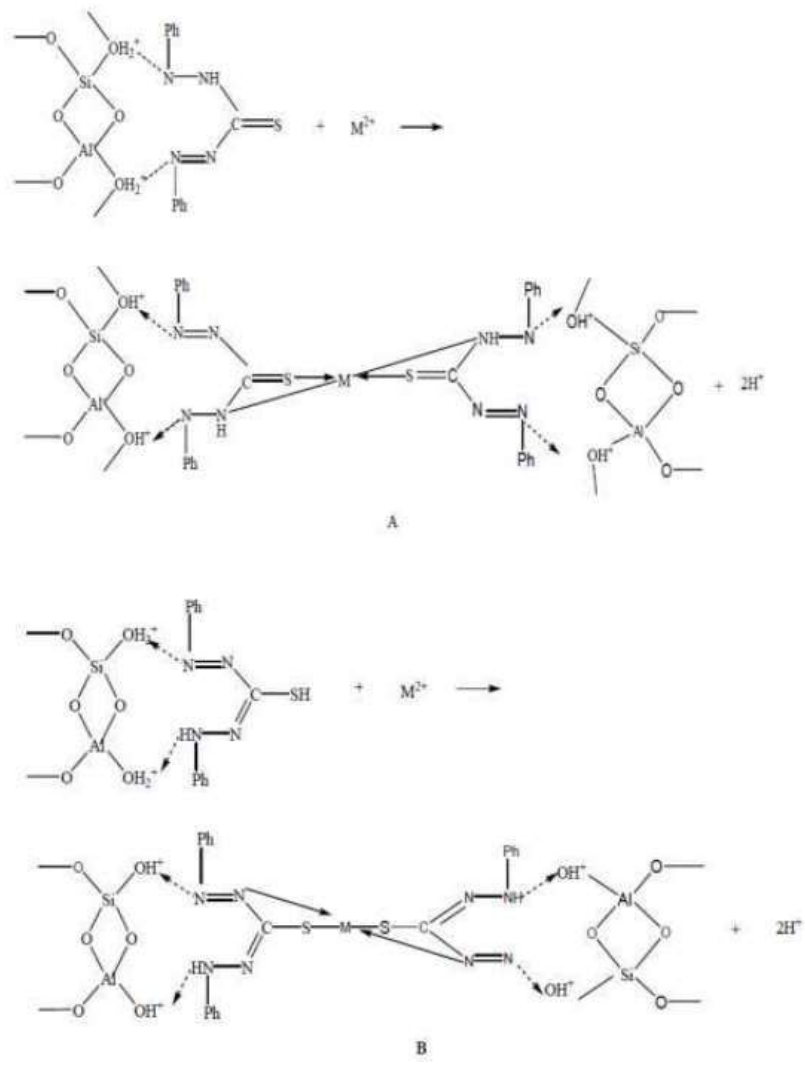
ZAA-D (Zeolit Alam Aktif Dithizon) terdapat pada persamaan 7



ZAA dan ZAA-D selanjutnya digunakan untuk adsorpsi limbah ion logam Cd(II) terkompresi Mg(II) dan Cu(II) secara simultan proses selanjutnya adalah adsorpsi oleh ZAA melibatkan ikatan antara logam dengan gugus silanol dan siloksan dapat dilihat pada persamaan 8



Adsorpsi oleh ZAA-D. Reaksi ini melibatkan ion logam dengan gugus -SH dan -NH dari dithizon. Ada dua bentuk tautomeri, maka ada dua kemungkinan bentuk ikatan logam dengan adsorbennya seperti ditunjukkan dalam persamaan 9.



(9)

2.3.1 Aktivasi Zeolit Alam

Salah satu cara meningkatkan kualitas dari katalis adalah inti aktif zeolit alam yang diaktivasi dengan melakukan cara peningkatan keasamannya (Kosegeran, S.G.M., dkk., 2021). Struktur berongga yang dimiliki oleh zeolit ini biasanya diisi oleh kation yang bisa dipertukarkan serta memiliki ukuran pori yang tertentu dan air. Sehingga zeolit bermanfaat sebagai penukar ion, penyaring, katalis, dan adsorben (Susilawati, 2006).

