

Pemanfaatan Zeolit Alam Bayah sebagai Katalisator Biodiesel dan Turunannya dan Adsorben Ammonium: Pengaruh Pretreatment

Nuryoto Nuryoto*, Rahmayetty Rahmayetty

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Sultan Ageng Tirtayasa, Jln. Raya Jendral Sudirman Km.03 Cilegon, Banten, Indonesia

*Penulis korespondensi: nuryoto@untirta.ac.id

DOI: <https://doi.org/10.24198/cna.v12.n1.48601>

Abstrak: Katalisator dan adsorben seringkali digunakan di dalam sistem proses yang ada di industri, dalam rangka mendapatkan sistem proses yang efektif dan efisien. Penelitian ini mencoba melakukan kajian literatur guna mengetahui tingkat keefektifitasan penggunaan zeolit alam Bayah-Banten sebagai katalisator atau adsorben. Hal ini dilakukan karena zeolit alam bayah dari segi kuantitas sangat melimpah, tetapi pemanfaatannya masih sangat rendah khususnya di bidang industri. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mengetahui seberapa besar pengaruh perlakuan awal yang dilakukan terhadap zeolit alam bayah (ZAB) terhadap performanya sebagai katalisator pada reaksi biodiesel dan turunannya (sintesis triacetin dan solketal), serta adsorben pada proses penjerapan ammonium di dalam air. Harapannya dengan dituliskannya artikel ini dapat memberikan informasi terkait kelebihan dan kekurangan dari zeolit alam bayah, sehingga dapat dijadikan informasi awal guna perbaikan atau mengadopsi metode yang telah diterapkan oleh peneliti sebelumnya yang dianggap baik ketika ingin digunakan sebagai katalisator maupun adsorben alternatif ke depan. Hasil kajian menunjukkan bahwa perlakuan awal yang dilakukan terhadap ZAB berdampak positif terhadap perannya sebagai katalisator pada sintesis biodiesel dan turunannya (pada sintesis triacetin dan solketal), dan sebagai adsorben dalam mereduksi ammonium di dalam air dengan tingkat persentase konversi reaktan dan persentase penjerapan yang tinggi.

Kata kunci: triacetin, solketal, ammonium, biodiesel

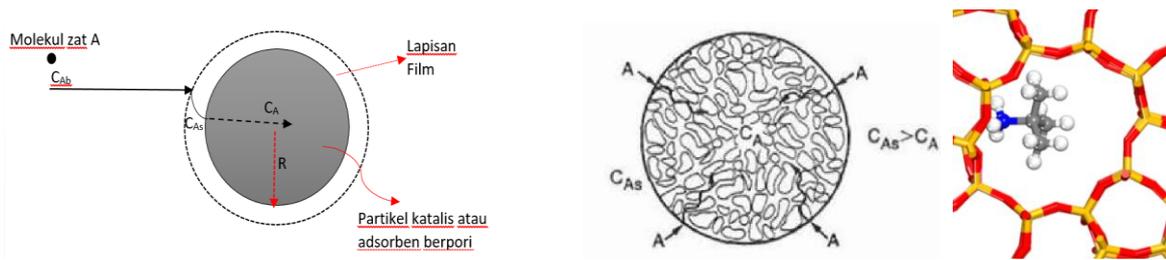
Abstract: Catalysts and adsorbents are often used in existing process systems in industry, to obtain an effective and efficient process system. This research attempts to conduct a literature review to determine the level of effectiveness of using Bayah natural zeolite as a catalyst or adsorbent. This is done because in terms of quantity, natural zeolite is very abundant, but its utilization is still very low, especially in the industrial sector. The purpose of this study was to determine how much influence the pre-treatment carried out on natural zeolite (ZAB) had on its performance as a catalyst in the reaction of biodiesel and its derivatives (synthesis of triacetin and solketal), as well as adsorbents in the adsorption process of ammonium in water. It is hoped that by writing this article it can provide information regarding the advantages and disadvantages of natural zeolite so that it can be used as initial information for improvement or adopting methods that have been applied by previous researchers which are considered good when wanting to be used as alternative catalysts or adsorbents in the future. The results of the study showed that the pre-treatment of ZAB had a positive impact on its role as a catalyst in the synthesis of biodiesel and its derivatives (in the synthesis of triacetin and solketal) and as an adsorbent in reducing ammonium in water with a high percentage of reactant conversion and adsorption percentage.

Keywords: triacetin, solketal, ammonium, biodiesel

PENDAHULUAN

Sistem proses di industri, seringkali menggunakan katalisator dan adsorben di dalam prosesnya. Katalisator digunakan sebagai media untuk mempercepat proses reaksi dengan harapan konsumsi energi menjadi lebih rendah, sedangkan adsorben sendiri digunakan sebagai media guna membantu pemisahan atau pengolahan limbah agar lebih efektif

dan efisien melalui metode penjerapan. Katalisator dan adsorben yang dipakai di industri merupakan katalisator dan adsorben berbasis sintetik, karena memang dari segi kualitas sudah teruji tingkat keefektifannya. Pada dasarnya katalisator dan adsorben sintetik dapat digantikan dengan zat yang berasal dari alam, selama zat tersebut secara struktur kimia mendukung untuk menggantikan katalisator



Gambar 1. Proses difusi dari badan cairan ke sisi aktif katalisator atau adsorben

atau adsorben sintetik. Zat yang berasal dari alam yang memungkinkan untuk digunakan sebagai katalisator dan adsorben adalah zeolit. Pada dasarnya zeolit di alam terbentuk dari proses kimia dan fisika yang kompleks dari bebatuan yang mengalami berbagai macam perubahan, dan ahli geologi memprediksi merupakan hasil pembekuan produk gunung berapi (Lestari 2010). Di Banten, tepatnya di kecamatan Bayah terdapat zeolit dengan cadangan yang cukup besar yaitu sebesar 68-81,6 juta ton (Hakiki *et al.* 2021), tetapi pemanfaatannya masih sangat terbatas. Hasil uji karakteristik yang dilakukan oleh Diyanah *et al.* (2019) menunjukkan bahwa zeolit alam bayah merupakan campuran dari zeolit jenis mordenit, klinoptilolit, dan quartz. Zeolit alam di Indonesia pada umumnya, dan zeolit alam bayah khususnya mempunyai potensi untuk dimanfaatkan lebih jauh sebagai katalisator dan adsorben. Tetapi permasalahan yang sering muncul ketika menggunakan zeolit alam sebagai katalisator atau adsorben adalah adanya pengotor berupa logam alkali (Lestari 2010; Setiawan *et al.* 2018), ukuran pori yang tidak seragam (Saraswati 2016) dan relatif kecil atau mikropori (Maleiva *et al.* 2015), sehingga perlu dilakukan perlakuan awal sebelum digunakan. Perlakuan yang dimaksud adalah perlakuan secara fisika melalui proses pemanasan maupun secara kimia yaitu dengan dikontakkan dengan bahan kimia tertentu. Hal ini dilakukan agar zeolit mempunyai performa yang baik, karena ketika zeolit alam mempunyai karakteristik yang sesuai dengan yang dibutuhkan, maka proses difusi zat yang akan bereaksi atau zat yang akan didegradasi melalui penyerapan dapat masuk ke sisi aktifnya dengan tanpa hambatan. Proses difusi suatu molekul (misal zat A) melalui padatan berpori seperti katalisator dan adsorben dapat diilustrasikan seperti pada Gambar 1 (Fogler 2006; Chai *et al.* 2021).

Menurut Fogler (2006) untuk kecepatan transfer mass (difusi) eksternal (C_{Ab} ke C_{As}) dan difusi Internal (C_{As} ke C_A) secara sederhana dapat dinyatakan dengan persamaan (1) - (3).

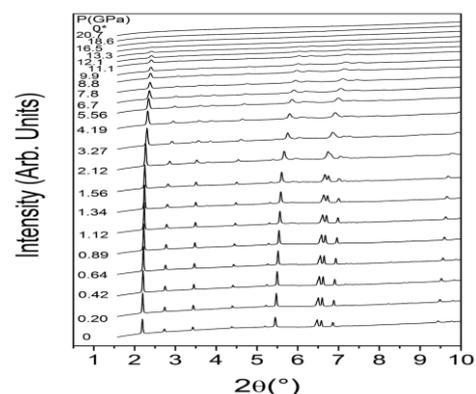
$$J_A' = -D_A(C_{Ab} - C_{As}) / \beta \quad \dots (1)$$

$$J_A'' = -DAe (C_{As} - C_A) / R \quad \dots (2)$$

$$D_{Ae} = \frac{D_A \phi_P \sigma_c}{\tau} \quad \dots (3)$$

dengan,
 C_{Ab} = Konsentrasi zat A di badan cairan; C_{As} = Konsentrasi zat A di permukaan katalisator atau adsorben, C_A = Konsentrasi zat A di sisi aktif katalisator atau adsorben; R = Jari jari katalisator atau adsorben $J_A' = J_A''$ = laju difusi eksternal = laju difusi internal, D_A = diifusivitas molekular zat A; β = tebal lapisan film; D_{Ae} = diifusivitas efektif zat A, ϕ_P = Porositas partikel dan σ_c = kontraksi factor; τ = turtositas .

