

## **BAB I**

### **PENDAHULUAN**

#### **1.1 Latar Belakang**

Dewasa ini, minat masyarakat terhadap penggunaan parfum selalu tinggi, khususnya di Indonesia. Menurut Badan Pusat Statistik (2019) per Januari sampai Maret 2019, Indonesia mengimpor sebanyak 314,70 juta US dolar. Parfum yang digunakan selama ini dihasilkan dari isolasi bahan alam, seperti senyawa 6-asetoheksanoat dari tanaman beri (McCullagh & Hirakis, 2017). Namun, karena keterbatasan kesediaan bahan alam, parfum dari hasil isolasi bahan alam masih kurang mencukupi kebutuhan wewangian yang tinggi. Alternatif lain untuk memenuhi kebutuhan parfum yaitu dengan cara sintesis. Salah satu senyawa hasil sintesis yang digunakan dalam industri parfum adalah asetal.

Senyawa asetal dapat disintesis melalui reaksi asetalisasi. Secara umum, asetalisasi merupakan reaksi antara aldehida dan alkohol dengan bantuan katalis asam (Solomon dkk., 2014). Katalis asam yang sering digunakan berupa katalis homogen, seperti asam sulfat (Gonçalves dkk., 2016), NCS/tiourea (Zheng dkk., 2016), serta kelompok asam sulfonat dan karbonil (Cheng dkk., 2014). Katalis ini mempunyai aktivitas katalitik yang tinggi (Freitas dkk., 2016). Namun, katalis tersebut memiliki kelemahan, yaitu menghasilkan limbah dalam jumlah besar, mudah korosi, mempunyai sifat toksisitas sehingga dapat menyebabkan pencemaran lingkungan, serta memiliki kendala dalam hal pemisahan katalis baik dengan reaktan maupun dengan hasil reaksinya (Trifoi dkk., 2016). Oleh karena itu, penggunaan katalis homogen telah ditinggalkan dan telah banyak peneliti yang beralih ke katalis heterogen.

Katalis heterogen memiliki keunggulan, yaitu adanya kemudahan dalam proses pemisahan dari produknya dengan cara filtrasi, sangat mudah diregenerasi, ramah terhadap lingkungan, dan tidak bersifat korosif (Trifoi dkk., 2016). Selain itu, katalis heterogen dapat digunakan pada tekanan dan suhu yang tinggi serta

mempunyai sisi permukaan yang aktif (Lopes dkk., 2014), sehingga sangat mudah untuk kontak dengan reaktan. Salah satu katalis heterogen yang menjadi minat banyak peneliti yaitu zeolit.

Zeolit adalah material berpori dan *channel* dimensi molekuler yang memiliki berbagai aplikasi karena memiliki stabilitas termal yang tinggi, luas permukaan yang besar, struktur mikropori yang seragam serta sifat keasaman yang kuat (Moller dan Bein, 2013). Selain itu, zeolit memiliki situs asam Brønsted dan Lewis yang tinggi (Silaghi dkk., 2015). Zeolit juga memiliki sifat hidrofilik/hidrofobik sehingga mampu menyerap molekul asing baik molekul organik maupun anorganik secara selektif (Zaarour dkk., 2014). Beberapa sifat ini menyebabkan zeolit banyak dimanfaatkan pada berbagai bidang industri kimia dan penyulingan minyak bumi sebagai katalis heterogen asam (Guo dan Zhao, 2019), adsorben (Mirzaei dkk., 2019), dan penukar kation (Al-Jubouri dan Holmes, 2017).

Di antara beberapa zeolit, ZSM-5 telah banyak digunakan dalam industri sebagai katalis heterogen asam, khususnya di bidang pemurnian minyak dan petrokimia. Hal ini dikarenakan ZSM-5 memiliki stabilitas hidrotermal dan selektivitas tinggi terhadap olefin ringan, zeolit ZSM-5 telah banyak digunakan sebagai komponen aktif dalam katalis katalitik *cracking* (Huang dkk., 2012), alkilasi aromatik (Odedairo dkk, 2011), peningkatan efisien dari *bio-oil* katalitik pirolisis dari lignoselulosa (Hernando dkk., 2018) dan konversi minyak *rapeseed* untuk meningkatkan produksi hidrokarbon aromatik (Ramos dkk., 2016).