Perendaman zeolit alam dalam larutan asam yaitu : H_2SO_4 ataupun HCl merupakan cara dalam mengaktivasi zeolit alam.

- H_2SO_4

Menggunakan H_2SO_4 dilakukan untuk proses penurunan jumlah Al serta memasukkan ion H^+ pada zeolit. Molekul air dalam pori dan oksida bebas di permukaan seperti Al_2O_3 , SiO_2 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O dapat menutupi pori-pori atau situs aktif dari zeolit sehingga dapat menurunkan kapasitas adsorpsi maupun sifat katalisis dari zeolit tersebut. Pada tahap ini terjadi pertukaran ion H^+ dari larutan H_2SO_4 dengan kation bebas pada zeolit. Ion H^+ akan diserang oleh atom oksigen yang terikat pada Si dan Al. Penurunan jumlah Al dalam zeolit berarti jumlah situs asam Lewis berkurang karena Al merupakan situs asam Lewis. Penurunan jumlah situs Lewis tidak mengindikasikan adanya penurunan keasaman karena hal ini diimbangi dengan meningkatnya kekuatan asam dari situs Lewis tersebut. Adanya pertukaran ion H^+ ini terhadap kation bebas pada zeolit akan membentuk situs Bronsted (Kosegeran, S.G.M., dkk., 2021).

- HCl

Penggunaan HCl dilakukan dalam penghilangan senyawa pengotor yang terdapat pada zeolit serta membuka pori-pori serta meningkatkan luas permukaan adsorben. Sama seperti dengan H_2SO_4 aktivasi dengan menggunakan HCl akan melarutkan

kandungan Al_2O_3 sehingga menyebabkan rasio Si/Al meningkat, semakin banyak gugus SiO_2 maka akan meningkatkan gugus Si-OH pada permukaan adsorben. Selain itu aktivasi dengan HCl dapat melarutkan garam mineral yang menutupi permukaan adsorben seperti Mg^+ , K^+ , Na^+ , dan Ca^+ sehingga memperluas permukaan adsorben. Semakin tinggi asam maka semakin murni adsorben yang dihasilkan karena semakin banyak pengotor yang dilarutkan oleh asam, adanya perbedaan konsentrasi HCl optimum untuk masing masing logam. Hasil penyerapan terbesar adalah 0,0821 mg/g yaitu mencapai 92,26% dengan konsentrasi HCl 0,2 M. Kemudian dilakukan penyerapan menggunakan HCl dengan konsentrasi lebih besar namun kapasitas penyerapannya menjadi kecil yaitu 0,0751 mg/g dengan konsentrasi HCl 0,3 M disebabkan karena semakin besar konsentrasi asam akan merusak struktur dari zeolit sehingga daya serap zeolit sebagai adsorben semakin kecil (Zilfa dkk., 2020).

2.3.2 Analisa Kristalinitas dengan Difraksi Sinar- X (XRD)

Analisa kristalinitas dengan Difraksi Sinar- X (XRD) berfungsi dalam mengetahui sifat kristalin pada zeolit kliptnotilolit (sampel) sesuai dengan zeolit kliptnotilolit (standar). Zeolit dikarakterisasi serta dianalisis menggunakan yaitu XRD dimana dengan menggunakan XRD (Philips Expert instrument) dilakukan untuk mengidentifikasi fase padatan dengan radiasi $\text{CuK}\alpha$ pada sudut $2\theta = 5^\circ\text{-}80^\circ$ dan $\lambda = 1,54$

Å (Hamid, A dkk., 2023).