Perlakuan terhadap zeolit alam dengan menggunakan asam atau basa (dalam hal ini zeolite alam bayah) akan menghilangkan pengotor alkali, sehingga pori-pori zeolit terbuka dan luas permukaan meningkat, sehingga proses difusi dapat berjalan dengan baik seperti yang diilustrasikan pada Gambar 1 dan Persamaan (1) - (3). Tetapi yang perlu diperhatikan dalam melakukan perlakuan awal adalah jangan sampai kristal yang terkandung di dalam zeolit hilang semua, yang justru berdampak zeolit menjadi rusak atau kolaps (Yorukoglu 2012). Jika hal ini terjadi, maka menambahkan zeolite alam bayah (ZAB) ke dalam sistem reaksi atau adsorpsi menjadi tidak berfungsi. Untuk memastikan bahwa struktur kristal penyusun dari zeolite masih ada atau tidak, dapat memanfaatkan uji X-ray diffraction (XRD), yang mana ketika peak hasil XRD tidak muncul artinya kristal telah hilang (Gambar 2).

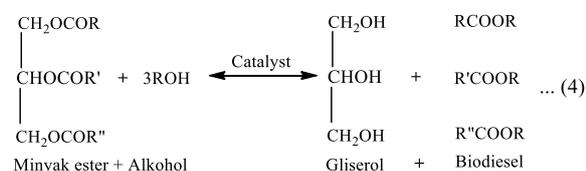


Gambar 2. Hasil XRD yang menunjukkan terjadi collapse (hanya garis lurus saja) (Thibaud *et al.* 2017)

Zeolit di Indonesia secara umum, dan zeolit alam bayah-Banten dapat dimanfaatkan lebih jauh untuk dimanfaatkan dalam mensintesis biodiesel dan turunannya serta pendegradasian zat berbahaya seperti ammonium di dalam ekosistem air.

Pemerintah dewasa ini telah mencanangkan biodiesel sebagai bauran energi, yang mana dalam pemanfaatannya dilakukan sebagai bauran energi, dengan melakukan pencampuran antara solar dan biodiesel. Kebijakan ini tentunya akan berdampak pada peningkatan produksi biodiesel di dalam negeri. Pada tahun 2020 Dewan Energi Nasional (DEN) telah memetakan dan melakukan statistika terkait pemanfaatan biodiesel di Indonesia. Hasilnya menunjukkan bahwa terjadi peningkatan signifikan dalam pemanfaatan dan produksi biodiesel yaitu dari 1800 ribu kiloliter (tahun 2011) menjadi 8000-an kiloliter (tahun 2020). Pemanfaatan biodiesel 8000-an ribu kiloliter tersebut merupakan penggunaan biodiesel sebagai bauran energi dengan perbandingan biodiesel 30 % dan solar 60% atau dikenal dengan istilah B30 (Dewan Energi Nasional 2021). Untuk mengintensifkan bauran energy, bahkan per 1 Februari 2023 pemerintah telah menetapkan B35, dan biodiesel yang diperlukan untuk memenuhi B35 sebesar 13.150 ribu kiloliter (Kamalina 2023).

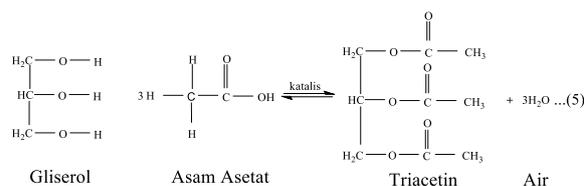
Secara sederhana reaksi sintesis biodiesel dapat tuliskan seperti pada Persamaan (4) (Galadima & Muraza 2014).



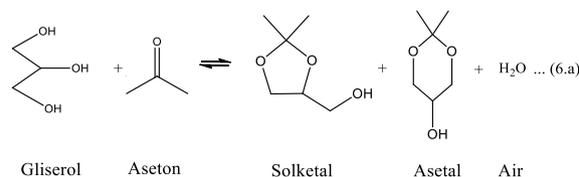
Jika melihat dari peta jalan pemerintah RI, ke depan biodiesel akan menjadi salah satu sumber energi yang menjanjikan untuk dikembangkan lebih lanjut. Mengacu dari Persamaan (4) menunjukkan bahwa ketika produksi biodiesel meningkat, maka secara otomatis akan diikuti dengan meningkatnya produk samping berupa gliserol. Jumlah gliserol yang dihasilkan dari sintesis biodiesel adalah sebesar 10% dari kapasitasnya (Monteiro *et al.* 2018). Oleh karena itu pengolahan gliserol menjadi produk turunan seperti triacetin dan solketal sangat diperlukan, agar nilai keekonomian gliserol tetap atau bisa ditingkatkan.

Gliserol dapat diolah menjadi produk-produk turunannya seperti triacetin dan solketal. Triacetin merupakan hasil reaksi antara gliserol dan asam asetat, yang mempunyai manfaat sebagai bahan aroma pada permen (gula-gula), minuman dari susu, minuman ringan dan permen karet, pelarut pada parfum, tinta cetak, pelarut pada aroma, plastisizer untuk resin selulosa, polimer dan ko-polimer, dan aditif alternatif pada solar (Nuryoto *et al.* 2010). Menurut Nuryoto *et al.* 2010 mekanisme reaksi

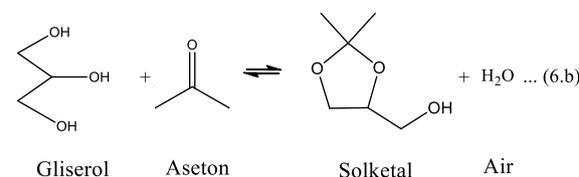
antara gliserol dan asam asetat menjadi triacetin dapat dituliskan seperti pada Persamaan (5).



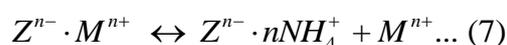
Solketal sendiri adalah senyawa yang dapat dimanfaatkan menjadi aditif alternatif untuk meningkatkan angka oktana gasoline dan menurunkan gum pada gasoline (Mota *et al.* 2010; Mallesham *et al.* 2014). Hasil pengujian yang dilakukan oleh Mota *et al.* (2010), pencampuran 5% volume solketal ke dalam gasoline mampu meningkatkan angka oktana 2,5 (dari 95,5 menjadi 98), dan gum turun dari 4,2 menjadi 2,7mg/ml. Menurut Manjunathan *et al.* (2014), persamaan reaksi antara gliserol dan aseton menjadi solketal dapat dituliskan seperti pada Persamaan (6.a).



Hasil kajian menunjukkan bahwa produk asetal yang dihasilkan sangat kecil sekali, oleh karena itu seringkali asetal diabaikan, dan persamaan reaksi disederhanakan menjadi Persamaan (6.b) (Menezes *et al.* 2013; Nanda *et al.* 2014).



Selain untuk katalisator, kandungan silika-alumina yang terdapat di dalam zeolit alam bayah, juga dapat dimanfaatkan sebagai adsorben guna mendegradasi atau mereduksi unsur yang ada di dalam air limbah yang dianggap berbahaya bagi lingkungan seperti ammonium. Kadar ammonium yang terlalu tinggi akan menyebabkan kematian pada makhluk hidup yang ada di air, khususnya ikan-ikan kecil. Ammonium yang dipersyaratkan dan boleh ada di badan air adalah sebesar 0,05 mg/L (Nuryoto *et al.* 2020), jadi ketika kadar ammonium lebih dari itu harus direduksi atau di eliminasi sebelum dibuang ke lingkungan. Secara teoritis, proses penjerapan senyawa ammonium di dalam air mengikuti mekanisme pada Persamaan (7) (Wen 2006).



Keterangan: Z = zeolite, M = gugus aktif, n= muatan dari zeolite dan gugus aktif

Pada dasarnya tujuan dari penelitian ini adalah untuk mengetahui seberapa besar pengaruh perlakuan awal yang dilakukan terhadap zeolit alam bayah (ZAB) terhadap performanya sebagai katalisator pada reaksi biodiesel dan turunannya (sintesis triacetin dan solketal), serta adsorben pada proses penjerapan ammonium di dalam air. Harapannya dengan dituliskannya artikel ini dapat memberikan informasi terkait kelebihan dan kekurangan dari zeolit alam bayah, sehingga dapat dijadikan informasi awal guna perbaikan atau mengadopsi metode yang telah diterapkan oleh peneliti sebelumnya khususnya zeolit alam bayah, dan umumnya zeolit yang ada yang di Indonesia dengan kategori mordenit dan klinoptilolit ketika ingin ditindaklanjuti ke tahap komersial, atau melakukan riset lanjutan.