Penggunaan katalis asam heterogen ZSM-5 dalam reaksi asetalisasi telah dilakukan oleh beberapa peneliti. Asetalisasi dari gliserol dan formaldehida dengan katalis ZSM-5 memberikan konversi sebesar 20 % (Chen dkk., 2016). Rubio-caballero dkk. (2014) melaporkan bahwa asetalisasi furfuraldehida menggunakan katalis H-USY yang memiliki ukuran pori yang lebar menunjukkan konversi sebesar 79 %, sedangkan H-ZSM-5 yang memiliki ukuran pori lebih kecil menunjukkan konversi sebesar 40 %. He dan Liu. (2014) melaporkan bahwa asetalisasi antara asetaldehida dan etanol menggunakan katalis ZSM-5 memberikan konversi sebesar 0,2 % dengan selektivitas 99 %. Konversi asetal

pada reaksi asetalisasi sikloheksanon dan metanol dengan katalis H-ZSM-5 meningkat seiring dengan meningkatnya waktu. Setelah 6 jam reaksi pada suhu 50 °C memberikan konversi sebesar 90,1 % dan kondisi ini tidak berubah (Liu dkk., 2018). Pada reaksi asetalisasi 3,4-dimetoksibenzaldehida, H-ZSM-5 tidak menunjukkan adanya aktifitas meskipun sejumlah besar situs asam diamati pada permukaan katalis (Hartati dkk., 2014).

Tidak aktifnya ZSM-5 pada reaksi asetalisasi pada senyawa 3,4-dimetoksibenzaldehida dan kurang aktif pada senyawa furfuraldehida dikarenakan ukuran mikro dari pori-pori dalam kerangka H-ZSM-5 menghambat reaktan untuk mencapai lokasi reaksi dan karenanya tidak ada aktivitas katalitik yang diamati. Ukuran pori ZSM-5 biasanya lebih kecil dari 0,7 nm dan difusi molekul dalam mikropori susah terjadi dengan molekul yang kompleks. Upaya untuk mengatasi masalah ini dilakukan: secara khusus, mengurangi ukuran partikel ZSM-5 (mendesain dalam bentuk nanopartikel) sehingga luas permukaan semakin meningkat dan pori yang terbentuk lebih banyak serta situs aktif ZSM-5 akan semakin meningkat; dan mendesain agar ukuran pori yang terbentuk berupa mesopori, yang dapat memberikan akses mudah ke situs 1pori internal ZSM-5. Oleh sebab itu, pada penelitian ini dilakukan sintesis ZSM-5 nanopartikel untuk meningkatkan aktifitas katalitik pada reaksi asetalisasi.

Nanopartikel telah menarik perhatian para peneliti sejak beberapa dekade terakhir seiring dengan berkembangnya nanoteknologi. Nanopartikel merupakan partikel yang memiliki ukuran partikel 1-100 nm (Kus dkk., 2018). Secara umum, nanopartikel memiliki sifat fungsional seperti sifat mekanik, magnetik, dan optik, yang berbeda dengan material sejenisnya. Hal ini disebabkan oleh luas permukaan yang meningkat seiring dengan berkurangnya ukuran material, yang dapat meningkatkan reaktivitas dalam proses katalisis (Kango dkk., 2013). Sifat tersebut menyebabkan nanopartikel digunakan untuk berbagai aplikasi, seperti sebagai *drug delivery* (Yi dkk., 2019), terapi imun (Liu dkk., 2018), *nanomedicine* (Heo dkk., 2017), *treatment* air limbah (Mukhopadhyay dkk., 2018), adsorben (Ghoochian dkk., 2019), sensor (Zhang dkk., 2019), dan katalis (Moghaddam dkk., 2016).

Sintesis zeolit biasa dilakukan dengan menggunakan bahan kimia, contohnya dengan menggunakan poraver atau agregat gelas (Król, 2019), aluminium isopropoksi (Odedairo dkk., 2011), natrium aluminat (Hartati dkk., 2014), namun penggunaan bahan kimia dalam sintesis zeolit membutuhkan biaya yang relatif besar. Oleh karena itu, alternatif lain yaitu dengan menggunakan sumber silika dan alumina dari bahan alam salah satunya yaitu kaolin. Bahan baku ini sangat murah dan ada banyak di banyak daerah di Indonesia, seperti di Blitar.