Prinsip kerja pengukuran XRD berdasarkan pada senyawa terdiri dari susunan atom yang membentuk suatu bidang. Saat suatu bidang memiliki bentuk yang tertentu maka partikel foton (cahaya) yang datang hanya akan menghasilkan pola pantulan maupun pembiasan yang khas. Kekhasan pola difraksi inilah yang dijadikan landasan dalam analisa kualitatif untuk membedakan suatu senyawa dengan senyawa yang lain (Gustama, D., 2020).

2.3.3 SEM (*Scanning Electron Microscopy*)

Scanning Electron Microscopy (SEM) menganalisis struktur topografi permukaan, untuk mengetahui morfologi permukaan zeolite serta cacat struktural. Cara kerjanya sebagai berikut :

1. Gelombang elektron yang dipancarkan terkondensasi di lensa kondensor dan terfokus sebagai titik yang jelas oleh lensa objektif.
2. *Scanning coil* yang diberi energi menyediakan medan magnetik bagi sinar elektron.
3. Kemudian berkas sinar elektron yang mengenai cuplikan menghasilkan elektron sekunder dan kemudian dikumpulkan oleh detektor sekunder atau detektor backscatter.
4. Gambar yang dihasilkan terdiri dari ribuan titik berbagai intensitas di permukaan *Cathode Ray Tube* (CRT) sebagai topografi.

(Nadiah, A., 2018)

2.3.4 FTIR (*Fourier Transform IR*)

Uji karakterisasi zeolit dengan spektrofotometer FTIR bertujuan untuk mengetahui/menganalisa gugus fungsional dari suatu senyawa. Analisis dengan FTIR menunjukkan ada perubahan dalam puncak yang muncul dan terjadi pelebaran kedudukan puncak yang menandakan adanya interaksi. Pada umumnya rentang bilangan gelombang pada zeolit adalah 300-1300 cm^{-1} berbentuk ikatan tetrahedral yaitu O-Si-O dan O-Al-O. Pada pita 900-1250 cm^{-1} merupakan rentangan asimetris, rentangan simetris ditunjukkan pada pita 650-850 cm^{-1} , tekukan Si-O/Al-O (T-O) pada internal muncul pada daerah 420-500 cm^{-1} sedangkan untuk eksternal akan muncul pada 700-780 cm^{-1} (Hamdan, H., 1992).

2.4 Kinetika Reaksi dalam Pembuatan Triacetin

Reaksi esterifikasi merupakan reaksi kesetimbangan yang dapat dituliskan secara sederhana sebagai berikut:



Dengan,

G: Gliserol, A: asam asetat, T: Triacetin, dan W = air.

Dalam rangka untuk mengetahui besarnya laju reaksi diantara gliserol dan asam asetat, sehingga dapat dicoba menggunakan pemodelan perhitungan model matematika. Laju reaksi adalah suatu konsentrasi pereaksi ataupun hasil dari reaksi yang berubah terhadap satuan waktu (Coulson,

1983). Kinetika reaksi menggambarkan studi yang bernilai kuantitatif pada perubahan dari kadar suatu zat terhadap waktu dengan adanya reaksi kimia. Kecepatan terbentuknya dari suatu zat hasil dan kecepatan pengurangan dari reaktan merupakan penentuan dari kecepatan reaksi. Faktor pembanding penunjuk dari hubungan antara kecepatan reaksi dengan konsentrasi reaktan merupakan tetapan kecepatan (k) (Keenan, 1999). Studi kinetika reaksi dilakukan agar mengetahui pengendalian laju reaksi dari suatu proses untuk mengetahui langkah yang dapat diperbaiki sehingga dapat diperoleh nilai laju proses yang lebih cepat serta lebih efisien. Pada reaksi karboksimetilasi, tetapan kecepatan (k) merupakan faktor pembanding yang memperlihatkan kecepatan reaksi dengan konsentrasi. Persamaan reaksi karboksimetilasi adalah sebagai berikut:

Model kinetika reaksi yang akan dicoba untuk memprediksi laju reaksi pada penelitian ini menggunakan model kinetika sederhana order 0-2.