BAHAN DAN METODE

Penelitian ini merupakan kajian literatur, yang difokuskan pada pemanfaatan zeolit alam bayah (ZAB)-Lebak, Banten sebagai katalisator sintesis biodiesel, triacetin dan solketal, sedangkan pemanfaatannya sebagai adsorben dititikberatkan pada degradasi ammonium yang terdapat di dalam air. Bahan baku yang digunakan adalah zeolit alam bayah-Banten, yang mana sebelum digunakan sebagai katalisator atau adsorben dilakukan perlakuan awal terlebih dahulu, baik menggunakan asam atau basa dengan kadar tertentu. Untuk sintesis biodiesel reaktan berupa metanol dan minyak jelantah (Hartono *et al.* 2018), minyak dedak dan metanol (Hartono *et al.* 2017), dan metanol dan CPO (Kasim *et al.* 2011). Bahan baku untuk sintesis triacetin berupa gliserol kualitas teknis dan asam asetat kualitas teknis (Nuryoto *et al.* 2018; Yulvianti *et al.*

2016). Pada sintesis solketal, reaktan yang digunakan berupa aseton teknis dan gliserol teknis (Nuryoto *et al.* 2016; Nuryoto *et al.* 2017; Kurniawan *et al.* 2022). Sementara pada kajian adsorpsi ammonium bahan baku yang digunakan adalah larutan ammonium. Secara umum skematik perlakuan awal zeolit alam bayah tersaji seperti pada Gambar 3 (Kasim *et al.* 2011; Nuryoto *et al.* 2018; Yulvianti *et al.* 2016; Nuryoto *et al.* 2016; Nuryoto *et al.* 2017; Kurniawan *et al.* 2022).

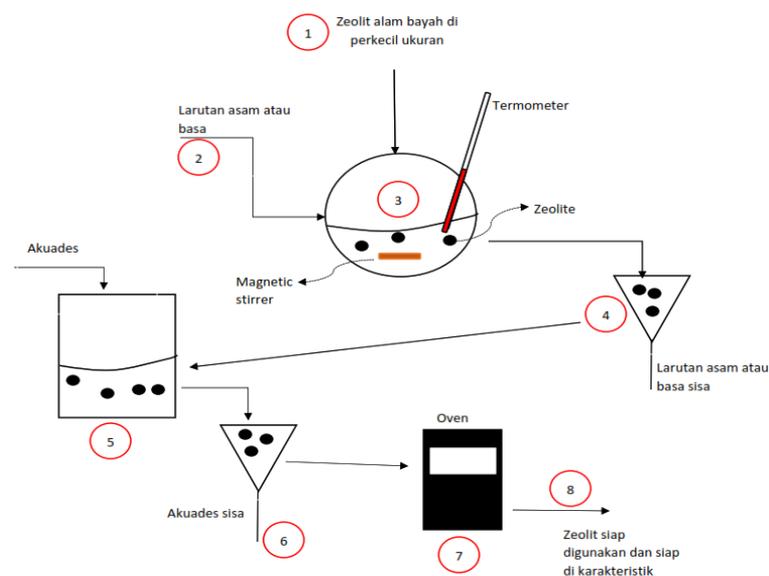
Deskripsi tahapan yang diberikan pada Gambar 3 adalah sebagai berikut:

1. Memperkecil ukuran zeolit alam

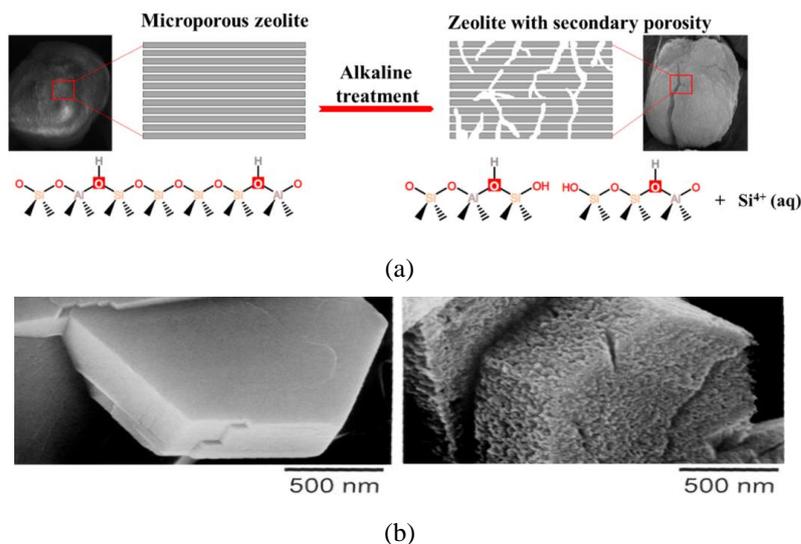
Memperkecil ukuran zeolit dimaksudkan untuk memperluas kontak antara larutan pengaktivasi dan zeolit yang akan diaktivasi. Hal ini terjadi karena dengan diperkecil ukuran zeolit maka akan mempercepat proses difusi molekular zat pengaktivasi ke bagian luar dan dalam dari zeolit tersebut (Fogler 2006), sehingga proses aktivasi akan berjalan lebih maksimal.

2. Larutan asam atau basa

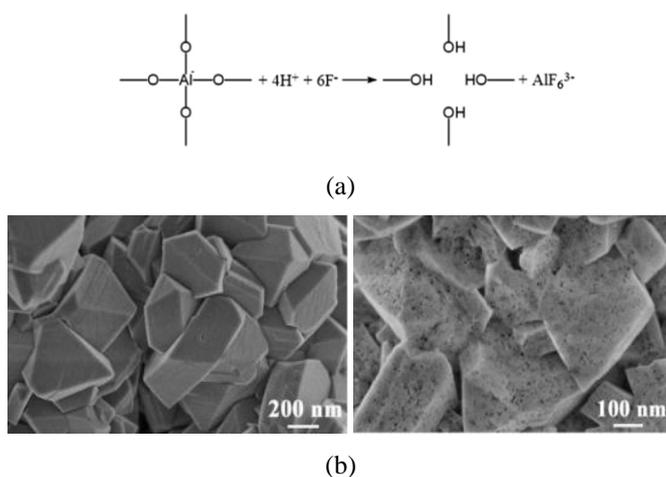
Zat yang digunakan untuk melakukan aktivasi zeolit alam adalah asam atau basa, guna memodifikasi struktur zeolit agar sesuai dengan karakteristik yang diinginkan, seperti rasio Si/Al, menghilangkan pengotor yang menempel dan menutupi pori-pori zeolit alam (Nuryoto *et al.* 2016; Nuryoto *et al.* 2017). Guna mengetahui perubahan dampak dari perlakuan awal zeolit alam, dilakukan pengujian karakteristik dari zeolite menggunakan peralatan instrumentasi berupa *Scanning Electron Microscope* (SEM), *Atomic Absorption Spectrophotometry* (AAS), dan uji *Surface Area Analysis* (SAA).



Gambar 3. Diagram alir perlakuan awal (*pretreatment*) zeolit alam bayah



Gambar 4. (a) Proses desilikalisasi pada zeolit, (b) hasil analisis SEM (Oliveira *et al.* 2023)



Gambar 5. (a) Proses dealuminasi pada zeolite, (b) hasil analisis SEM (Feng *et al.* 2019)

3. Proses aktivasi

Tahapan ini merupakan tahapan inti dari proses *pretreatment*. Zeolite yang dilakukan aktivasi menggunakan asam, maka akan terjadi proses dealuminasi (Yi *et al.* 2018; Anggoro *et al.* 2018; Yoshioka *et al.* 2022), sehingga berdampak pada peningkatan rasio Si/Al (Al-Nayili *et al.* 2021; Yoshioka *et al.* 2022; Handoko 2023), dan sebaliknya ketika dilakukan aktivasi menggunakan basa akan terjadi proses desilikalisasi (Gackowski *et al.* 2019; Van Aelst *et al.* 2014), dan rasio Si/Al akan menurun (Oliveira *et al.* 2023). Untuk mempercepat dan mengefektifkan proses aktivasi pada tahap ini dilakukan pengadukan dan kondisi operasi dijaga pada suhu operasi tertentu. Pengadukan yang dilakukan dimaksudkan untuk memperkecil lapisan film (Gambar 1) dan pengaturan suhu operasi tertentu di atas suhu lingkungan, dimaksudkan agar proses difusi zat pengaktif ke permukaan luar dan dalam zeolit akan semakin cepat, sehingga proses aktivasi menjadi lebih efektif dan efisien (Fogler 2006).

Untuk proses desilikalisasi dan dealuminasi terdapat pada Gambar 4 dan Gambar 5.