Kaolin merupakan jenis mineral alam yang termasuk jenis tanah lempung (*clay*) berkualitas tinggi, umumnya berwarna putih (Kloprogge, 2018). Indonesia merupakan salah satu negara yang memiliki kelimpahan mineral alam salah satunya kaolin. Menurut Pusat Sumber Daya Geologi (2015) volume produksi pertambangan kaolin di Indonesia sebesar 1.070.015.564 ton. Data ESDM (2011) menyatakan bahwa pertambangan kaolin berada di Pulau Bangka dan Belitung, Kalimantan Selatan, Kalimantan Barat, dan lainnya tersebar di Pulau Sumatera, Sulawesi Utara, dan Pulau Jawa. Kabupaten Blitar, Jawa Timur merupakan salah satu daerah penghasil kaolin. Kaolin dari Blitar berupa endapan sedimen berupa lempung berkualitas tinggi, berwarna coklat muda, putih kecoklatan, putih tulang dan putih. Lokasi daerah tersebut tersebar di daerah seperti Wonotirto, Sutojayan dan Kademangan.

Khalifah dkk (2018) melaporkan bahwa kandungan yang dimiliki oleh kaolin Blitar yaitu Si 65,4%; Al 12%; K 8%; Ti 3,68%; Fe 8,61%; Mn 0,22%; Ca 2,68%; Cu 0,12%. Selain itu, kaolin Blitar juga masih banyak mengandung pengotor berupa kuarsa yang sangat tinggi, sehingga perlu dibersihkan dengan teknik sentrifugasi untuk didapatkan kaolin yang bersih dari pengotor. Pemanfaatan kaolin di Blitar masih hanya sebatas sebagai bahan baku pembuatan porselen kasar yang diekspor ke luar wilayah Blitar, dengan harga yang cenderung lebih murah jika dibandingkan dengan kaolin daerah lain (Diskominfo Kab. Blitar, 2012). Penggunaan kaolin sebagai bahan baku sintesis zeolit ini diharapkan dapat menaikkan potensi kaolin serta memberikan nilai ekonomis yang tinggi bagi masyarakat lokal.

Sejauh ini, berbagai metodologi sintesis zeolit nanopartikel telah dilaporkan, khususnya, termasuk *top-down* dengan rekristalisasi *postmiling* (Wakihara dkk., 2011), sintesis dengan campuran *template* (Soltanali dkk., 2014), sintesis reaktor mikro (Pan dkk., 2009), dan metode sintesis dengan kontrol suhu (Deguchi dkk., 2018). Rownaghi dan Hedlund (2011) telah melakukan perbandingan hasil sintesis ZSM-5 nanopartikel, mesopori, dan konvensional. ZSM-5 nanopartikel dan mesopori dengan perlakuan waktu dan suhu hidrotermal yang sama, memiliki ukuran partikel, luas permukaan, diameter pori, dan volume pori yang berbeda. ZSM-5 nanopartikel memiliki ukuran partikel yang lebih kecil dengan luas permukaan yang lebih besar. ZSM-5 konvensional memiliki ukuran partikel yang sangat besar, namun luas permukaan, diameter pori, dan volume pori jauh lebih kecil jika dibandingkan dengan ZSM-5 nanopartikel dan mesopori.

Cui dkk. (2016) berhasil mensintesis ZSM-5 nanokristal mesopori sebagai katalis untuk konversi metanol menjadi propilen. Hasilnya menunjukkan bahwa ZSM-5 nanokristal mesopori dengan rasio Si/Al yang dioptimalkan dengan mudah disintesis tanpa melibatkan templat dengan *yield* tinggi, menunjukkan stabilitas tinggi dan selektivitas propilen tinggi untuk reaksi metanol terhadap propilena.

Inagaki dkk. (2016) telah berhasil meningkatkan sifat katalitik ZSM-5 nanopartikel secara mekanik dan modifikasi kimia. Sintesis ZSM-5 nanopartikel dilakukan dengan campuran templat menghasilkan ukuran partikel dari yang terkecil sampai 99 nm (Soltanali dkk., 2014). Deguchi dkk. (2018) mensintesis ZSM-5 nanopartikel dengan kontrol suhu untuk membuat atom Al berkoordinasi pada kerangka secara tetrahedral. Hasilnya menunjukkan bahwa dengan variasi suhu dan waktu ukuran partikel bisa lebih besar dibandingkan dengan satu kontrol suhu dan waktu.