- Model Reaksi Order 0

Reaksi orde 0 ini terjadi saat konsentrasi dari pereaksi tidak mempengaruhi laju dari suatu reaksi.

$$-r_A = \frac{dC_A}{dt} = k \quad (11)$$

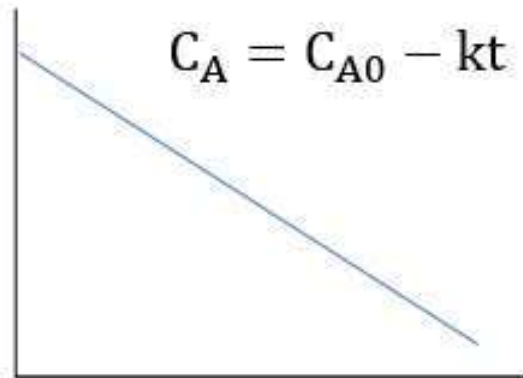
k adalah konstanta laju reaksi dari orde 0, untuk orde 0 satuan $k = M.s^{-1}$.

Persamaan 7 dalam bentuk integral dapat dilihat seperti pada Persamaan 8 dan persamaan 9 dengan hasil seperti berikut :

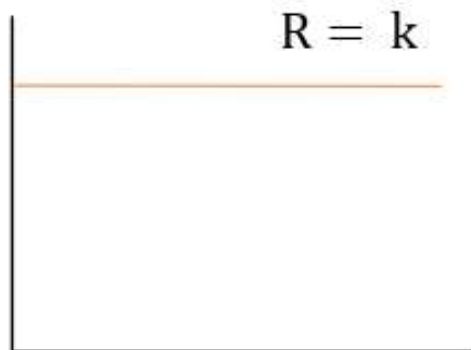
$$C_{A0} - C_A = C_{A0}X_A = kt \text{ untuk } t < \frac{C_{A0}}{k} \quad (12)$$

$$C_A = 0 \text{ untuk } t \geq \frac{C_{A0}}{k} \quad (13)$$

Nilai penurunan konversi reaktan sebanding dengan waktu reaksi seperti yang terdapat pada **Gambar 2.5**.



Gambar 2.5 Reaksi Orde 0



Gambar 2.6 Hubungan Konsentrasi dengan Laju Reaksi Orde 0

Order 0 hanya bisa teramati pada rentang konsentrasi yang tinggi. Jika konsentrasi reaktan rendah, persamaan kinetika reaksinya menjadi *concentration dependent* atau kinetika reaksi selain berorder 0.

- Model Reaksi Order 1

Pada penelitian ini asam asetat dibuat berlebih, sehingga diasumsikan reaksi balik diabaikan. Saat konsentrasi dari suatu reaktan sebanding dengan laju

reaksi, hal tersebut merupakan terjadinya order 1 dan dapat ditulis sebagai

Persamaan 10 dengan satuan $k = s^{-1}$

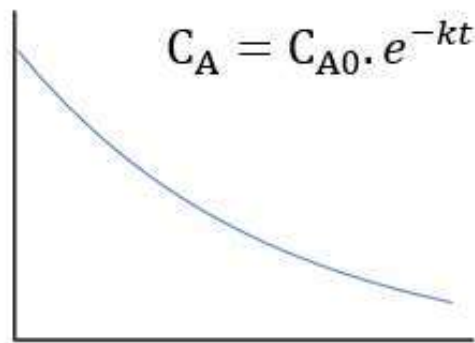
$$-r_A = \frac{dC_A}{dt} = k \cdot C_A \quad (14)$$

Persamaan (11) diintegrasikan menjadi :