4. Proses Penyaringan 1

Proses penyaringan dilakukan setelah proses aktivasi. Proses ini merupakan tahap antara sebelum dilakukan pencucian dengan akuades. Tindakan ini dilakukan agar proses pencucian dengan akuades nantinya tidak membutuhkan air yang banyak, dan proses pencucian menjadi lebih efektif dan efisien.

5. Pencucian zeolit alam

Untuk menghilangkan pengotor yang masih menempel dipermukaan zeolit setelah proses penyaringan, yang nantinya dapat mengganggu kinerja dari zeolite alam ketika digunakan sebagai katalisator atau adsorben, maka diperlukan proses pencucian. Parameter yang menjadi acuan pada tahap ini adalah parameter pH air. Proses pencucian dihentikan ketika pH air hasil pencucian sama dengan pH awal (pH air sebelum digunakan proses pencucian, biasa pH 7). Pada kondisi pH akhir sama

dengan pH awal, maka dapat dinyatakan bahwa senyawa pengotor sudah hilang dan zeolit sudah bersih.

6. Proses Penyaringan 2

Tahap 6 yang merupakan penyaringan ke-2, pada dasarnya sama dengan tahap 3, bedanya hanya fluidanya saja. Pada tahap 6 ini dimaksudkan untuk memisahkan zeolit hasil pencucian dengan akuades sisa pencucian.

7. Pemanasan di dalam Oven

Pemanasan zeolit di dalam oven dilakukan dengan maksud untuk menguapkan air sisa pencucian yang masih terjerap di dalam alur-alur zeolit dan permukaan luar zeolit. Pemanasan dilakukan di atas titik didih air dan waktu pemanasan yang telah ditentukan. Zeolit setelah proses pengeringan diharapkan terbebas dari adanya air, sehingga proses difusi yang terjadi ketika nantinya digunakan sebagai katalisator atau sebagai adsorben berjalan dengan baik.

8. Zeolit siap digunakan

Tahap 8 merupakan tahap akhir, yang mana zeolit dikeluarkan dari oven, lalu dibiarkan suhunya turun mendekati suhu lingkungan. Selanjutnya dimasukan ke dalam wadah tertutup guna menghindari terjadinya kontak antara zeolit hasil aktivasi dengan udara. Zeolit hasil dari tahap ini siap digunakan sebagai katalisator atau adsorben, dan juga siap dilakukan uji karakteristik menggunakan peralatan instrumentasi guna mengetahui perubahan yang terjadi antara sebelum dan setelah dilakukan pretreatment seperti *Scanning Electron Microscope* (SEM) dan uji SAA (*Surface Area Analysis*) menggunakan metode *Brunauer-Emmett-Teller* (BET).

HASIL DAN PEMBAHASAN

A. Zeolit Alam Bayah Sebagai Katalisator

A.1. Sintesis Biodiesel

Pada Tabel 1 terlihat bahwa zeolit alam bayah (ZAB) teraktivasi ternyata cukup baik digunakan sebagai katalisator pada pembuatan biodiesel dengan konversi yang cukup baik. Tetapi pengaktivasian ZAB dengan basa mampu menghasilkan konversi minyak ester tertinggi yaitu sebesar 87,8% yaitu dengan rasio pengaktivasian 75 gram KOH/100 ml akuades (Hartono *et al.* 2018). Hasil konversi tersebut ketika dibandingkan dengan hasil konversi dari katalisator komersial seperti resin Lewatit tidak begitu jauh perbedaannya, yang mana pada katalisator resin lewatit menghasilkan konversi minyak ester sebesar 90% (Feng *et al.* 2010). Artinya bahwa ZAB cukup potensial untuk digunakan sebagai katalisator pada pembuatan biodiesel. Perbedaan hasil konversi minyak ester yang dilakukan antara Hartono *et al.* (2018) dan Feng *et al.* (2010) dimungkinkan terjadi karena perbedaan

penggunaan parameter dari faktor-faktor yang mempengaruhi reaksi kimia tersebut. Penelitian oleh Hartono *et al.* (2018) dilakukan dengan konsentrasi katalisator yang rendah yaitu hanya 2% tetapi perbandingan reaktan yang lebih tinggi yaitu 7:1 antara minyak dan metanol, sementara pada Feng *et al.* (2010) dilakukan pada 3:1 antara minyak dan metanol, namun katalisatornya yang digunakan 18% dan waktu reaksi yang lebih lama yaitu 3 jam, dengan hasil yang mendekati sama. Hasil tersebut memberikan informasi bahwa mengkolaborasikan faktor-faktor yang mempengaruhi proses reaksi kimia pada suatu reaksi cukup efektif.

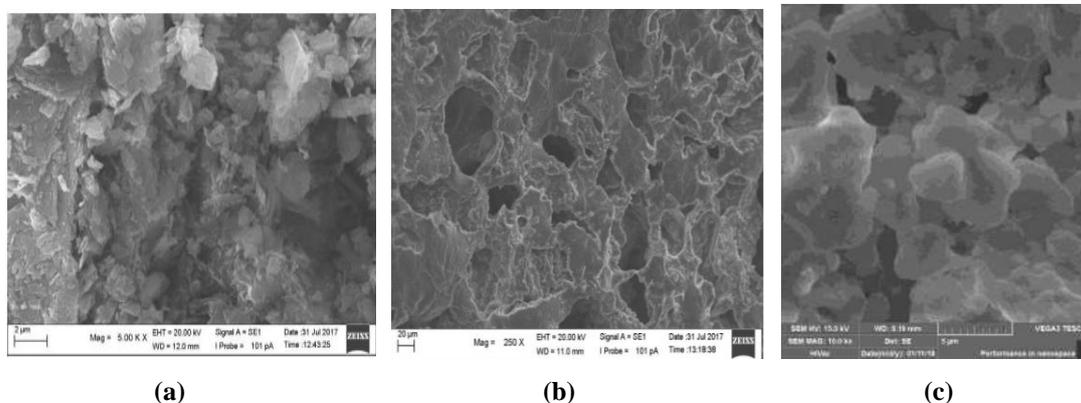
Pembuatan biodiesel terkadang harus dibuat melalui 2 tahap agar menghasilkan produk yang maksimal, yaitu tahap esterifikasi dengan katalisator asam, lalu dilanjutkan tahap transesterifikasi dengan katalisator basa. Hal ini dilakukan jika kandungan *free fatty acid* di dalam minyak ester di atas 2%, karena jika langsung menggunakan katalisator basa akan terjadi reaksi penyabunan (Kasim *et al.* 2011). Hasil Pengujian yang dilakukan oleh Hartono *et al.* (2017) untuk Gambar 6(a) dan (b), dan Hartono *et al.* (2018) pada Gambar 6(c), terlihat bahwa ZAB sebelum diaktivasi berwarna gelap dan nyaris porinya tidak terlihat. Hasil ini menunjukkan bahwa pada ZAB belum diaktivasi masih banyak alkali pengotor menutupi pori-pori ZAB.

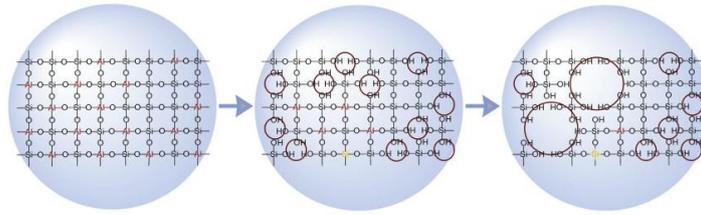
Pada Gambar 6(b) yang diaktivasi dengan 50 KOH/100 ml akuades terlihat muncul rongga-rongga, hasil ini menunjukkan bahwa pengotor sudah mulai tereduksi, selanjutnya semakin ditingkatkan kadar KOH (75 gram KOH/100 ml), terlihat warna semakin cerah, dan rongga yang terbentuk semakin besar. Fenomena ini selaras dengan penelitian yang dilakukan oleh Feng *et al.* (2019) yang mana semakin banyak mineral Si atau Al terambil ketika proses pretreatment akan berdampak seperti yang dilustrasikan oleh Feng *et al.* (2019) pada Gambar 7.