Romero-sáez dkk. (2016) melaporkan bahwa Fe-ZSM-5 memiliki aktifitas dan stabilitas katalitik yang lebih tinggi jika dibandingkan dengan H-ZSM-5. Hu dkk. (2018) melaporkan pengembangan ion logam besi pada ZSM-5 terdealuminasi mampu memberikan stabilitas dan aktifitas katalitik yang tinggi pada dekomposisi amoniak. Li dkk. (2019) melaporkan bahwa kerangka ZSM-5

yang diembankan dengan logam Fe menghasilkan suatu pembentukan sisi aktif yang baru. Hal ini menunjukkan bahwa emban ion logam besi ke dalam ZSM-5 mampu meningkatkan stabilitas dan aktifitas katalitik, namun belum ada peneliti yang membahas tentang ZSM-5 teremban dalam reaksi asetalisasi.

Pada penelitian ini, ion logam yang digunakan untuk emban yaitu ion logam besi (III). Hal ini dikarenakan logam transisi mempunyai elektron tak berpasangan sehingga mudah berikatan dengan atom lain sehingga hampir semua logam transisi dapat digunakan sebagai situs aktif katalis. Logam besi digunakan pada emban ZSM-5 dikarenakan Fe/ZSM-5 tidak bersifat toksik, memiliki stabilitas hidrotermal yang baik, dan aktivitas katalitik tinggi (Han dkk., 2019).

## **1.2 Rumusan Masalah**

Berdasarkan latar belakang yang telah diuraikan, rumusan masalah yang dapat diajukan pada penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. Bagaimana hasil sintesis ZSM-5 dengan sumber alumina dan silika dari kaolin menggunakan metode penambahan basa (TPAOH dan NaOH) serta diemban dengan ion logam besi(III)?
2. Bagaimana karakteristik yang meliputi luas permukaan, pola difraksi, ukuran pori, ukuran partikel, spektra inframerah, dan keasaman dari ZSM-5 hasil sintesis dengan cara penambahan basa (TPAOH dan NaOH) serta diemban dengan ion logam besi(III)?
3. Bagaimana aktivitas katalitik ZSM-5 hasil sintesis dengan cara penambahan basa (TPAOH dan NaOH) dibandingkan dengan hasil emban menggunakan ion logam besi(III) dalam reaksi asetalisasi?

## **1.3 Tujuan Penelitian**

### **1.3.1 Tujuan Umum**

Penelitian ini secara umum bertujuan untuk mensintesis ZSM-5 dengan penambahan basa (TPAOH dan NaOH) dibandingkan dengan hasil emban dengan ion logam besi(III); mengamati karakteristik yang meliputi luas permukaan, pola

difraksi, ukuran pori, ukuran partikel, spektra inframerah, dan keasaman; serta aktivitasnya dalam reaksi asetalisasi.

### **1.3.2 Tujuan Khusus**

Tujuan khusus dari penelitian ini adalah sebagai berikut.

1. Mempelajari sintesis ZSM-5 dengan sumber alumina dan silika dari kaolin menggunakan metode penambahan basa (TPAOH dan NaOH) dibandingkan dengan hasil emban menggunakan ion logam besi(III).
2. Mengetahui karakteristik yang meliputi luas permukaan, pola difraksi, ukuran pori, ukuran partikel, spektra inframerah, dan keasaman dari ZSM-5 hasil sintesis dengan cara penambahan basa (TPAOH dan NaOH) dibandingkan dengan hasil emban menggunakan ion logam besi(III).
3. Mengetahui aktivitas ZSM-5 hasil sintesis dengan cara penambahan basa (TPAOH dan NaOH) dibandingkan dengan hasil emban menggunakan ion logam besi(III) dalam reaksi asetalisasi.

### **1.4 Manfaat Penelitian**

Berdasarkan hasil yang diperoleh dari penelitian ini diharapkan dapat mengetahui kondisi optimal untuk mensintesis ZSM-5 menggunakan bahan alam berupa kaolin dan diemban dengan ion logam besi(III), mengetahui perbedaan karakteristik serta aktivitas katalitik dari ZSM-5 hasil sintesis dalam reaksi asetalisasi.