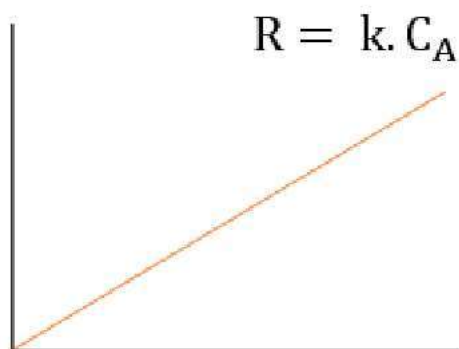
$$-\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = k \cdot t \quad (15)$$

$$C_A = C_{A0} \cdot e^{-kt} \quad (16)$$

Plot dari persamaan (12) adalah sebagai berikut :



Gambar 2.7. Reaksi Orde 1



Gambar 2.8. Hubungan Konsentrasi dengan Laju Reaksi Orde 1

- Model Reaksi Order 2

Saat laju reaksi sebanding dengan kuadrat konsentrasi dari suatu reaktan

ataupun produk dari konsentrasi yang meningkat dengan pangkat dua reaktan maka itu merupakan orde 2.

$$-r_A = \frac{dC_A}{dt} = -k \cdot (C_A)^2 \quad (17)$$

$$\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{-dC_A}{C_A^2} = k \int_0^t dt \quad (18)$$

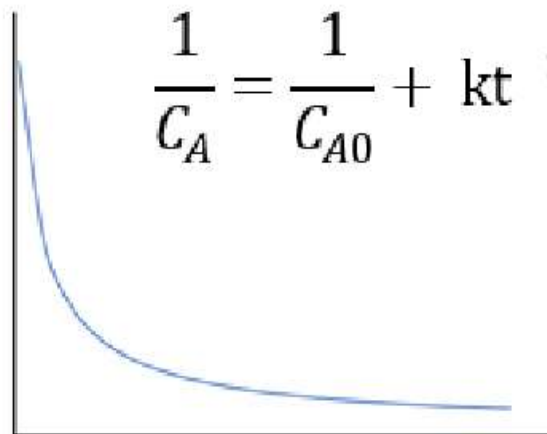
$$\frac{C_A}{C_{A0}} \left[\frac{1}{C_A} \right] = k \cdot t \quad (19)$$

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = k \cdot t \quad (20)$$

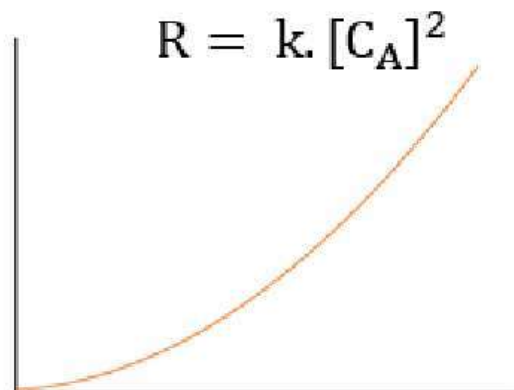
$$\frac{1}{C_A} = \frac{1}{C_{A0}} + k \cdot t \quad (21)$$

k adalah konstanta laju orde kedua dengan satuan $M^{-1}min^{-1}$ atau $M^{-1}s^{-1}$.

Plot dari persamaan (17) adalah sebagai berikut :



Gambar 2.9. Grafik Reaksi Orde 2



Gambar 2.10. Hubungan Konsentrasi dengan Laju Reaksi Orde 2

Peningkatan nilai nilai konversi pada sintesis triacetin dapat dipengaruhi oleh suhu. Selain itu suhu juga akan mempengaruhi laju reaksi yang terjadi, dengan mengacu pada persamaan Arrhenius, besarnya peningkatan laju reaksi yang dihasilkan akan berbanding secara eksponensial satu per satuan suhu reaksi. Suatu reaksi yang berubah akan mulai bereaksi saat diberikan sejumlah energi minimum yaitu energi aktivasi (E_a) hal tersebut sesuai dengan teori aktivasi. Tiga faktor ini dirumuskan sebagai persamaan Arrhenius :