Gambar 7 memberikan informasi bahwa semakin tinggi konsentrasi asam atau basa maka semakin banyak Si atau Al yang terambil, dan semakin besar pori dan luas permukaan zeolite yang ditimbulkannya. Peningkatan pori dan luas permukaan zeolite, jika dikaitkan dengan konsep pada Gambar 1 dan Persamaan (1)-(3) menjadi selaras dengan hasil konversi minyak ester yang semakin besar, karena hambatan difusi reaktan masuk ke sisi aktif katalisator ZAB semakin kecil, sehingga efeknya laju reaksi meningkat dan konversi reaktan meningkat. Tetapi besarnya peningkatan ukuran pori dan luas permukaan dampaknya menjadi kurang maksimal tanpa diikuti dengan peningkatan kekuatan asam dan situs aktif dari katalis itu sendiri. Peningkatan kekuatan asam dan situs aktif pada zeolite hasil perlakuan juga akan berpengaruh pada aktivitas zeolite sebagai katalisator. Semakin tinggi rasio Si/Al hasil perlakuan awal yang dilakukan akan berpengaruh pada terjadinya peningkatan situs aktif berupa Brønsted acid sites pada zeolite

Tabel 1. Sintesis biodiesel dengan katalisator zeolit alam bayah (ZAB)

No.	Perlakuan ZAB	Perbandingan reaksi	Kondisi operasi reaksi	Hasil reaksi	Referensi
1.	Diaktivasi dengan HCl 1 M + 10% H ₂ SO ₄ (HZ-CS)	Perbandingan metanol/CPO: 23,41/1 molar/molar	Suhu reaksi 60°C, dan waktu reaksi 170 menit	Konversi tertinggi sebesar 64,23%, dengan kadar biodiesel 99,27% dan memenuhi standar SNI	Kasim <i>et al.</i> 2011
2.	Diaktivasi dengan KOH: 25-50gram/100 ml akuades	Perbandingan minyak dedak : metanol = 7:1 mol/mol	Suhu reaksi 50-70°C, pengadukan 500 rpm, waktu reaksi 1 jam, dan konsentrasi katalisator 2%	Konversi tertinggi diperoleh pada suhu 60°C pada 50 gram KOH/100 ml akuades dengan konversi tertinggi sebesar 23,06%, perbandingan minyak dedak : metanol = 7:1 mol	Hartono <i>et al.</i> 2017
3.	Diaktivasi menggunakan 75 gram KOH/100 ml akuades	Perbandingan minyak jelantah: metanol = 7:1 mol,	Suhu reaksi 50-70°C, konsentrasi katalisator 2%, dan waktu reaksi 2 jam	Konversi tertinggi dihasilkan pada suhu reaksi 60°C sebesar 87,8%.	Hartono <i>et al.</i> 2018
4.	Diaktivasi menggunakan 10 ZAB/ 100 ml 1 N H ₂ SO ₄	Perbandingan minyak ikan tuna : metanol = 250:1500 ml,	Suhu reaksi 50-70°C, konsentrasi katalisator 2%, dan waktu reaksi 2 jam	Tidak dibahas (fokus ke karakteristik biodiesel)	Imron <i>et al.</i> (2021)
5.	Diaktivasi menggunakan 25 gram ZAB diaktivasi dengan 6 M HCl volume 125 ml	Perbandingan minyak jelantah: metanol = 500:50 ml,	Suhu reaksi 60°C, konsentrasi katalisator 0,25% massa minyak, dan waktu reaksi 2, 5 jam	Tidak dibahas (fokus ke karakteristik biodiesel)	Fitriyah & Pangesti (2018)

**Gambar 6.** Hasil analisis SEM ZAB: a. sebelum diaktivasi, b. diaktivasi (50gram KOH/100 ml), dan c: diaktivasi (75 gram KOH/100 ml)



Gambar 7. Ilustrasi proses pretreatment yang berdampak pada semakin besar pori-pori atau luas permukaan zeolite yang teraktivasi

(Marschmeyer & Papp 1997; Zhichun *et al.* 2010) dan peningkatan kekuatan asam, yang akan berakibat pada daya protonasi katalisator akan semakin besar, dan akan mampu memicu terjadinya reaksi menjadi lebih maksimal (Triantafillidis & Evmiridis 1999; Greatbanks *et al.* 1996). Jadi peningkatan pori dan luas permukaan tanpa diikuti dengan peningkatan kekuatan asam dan situs aktif menjadi kurang maksimal dampaknya.

Sebenarnya untuk meningkatkan kinerja dari ZAB lebih lanjut, selain melakukan aktivasi dengan kadar asam atau basa lebih tinggi, agar konversi reaktan mengalami peningkatan adalah dapat dilakukan dengan cara mengkolaborasi faktor-faktor yang berpengaruh terhadap reaksi kimia, seperti suhu reaksi, konsentrasi katalisator, waktu reaksi, dan kecepatan pengadukan. Jika kinerja katalisator ditingkatkan dengan jalan meningkatkan kadar asam atau basa pada ketika proses aktivasi, maka yang ditakutkan adalah terjadi kerusakan katalisator, karena aluminium atau silika sebagai bagian dari penyusun struktur zeolit akan banyak yang terambil bahkan habis (Gambar 2, hasil uji XRD oleh Thibaud *et al.* 2017), dan justru konversi yang dihasilkan akan mengalami penurunan (Twaiq *et al.* 1999; Sandouqa & Al-Hamamre 2019).

Pada sisi lain, mengacu pada penelitian yang dilakukan oleh Imron *et al.* (2021), Kasim *et al.* (2011), dan Fitriyah & Pangesti (2018), yang juga melakukan riset pembuatan biodiesel dengan katalisator ZAB, dengan fokus penelitian pada uji karakteristik dari produk biodiesel, ternyata biodiesel yang dihasilkan menggunakan katalisator ZAB telah memenuhi standar SNI (Tabel 2). Hasil ini menunjukkan bahwa ZAB dapat menjadi katalisator alternatif dalam sintesis biodiesel di masa yang akan datang jika ingin dikembangkan ke skala komersial, walaupun perlu kajian lebih lanjut tentunya.

A.2. Sintesis Triacetin

Jenis katalisator yang dipakai pada reaksi sintesis triacetin adalah katalisator asam dengan gugus aktif yang sering dipakai berupa gugus H^+ . Zeolit yang akan dipakai sebagai katalisator harus diaktivasi menggunakan asam, dan tidak dianjurkan menggunakan basa khususnya basa logam seperti NaOH atau KOH (Aisyah *et al.* 2018). Jika dilakukan maka akan menyebabkan reaksi penyabunan, karena gugus aktif zeolit menjadi Na^+ atau K^+ yang dapat berdampak pada gagalnya produk triacetin untuk

terbentuk Asam asetat sebagai bahan baku dalam pembuatan triacetin, mengacu dari struktur senyawanya dapat dikategorikan ke dalam *free fatty acid*, oleh karena itu ketika kontak dengan gugus Na^+ atau K^+ akan terbentuk sabun. Beberapa peneliti yang telah melakukan penelitian terkait sintesis triacetin dengan katalisator zeolit alam Bayah terdapat pada Tabel 3.

Tabel 3 menunjukkan bahwa zeolit alam Bayah dapat digunakan sebagai katalisator pada reaksi sintesis triacetin dengan hasil yang cukup baik, dengan konversi yang tertinggi dicapai pada penelitian Yulvianti *et al.* 2016 yaitu dengan konversi asam asetat sebesar 89,90%. Jika diperhatikan dari Tabel 3, baik pada penelitian Yulivianti *et al.* (2016) dan Nuryoto *et al.* (2018) terjadi kecenderungan yang sama, yaitu semakin besar perbandingan pereaksi, konversi reaktan justru mengalami penurunan (lihat Tabel 3 mengacu pada kondisi optimum yang dihasilkan). Secara teoritis seharusnya interaksi antara reaktan akan lebih besar ketika perbandingan reaktan diperbesar, tetapi ternyata justru sebaliknya. Hasil ini terjadi disebabkan asam asetat yang digunakan adalah asam asetat grade teknis dengan kandungan air yang cukup tinggi yaitu 7%. Ketika dikaitkan dengan Persamaan (5), maka memperbesar reaktan justru akan menciptakan hambatan pada awal reaksi, karena air sendiri merupakan produk samping dari reaksi tersebut. Jadi dengan memperbanyak asam asetat di dalam sistem reaksi, maka secara otomatis akan memperbesar juga kadar air di dalam sistem reaksi tersebut. Adanya air di dalam sistem reaksi yang lebih besar pada awal reaksi, menjadikan kinerja dari katalis menjadi terganggu. Menurut Gelosa (2003) air memiliki daya tarik (*affinity*) lebih kuat di antara komponen yang ada dalam sistem reaksi esterifikasi sintesis triacetin, sehingga akan sangat mempengaruhi laju difusi dan laju reaksi yang terjadi di dalam sistem reaksi tersebut. Langkah yang dapat diambil guna mengatasi fenomena ini adalah mengeluarkan air dari dalam reaksi secara kontinyu seperti menggunakan destilasi reaktif (Mufrodi *et al.* 2014) atau melakukan proses pemurnian terlebih dahulu asam asetat atau gliserol dari senyawa air sebelum dimasukkan ke reaktor. Hasil penelitian yang dilakukan Mufrodi *et al.* 2014 dengan kadar asam asetat yang tinggi 98%, penambahan kadar asam asetat di dalam reaksi berdampak pada peningkatan konversi asam asetat yang dihasilkan, walaupun meningkat hanya 0,294% setiap penambahan 1 mol

Tabel 2. Karakteristik biodiesel berdasarkan standar SNI dan hasil penelitian

Karakteristik	Unit	SNI	Hasil analisis		
			Imron <i>et al.</i> (2021)	Kasim <i>et al.</i> (2011)	Fitriyah & Pangesti (2018)
Densitas	kg/m ³	850-890	849		871
Viskositas	Cst pada 40°C	2,3-6,0	3,41	5,85	3,66
Flash Point	°C	100 min.	75	-	136
Pour Point	°C	18 maks.		-	18
Water content	%		0	-	0,04
Acid Number	Mg KOH/g	0,6	1,1	0,22	0,42
Setana Number	menit	51 min.	-		55
Sulfur	mg/Kg	100	-	-	0,02
Phosporus	mg/Kg	10	-	-	2,4
Burning Time	detik	< 50	-	-	40
Residu	5%		-	-	2,7
Combustion Residu	% massa	40	-	-	15
Kadar gliserol bebas	% massa	0,02	-	0,01	-
Kadar gliserol total	% massa	0,24	-	0,29	-
Kadar Metil ester	% massa	96,5	-	99,27	-

Tabel 3. Sintesis Triacetin dengan katalisator zeolit alam Bayah (ZAB)

No.	Perlakuan ZAB	Perbandingan reaksi	Kondisi operasi	Hasil reaksi	Referensi
1.	Diaktivasi menggunakan H ₂ SO ₄ 2 N	Perbandingan mol reaktan 1:3 – 1:9 mol gliserol : mol asam asetat	Kecepatan pengadukan 600 rpm, massa katalisator 3%, suhu reaksi 100°C, dan waktu reaksi 90 menit	Konversi asam asetat sebesar 89,90 % di peroleh pada perbandingan pereaksi 1:3 mol gliserol; mol asam asetat	Yulvianti <i>et al.</i> 2016
2.	Diaktivasi menggunakan H ₂ SO ₄ 1- 2 N	Perbandingan mol reaktan 1:5-1:7 mol gliserol : mol asam asetat	Kecepatan pengadukan 600 rpm, massa katalisator 3%, suhu reaksi 100°C, dan waktu reaksi 90 menit	Konversi asam asetat tertinggi dicapai pada 29,08% pada perlakuan awal ZAB pada 2 N H ₂ SO ₄ , dan diperoleh pada perbandingan pereaksi 1:5 mol gliserol; mol asam asetat	Nuryoto <i>et al.</i> 2018

asam asetat.

Penggunaan ZAB sebagai katalisator pada sintesis triacetin dan dibandingkan dengan katalisator sintetik seperti lewatit, ternyata ZAB mempunyai kinerja yang tidak kalah bagus. Pada penelitian Setyaningsih *et al.* (2019) konversi asam asetat yang dihasilkan menggunakan katalisator lewatit pada suhu reaksi 80°C sebesar 77,4% pada perbandingan pereaksi 7 mol gliserol/mol asam asetat, sedangkan hasil kajian yang dilakukan oleh Nuryoto *et al.* (2016) pada sistesis triacetin mampu mencapai konversi asam asetat sebesar 89,90%.

Hasil uji kemampuan tukar kation (KTK) pada ZAB, ternyata tukar kation (KTK) ZAB lebih besar dibandingkan katalis sintetik jenis amberlyst 15 maupun zeolit jenis klinoptilolit (Tabel 4). KTK mempunyai keterkaitan dengan kinerja suatu katalis, dimana semakin besar KTK suatu katalis, maka semakin baik katalis tersebut untuk digunakan pada suatu reaksi kimia. Ketika dilakukan uji *Atomic Absorption Spectrophotometry* (AAS) menunjukkan hasil seperti pada Tabel 5, yang mana peningkatan konsentrasi aktivasi asam H₂SO₄ ternyata berdampak pada peningkatan rasion antara SiO₂/Al₂O₃. Artinya bahwa peningkatan rasio peningkatan SiO₂/Al₂O₃ ada korelasinya terhadap peningkatan KTK ZAB (lihat Tabel 4), yang notabene akan menyebabkan peningkatan kinerja katalis tersebut.

A.3. Sintesis Solketal

Aktivasi yang dilakukan ternyata berdampak positif terhadap kinerja ZAB ketika digunakan sebagai katalisator pada sintesis solketal. Terbukti pada penelitian yang dilakukan oleh Nuryoto *et al.* (2016), ZAB tanpa perlakuan asam (0 N H₂SO₄) konversi gliserol yang dihasilkan hanya 12,49%, tetapi ketika dilakukan perlakuan dengan mengaktivasi menggunakan 6 N H₂SO₄ konversi gliserol yang dihasilkan naik menjadi 47,30% (mengalami peningkatan sebesar 378%) (Tabel 6). Konversi gliserol tertinggi dihasilkan dari penelitian yang dilakukan Kurniawan *et al.* (2022) dengan

konversi gliserol 90%, yang dicapai dengan perlakuan awal melalui 2 tahap perlakuan awal, yaitu tahap 1 yang merupakan rekristalisasi dengan tahapan seperti Gambar (3), yang mana sejumlah zeolite (1 gram ZAB) dimasukkan ke dalam larutan 0,4 M NaOH. Untuk tahap 2 yaitu pertukaran gugus aktif, yang mana ZAB hasil perlakuan awal tahap 1 dimasukkan ke dalam larutan 2 M NH₄Cl sebanyak 50 ml.

Hasil konversi gliserol antara penelitian oleh Nuryoto *et al.* (2016) dan Kurniawan *et al.* (2022) mempunyai perbedaan yang cukup besar yaitu 70,10 % berbanding dengan 90%. Mengacu pada Tabel 7, hasil karakterisasi ZAB menggunakan uji SAA (*Surface Area Analysis*) menggunakan metode *Brunauer–Emmett–Teller* (BET), menunjukkan bahwa ukuran pori dan luas permukaan spesifik yang dihasilkan pada penelitian yang dilakukan oleh Kurniawan *et al.* (2022) jauh lebih besar dibandingkan yang dilakukan oleh Nuryoto *et al.* (2016). Kondisi ini jika dikaitkan dengan Gambar 1 dan Persamaan (1)-(3), menunjukkan bahwa peningkatan ukuran pori zeolit berdampak pada kecepatan difusi efektif molekul reaktan menuju ke sisi aktif katalisator untuk bereaksi. Semakin besar ukuran pori suatu katalisator, maka hambatan internal semakin kecil, dan semakin cepat laju difusi reaktan ke sisi aktifnya. Ketika laju difusi efektif mengalami peningkatan dan didukung oleh peningkatan luas permukaan katalis, maka efeknya semakin cepat pula reaktan untuk bereinteraksi di sisi aktif katalis guna melakukan proses reaksi (Fogler 2006), sehingga akan berpengaruh pada konversi reaktan yang dihasilkan yaitu akan semakin besar.

Berdasarkan Tabel 6, suhu reaksi optimum diperoleh pada suhu reaksi 60°C, dengan konversi gliserol yaitu sebesar 70,10% (lihat Nuryoto *et al.* (2016)). Artinya bahwa konversi yang dihasilkan ketika suhu reaksi dinaikan menjadi 70°C mengalami penurunan. Berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh Nuryoto *et al.* (2016) konversi pada suhu 70°C adalah sebesar 68,56%. Fenomena tersebut terjadi

Tabel 4. Hasil uji kemampuan tukar kation pada ZAB, amberlyst 15 dan zeolit klinoptilolit (Nuryoto *et al.* 2016)

	Suhu, °C	Aktivasi	KTK	
Penelitian ini*	100	0	1,37	1,79***
	100	4	1,86	-
	100	5	1,94	-
	100	6	1,98	-
	140	6	2,04	-
	200	6	2,11	-
	Yorugoklu, 2012**	105	0	1
105		0,5	1,24	-
105		1	1,28	-
105		2	1,25	-

*Zeolit alam mordenit Bayah, KTK (meq/ml), Aktivasi (N H₂SO₄)

** Zeolit alam Klinoptilolit Manisa-Gordes Turki, KTK (meq/g), Aktifasi M HCl)

*** Amberlyst 15 dry, KTK (meq/ml)

Tabel 5. Hasil uji *Atomic Absorption Spectrophotometry* (AAS) pada zeolit alam bayah (ZAB) (Nuryoto *et al.* 2016)

Aktivasi, N H ₂ SO ₄	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Rasio SiO ₂ /Al ₂ O ₃
0	9,59	65,04	6,78
4	8,02	61,26	7,64
5	6,85	53,69	7,84
6	7,79	70,49	9,05

Tabel 6. Sintesis solketal dengan katalisator zeolit alam bayah (ZAB)