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (22)$$

Dimana :

k = konstanta laju reaksi

A = bilangan Arrhenius (faktor tumbukan) dengan satuan s^{-1} (untuk orde 1)

E_a = energi aktivasi (J/mol)

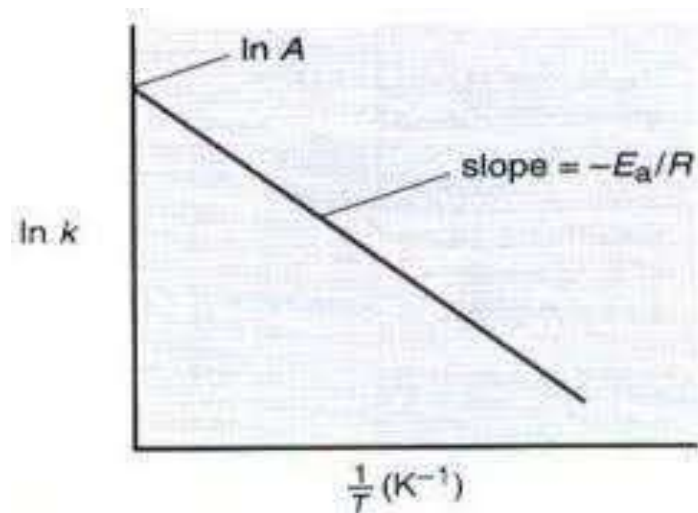
R = konstanta gas ideal (8,314J/mol K)

T = suhu dengan satuan kelvin

Saat penentuan suatu energi aktivasi, persamaan (23) diubah ke bentuk logaritma:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \times \frac{1}{T} \text{ (dalam bentuk logaritma)} \quad (23)$$

Kemudian terjadilah hubungan linier antara $\ln k$ (sumbu y) terhadap $1/T$ (sumbu x) dengan kemiringan $-E_a/R$ dan potongan sumbu y sama dengan $\ln A$ (yang ditunjukkan pada gambar 2.16). Sehingga suatu energi aktivasi dapat ditentukan dengan menghitung nilai k pada beberapa suhu.



Gambar 2.11. Hubungan antara $1/T$ dengan $\ln k$ (Hikmah,A., 2015)

Van't Hoff pada tahun 1884 mengungkapkan pengaruh suhu terhadap kecepatan reaksi kimia kemudian Hood dan Arrhenius memperluasnya sampai tahun 1885 dan 1889. Dimana metode kinetika reaksi dapat menghitung dari nilai konstanta laju penurunan suhu yang bervariasi (sesuai dengan teori Arrhenius). Sebagai dasarnya dimana $1/T$ sebanding dengan harga logaritmik dari konstanta kecepatan reaksi.

2.5 Faktor-Faktor yang Mempengaruhi Proses Reaksi Kimia

Dalam rangka mendapatkan produk yang optimal, memperhatikan faktor apa saja yang menjadi pengaruh pada reaksi kimia merupakan hal yang penting dilakukan. Berikut beberapa faktor yang mempengaruhi reaksi kimia

2.5.1 Suhu

Suhu reaksi berpengaruh pada gerakan molekul-molekul maupun pada viskositas fluida yang ada pada system reaksi. Peningkatan suhu reaksi akan meningkatkan tumbukan molekul reaktan dan difusivitas reaktan ke sisi aktif katalis (Fogler, 2006), dan diharapkan akan mampu menghasilkan konversi reaktan yang menjadikan produk semakin lebih besar. Beberapa peneliti yang telah melakukan kajian pengaruh suhu dalam suatu reaksi kimia adalah penelitian Satriadi, H (2015) 80°C-120°C dengan penggunaan katalis asam sulfat mengalami nilai kenaikan konversi. Kecepatan reaksi akan semakin tinggi seiring dengan semakin tingginya suhu reaksi yang digunakan. Hal tersebut sesuai persamaan Arrhenius, dimana nilai konversi yang diperoleh semakin besar sebagai hasil dari kecepatan reaksi yang bertambah saat suhu reaksi juga semakin tinggi. Hal tersebut sama dengan penelitian dari Silaban, D.M., dkk (2015) dimana terjadi kenaikan nilai konversi seiring dengan bertambahnya suhu (90°C-110°C) dimana nilai konversi paling tinggi yaitu 85,304% pada suhu 110°C dengan penggunaan katalis zeolit alam. Suhu yang digunakan 90°C-110°C pada waktu reaksi 90 menit didapat nilai konversi asam asetat yang dihasilkan