No.	Perlakuan ZAB	Kondisi operasi	Hasil reaksi	Referensi	
1.	Diaktivasi menggunakan 4-6 N H ₂ SO ₄ , rasio aktivasi 10 gram zeolit/100 ml larutan H ₂ SO ₄	Perbandingan pereaksi 8 mol aseton/mol gliserol	Suhu reaksi 50-70°C, kecepatan pengadukan 800 rpm, katalisator 9% massa gliserol, dan waktu reaksi 90 menit	Konversi tertinggi diperoleh pada konsentrasi aktivasi 6 N H ₂ SO ₄ dan suhu reaksi 60°C yaitu 70,10%	Nuryoto <i>et al.</i> 2016
2.	Diaktivasi 0 N dan 6 N H ₂ SO ₄ , dan rasio aktivasi 10 gram zeolit/100 ml larutan H ₂ SO ₄	Perbandingan pereaksi 6:1 mol aseton/mol gliserol,	Suhu reaksi 50°C, konsentrasi katalisator 1% massa gliserol dan waktu reaksi 90 menit.	<ul style="list-style-type: none"> • ZAB tanpa perlakuan (0 N H₂SO₄) konversi gliserol sebesar 12,49% • ZAB dengan aktivasi 6 N H₂SO₄ konversi gliserol sebesar 47,30% 	Nuryoto <i>et al.</i> 2017
3.	1. Tahap Rekrystalisasi. 1 gram ZAB dimasukkan ke dalam larutan 0,4 M NaOH 2. Tahap Pertukaran gugus aktif 1 gram zeolit dari tahap 1 dicampur dengan larutan 2 M NH ₄ Cl sebanyak 50 ml	Perbandingan pereaksi 1:6 mol glsierol: mol aseton	Suhu Reaksi 50°C, pengadukan 600 rpm, katalisator 0,2 gram, dan waktu reaksi 90 menit	Konversi gliserol sebesar 90%	Kurniawan <i>et al.</i> 2022

Tabel 7. Hasil karakterisasi katalisator ZAB

	Luar permukaan spesifik (m ² /g)	Ukuran pori (Å ^o)
Nuryoto <i>et al.</i> 2016*	157,110	Rerata 20,205
Kurniawan <i>et al.</i> 2022	164,000	Rerata 51,000

*Pada aktivasi 6 N H₂SO₄

karena kondisi operasi sistem reaksi melebihi titik dari salah satu dari reaktan yang terlibat di dalamnya yaitu aseton (titik dididih aseton sebesar 56°C). Efek yang ditimbulkan, yaitu ketika suhu reaksi dilakukan di atas suhu titik dididihnya dalam kasus ini dinaikan sampai suhu reaksi 70°C, maka aseton akan berubah fase yaitu berubah dari fase cair menjadi fase gas. Hasil pengamatan secara visual yang dilakukan oleh Nuryoto *et al.* (2016) menunjukkan bahwa ketika proses reaksi katalisasi antara aseton dan gliserol dilakukan di atas suhu dididihnya maka muncul gelembung-gelembung (artinya berubah fase cair menjadi gas). Pada sisi lain, reaktan yang satunya yaitu gliserol masih berada dalam fase cair (titik dididih gliserol 290°C). Kondisi ini berakibat kontak antara gliserol dan aseton terganggu dan mengalami penurunan, sehingga berpengaruh kepada interaksi antara reaktan dan antar katalisator, dan berakibat pada penurunan laju reaksi.

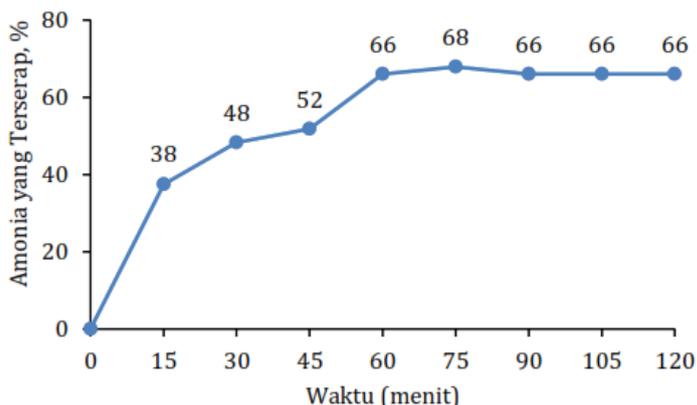
Hasil serupa juga dialami oleh Hartono *et al.* (2017) dan (Hartono *et al.* (2018) (lihat Tabel 1) konversi pada sintesis biodiesel, konversi reaktan tertinggi dihasilkan pada suhu reaksi 60°C, pada kondisi reaksi yang dilakukan pada suhu reaksi 50-70°C. Metanol sebagai bahan baku reaksi mempunyai titik dididih sebesar 64,5°C, sehingga konversi reaksi pada suhu reaksi 70°C mengalami penurunan, karena ada gangguan dari interaksi antar reaktan (minyak ester dan methanol).

B. Zeolit Alam Bayah Sebagai Adsorben

Hasil penggunaan zeolite alam bayah sebagai adsorben pada penjerapan ammonium terdapat pada Tabel 8. Pada Tabel 8 jika dibuat dengan pembagi larutan yang sama terhadap adsorben yang digunakan, maka dapat dituilskan: 1 gram/100 (Ismettulloh *et al.* 2019), 2-20 gram/100 ml (Hakiki *et al.* 2021), 1 gram/100 ml (Diyanah *et al.* 2019), dan 3 gram/100 ml (Nuryoto *et al.* 2020). Pada kadar ammonium yang sama (250 ppm) yaitu pada penelitian Ismettulloh *et al.* 2019 yang mana ZAB diaktivasi dengan HCl dibandingkan dengan penelitian Nuryoto *et al.* (2020) menggunakan ZAB fresh (tanpa perlakuan awal), terlihat persentase penyisihan lebih tinggi yaitu 93% berbanding 66%. Artinya dampak perlakuan ZAB menggunakan asam berupa HCl berdampak positif terhadap kinerja adsorben ZAB dengan perbedaan hasil penyisihan yang cukup tinggi yaitu 27%. Pada penelitian yang dilakukan oleh Nuryoto *et al.* (2020) hasil degradasi ammonium cenderung naik diawal sampai menit ke 60 menit yaitu sebesar 66%, setelah itu stabil dan tetap 66% sampai menit ke 120 menit (Gambar 8). Hasil ini memberikan informasi bahwa kemampuan ZAB tanpa aktivasi hanya mampu menjerap sampai 66%. Pada penelitian yang dilakukan oleh Hakiki *et al.* 2021 mampu menjerap hampir mendekati 100% yaitu 99,25-99,5% yaitu pada 5 gram/ 50 ml (setara 100 gram/100 ml) dan 10 gram/50 ml (setara 20

Tabel 8. Degradasi ammonium di dalam air menggunakan zeolit alam bayah (ZAB)

No.	Perlakuan ZAB	Kondisi operasi	Hasil adsorpsi	Referensi
1	Diaktivasi larutan asam klorida 0,2-1 M dengan dengan rasio sebesar 0,05 gram ZAB/mL HCl.	Ukuran ZAB -20 + 40 mesh, suhu adsorbs 30oC, waktu adsorpsi 24 jam, kadan ammonium 250 ppm, dan massa adsorben 1 gram/100 ml larutan ammonium	Penyisihan ammonium 93% pada ZAB dengan aktivasi 1 M HCL	Ismettulloh <i>et al.</i> 2019
2	Tanpa perlakuan (fresh ZAB)	Ukuran ZAB -12+16 mesh, suhu adsorpsi 30oC, waktu adsorpsi 7 jam, kadar ammonium 100 ppm, dan massa adsorben 1-10 gram/50 ml larutan ammonium (setara 2-20 gram/100 ml)	Massa adsorben 5 gram/50 ml dan 10 gram/50 ml mempunyai perbedaan tidak signifikan yaitu 99,25 dan 99,5%.	Hakiki <i>et al.</i> 2021
3	Diaktivasi larutan KOH 0,5-2 M dengan dengan rasio sebesar 0,05 gram ZAB/mL HCl.	Ukuran ZAB -20+40 mesh, suhu adsorbs 30oC, waktu adsorpsi 24 jam, kadar ammonium 8 ppm dan massa adsorben 1 gram/100 ml larutan ammonium	Penyisihan ammonium 73,92% pada ZAB dengan aktivasi 2 M HCL	Diyanah <i>et al.</i> 2019
4	Tanpa perlakuan (fresh ZAB)	Ukuran ZAB 60 mesh -100 mesh, suhu adsorbs 30oC, waktu adsorpsi 2 jam, kadan ammonium 250 ppm, dan massa adsorben 600 gram/20 liter (setara 3 gram /100 ml)	Penyisihan ammonium 66 % pada ukuran adsorben 100 mesh	Nuryoto <i>et al.</i> 2020



Gambar 8. Hasil degradasi ammonia dalam bentuk ammonium hidroksida (Nuryoto *et al.* 2020)

Tabel 9. Hasil karakterisasi luas permukaan spesifik adsorben ZAB

	Luar permukaan spesifik (m ² /g)
Diyanah <i>et al.</i> 2019	15,00
Ismettulloh <i>et al.</i> 2019	31,00

gram/100 ml). Tetapi hasil tersebut dihasilkan pada kadar ammonium yang digunakan lebih rendah, yaitu hanya 100 ppm dan jumlah adsorben yang dipakai jauh lebih banyak. Jadi secara kinerja ZAB dengan perlakuan asam yang dilakukan oleh Ismetulloh *et al.* (2019) tetap lebih baik dibandingkan tanpa perlakuan seperti yang dilakukan oleh Hakiki *et al.* (2021) dan Nuryoto *et al.* (2020).