masing-masing adalah 13,21; 17,03; dan 22,11%. Peningkatan suhu reaksi yang diberikan secara teori berdampak kepada pergerakan molekul yang semakin cepat, dan juga semakin cepat laju difusi molekular reaktan ke sisi aktif katalisator (Nuryoto dkk., 2022).

2.5.2 Pengaruh Konsentrasi Katalis terhadap Konversi Gliserol

Katalis adalah senyawa yang memiliki fungsi percepatan terjadinya reaksi akan tetapi tidak ikut bereaksi. Alasan dari penggunaan katalis adalah untuk penurunan energi aktivasi (E_a), sehingga pereaksi mudah bereaksi dan produk pun mudah untuk terbentuk (Atkins, 1997: 43). Katalis merupakan salah faktor yang mempengaruhi sintesis tracetin. Rentang 2% - 6% dari massa gliserol merupakan jumlah katalis yang sering digunakan. akan Kenaikan nilai konversi dari gliserol bisa disebabkan oleh kenaikan jumlah katalis. Akan tetapi saat katalis yang digunakan adalah 6% atau lebih maka akan konversi gliserol akan menurun. Terjadi dikarenakan katalis yang cukup tinggi akan menyebabkan penurunan aktivitas pada waktu tertentu. Hal tersebut terjadi karena karena katalis terdeaktivasi. Deaktivasi akan disebabkan oleh jumlah pengotor, dimana katalis akan terdeaktivasi oleh pengotor dengan mem-block pori-pori atau meracuni situs aktif dari katalis. Meningkatnya viskositas reaktan juga bisa disebabkan oleh katalis yang terlalu banyak, yang dapat menyebabkan penghambatan proses pengadukan. Proses pengadukan ini dapat meningkatkan laju reaksi dan turbulensi fluida yang naik

dapat mengakibatkan lapisan film berkurang dan semakin kecil hambatan eksternal nya (Silaban , DM., 2015).

Penambahan katalis akan mempercepat laju reaksi, hal tersebut karena sisi aktif yang dapat digunakan untuk reaksi semakin banyak, sehingga konversi gliserol menjadi triacetin akan semakin tinggi. Akan tetapi seiring dengan penambahan konsentrasi katalis dapat mengakibatkan konversi gliserol menjadi menurun. Terjadinya *dead zone* pada bagian dasar reaktor. *Dead zone* terjadi karena efek penimbunan katalis zeolit yang mengakibatkan di dalam sisi aktif katalis semakin sedikit reaktan yang berdifusi. Selain itu dapat menyebabkan semakin cepatnya laju reaksi yang akan berdampak pada peningkatan terbentuknya air serta air dapat menghambat difusi reaktan ke sisi aktif katalisator. Sejalan dengan penelitian Nuryoto, dkk (2013) mengenai studi peningkatan unjuk kerja Indion 225 Na untuk proses sintesis gliserol karbonat mengalami penurunan pada variasi konsentrasi 3%, 5% dan 7% dan nilai konversinya sangat tinggi saat konsentrasi nya 1% massa zeolit.

2.5.3 Pengaruh Lamanya Waktu Reaksi

Lamanya waktu salah satu hal yang berpengaruh terhadap proses reaksi. Kontak antar zat bertambah besar disebabkan oleh waktu reaksi yang semakin lama dalam proses reaksi, sehingga nilai konversi juga bertambah besar. Penambahan waktu reaksi sudah tidak diperlukan lagi saat kesetimbangan reaksi sudah tercapai. Beberapa

hasil penelitian menunjukkan waktu reaksi dapat mempengaruhi konversi dari gliserol adalah sebagai berikut : dimana perbandingan pereaksi bernilai 1:7, suhu reaksi 90°C, konsentrasi katalis 5 %, waktu reaksi selama 4 jam menghasilkan konversi : 80,74 % . Widayat, dkk., (2013), perbandingan pereaksi yang digunakan adalah 1:7, suhu 120°C, dengan konsentrasi katalis 5%, serta 3 jam waktu reaksi nilai konversi : 67,63 %. Konversi gliserol menjadi triacetin dilakukan oleh Nuryoto, dkk., (2010: 5) perbandingan pereaksi yang digunakan 1:7, suhu reaksi 70°C , katalis 5%, lamanya waktu reaksi 3 jam konversi : 42,3%. Rifani, dkk.,(2016: 1) dapat menghasilkan konversi : 78.91% perbandingan pereaksi 1:9, dimana waktu reaksi selama 3 jam, dan katalis yang digunakan adalah 3%.

2.5.4. Pengaruh Komposisi Reaktan

Banyak penelitian yang melakukan sintesis triacetin menggunakan zeolit alam seperti zeolit alam Yogyakarta (Sari dkk., 2015) serta zeolit alam Aceh (Hamzah dkk., 2019), nilai konversi reaktan pada rentang 76% sampai 100% bernilai baik. Dimana dalam penelitian adalah : 1:6 - 1:12 mol sering digunakan sebagai perbandingan antara gliserol dan asam asetat. Dimana terjadi komposisi pereaksi yang besar ini dapat mempersulit pemisahan antara reaktan dengan produk pada proses separasi, dan mengakibatkan semakin besar biaya operasinya serta perbandingan 1: 3 menjadikan koversi pembentukan traicetin semakin meningkat (Nuryoto dkk., 2022).

2.5.5 Pengaruh Kecepatan Pengadukan

Pengadukan dapat berpengaruh terhadap kesempurnaan reaksi dan mempercepat reaksi. Oleh karena bertambahnya frekuensi yang mengakibatkan terjadinya tumbukan antara molekul zat yang bereaksi dengan zat pereaksi. Tumbukan yang semakin besar akan membuat harga konstanta kecepatan reaksi akan semakin besar (Rezeki, 2018). Hal tersebut sama dengan persamaan Archenius :

$$k = A \cdot e^{(-E_a/RT)} \quad (24)$$

dimana, T = Suhu absolut (°C)

R = Konstanta gas umum (cal/gmol. K)

A = Faktor tumbukan (t^{-1})

k = Konstanta kecepatan reaksi

Seiring dengan meningkatnya kecepatan pengadukan maka nilai konversi asam asetat akan meningkat dimana peningkatan kecepatan pengadukan ini akan dapat mereduksi tahanan perpindahan massa eksternal yang menyebabkan berjalan lebih cepatnya proses perpindahan massa reaktan ke permukaan katalisator sehingga laju reaksi menjadi meningkat (Nuryoto, dkk., 2022).

2.6 Hipotesis

Penggunaan variabel observasi yang mengacu pada kondisi operasi literatur yang di bahas sebelumnya dengan rentang yang cukup lebar yang akan dilakukan pada penelitian ini (suhu, konsentrasi katalis, waktu reaksi,

dan perbandingan reaktan), maka potensi kinerja dari zeolite alam klinoptilolit Lampung akan meningkat sesuai dengan yang diharapkan cukup besar. Terjadi karena dengan suhu yang dinaikan, konsentrasi katalis, waktu reaksi, dan perbandingan reaktan, maka interaksi antar reaktan akan mengalami peningkatan yang tentunya akan diikuti dengan peningkatan laju reaksi.