Pada saat ZAB dilakukan aktivasi menggunakan basa KOH dengan kandungan ammonium yang sangat kecil hanya 8 ppm, tetapi hanya mampu menurunkan ammonium 73% saja (Diyanah *et al.* 2019). Oleh karena itu secara kinerja ZAB sebagai adsorben, perlakuan awal dengan melakukan aktivasi dengan menggunakan asam lebih baik dibanding dengan basa, guna memaksimalkan kinerja ZAB sebagai adsorben. Hal ini kemungkinan terjadi akibat dampak perubahan karakteristik ZAB yang ditimbulkan pada perlakuan asam atau basa (Tabel 9).

Pada Tabel 9 terlihat bahwa hasil karakteristik yang dilakukan oleh Diyanah *et al.*, 2019 pada 1 M KOH menunjukkan bahwa luas permukaan spesifik hasil Uji SAA hanya 15 m²/gram, sedangkan hasil karakteristik yang dilakukan oleh Ismetulloh *et al.*, 2019 pada aktivasi 1 M HCl sebesar 31,6 m²/g. Luas permukaan yang dihasilkan dengan aktivasi asam HCl 2 kali lebih besar dibandingkan hasil aktivasi menggunakan KOH. Kondisi ini berdampak pada luas permukaan kontak antara sisi aktif adsorben ZAB dengan ammonium, sehingga berimbas pada persentase penyisihan yang dihasilkan.

KESIMPULAN

Berdasarkan pembahasan yang telah dilakukan dapat disimpulkan secara umum bahwa zeolit alam

bayah (ZAB) dengan kategori zeolit campuran jenis mordenit, klinoptilolit dan quartz dapat digunakan sebagai katalisator pada sintesis biodiesel dan turunannya (triacetin dan solketal) dengan performa yang cukup baik. Pengaktivasi ZAB yang dilakukan dengan basa pada sintesis biodiesel dan solketal berdampak lebih baik dibandingkan dengan pengaktivasi dengan asam dilihat dari konversi reaktan yang dihasilkan. Untuk sintesis triacetin, semakin meningkatnya konsentrasi pengaktif asam yang dilakukan pada ZAB berdampak positif terhadap kinerja ZAB sebagai katalisator mengacu pada konversi asam asetat yang dihasilkan. Tetapi faktor keberadaan air, khususnya pada bahan baku asam asetat menjadi masalah tersendiri yang harus diselesaikan pada sintesis triacetin, karena akan mengganggu proses reaksi yang terjadi. Pemanfaatan ZAB sebagai adsorben pada pendegradasian zat yang terkandung di dalam air, dalam hal ini ammonium berkerja dengan baik. Perlakuan awal menggunakan asam lebih baik dibandingkan basa, ketika ZAB digunakan sebagai adsorben dengan melihat hasil penyisihan ammonium yang dihasilkan.

DAFTAR PUSTAKA

- Aisyah, A., Widiarti, N. & Mahatmanti, F.W. (2018). Perbedaan aktivitas katalitik S-ZrO₂, S-ZA, dan S-ZrO₂/ZA dalam reaksi esterifikasi minyak jelantah. *Indonesian Journal of Chemical Science*. **7**(3): 285-291.
- Anggoro, D.D., Putra, R.R., Oktaviani, H., Kamilah, L.A.I. & Chamdani, F. (2018). Dealumination and characterization of ZSM-5 as catalyst for glycerol conversion to glycerol monolaurate. *Reaktor*. **18**(2): 110-116.

- Al-Nayili, A., Albdiry, M. & Salman, N. (2021). Dealumination of zeolite frameworks and Lewis acid catalyst activation for transfer hydrogenation. *Arabian Journal for Science and Engineering*. **46**: 5709-5716.
- Chai, Y., Dai, W., Wu, G., Guan, N. & Li, L. (2021). Confinement in a zeolite and zeolite catalysis. *Accounts of Chemical Research*. **54(13)**: 2894-2904.
- Dewan Energi Nasional (2021). Outlook Energi Indonesia 2014. Kementerian Energi dan Sumber Daya Mineral. Jakarta.
- Diyana, A., Bahri, S., Nuryoto, N. & Kurniawan, T. (2019). Modifikasi zeolit alam bayah dengan basa untuk aplikasi eliminasi amonium di dalam kolam bandeng. *Jurnal Integrasi Proses*. **8(2)**: 57-64.
- Feng, Y., He, B., Cao, Y., Li, J., Liu, M., Yan, F. & Liang, X. (2010). Biodiesel production using cation-exchange resin as heterogeneous catalyst. *Bioresource Technology*. **101(5)**: 1518-1521.
- Fitriyah, F. & Pangesti, F.S.P. (2018). Utilization bayah banten zeolite as a catalyst and bacteria as a pretreatment for biodiesel from waste cooking oil. *Jurnal Kebijakan Pembangunan Daerah*. **2(2)**: 85-92.
- Feng, A., Yu, Y., Mi, L., Cao, Y., Yu, Y. & Song, L. (2019). Synthesis and characterization of hierarchical Y zeolites using NH_4HF_2 as dealumination agent. *Microporous and Mesoporous Materials*. **280**: 211-218.
- Galadima, A. & Muraza, O. (2014). Biodiesel production from algae by using heterogeneous catalysts: A critical review. *Energy*. **78**: 72-83.
- Gackowski, M., Podobiński, J., Broclawik, E. & Datka, J. (2019). IR and NMR Studies of the status of Al and acid sites in desilicated zeolite Y. *Molecules*. **25(1)**: 1-12.
- Fogler, H. S. (2006). *Elements of Chemical Reaction*. 4th Edition. Pearson Education. London.
- Gelosa, D., Ramaioli, M., Valente, G. & Morbidelli, M. (2003). Chromatographic reactors: esterification of glycerol with acetic acid using acidic polymeric resins. *Industrial & engineering chemistry research*. **42(25)**: 6536-6544.
- Greatbanks, S. P., Hillier, I. H. & Sherwood, P. (1997). Comparison of embedded cluster models to study zeolite catalysis: Proton transfer reactions in acidic chabazite. *Journal of Computational Chemistry*. **18(4)**: 562-568.
- Hakiki, M., Makiyi, M., Nuryoto, N., Rahmayetty, R., Kustiningsih, I. & Kurniawan, T. (2021). Pengaruh lokasi zeolit alam bayah terhadap adsorpsi amonium: Studi kinetika dan kesetimbangan. *Jurnal Teknologi Lingkungan*. **22(1)**: 018-028.
- Handoko, D.S.P. (2023). Effect of acid treatment on the opening of catalyst pores. *Jurnal Multidisiplin Madani*. **3(3)**: 576-590.
- Hartono, R., Meliana, R., Nurlaila, N., Rusdi, R., Wijanarko, A. & Hermansyah, H. (2017). Pembuatan biodiesel dari dedak padi dengan proses transesterifikasi menggunakan katalis zeolit alam bayah. *In Seminar Nasional Sains dan Teknologi 2017*. Jakarta. 1-2 November 2017. pp. 1-9.
- Hartono, R., Wijanarko, A. & Hermansyah, H. (2018). Potensi Zeolit Alam Bayah Banten sebagai Katalisator Heterogen Pada Pembuatan Biodiesel Secara Transesterifikasi. *In Seminar Nasional Sains dan Teknologi*. Jakarta. 17 Oktober 2018. pp. 1-6.
- Ismettulloh, M., Gumelar, F., nuryoto, n. & kurniawan, t. (2019). modifikasi zeolit alam bayah menggunakan asam dan pengaplikasiannya dalam pengurangan amonium pada kolam ikan bandeng. *Jurnal Integrasi Proses*. **8(1)**: 07-13.
- Kamalina, A.R. (2023). Pemerintah Target Salurkan 13,15 Juta KL Biodiesel B35 pada 2023. *Bisnis.com*
- Kasim, R., Setyaningsih, D. & Haerudin, H. (2011). Esterifikasi crude palm oil (CPO) menggunakan katalis zeolit alam teraktifasi asam pada proses pembuatan biodiesel melalui metode dua tahap (esterifikasi-transesterifikasi). *Agrotek: Jurnal Teknologi Industri Pertanian*. **5(1)**: 59-66.
- Kurniawan, T., Nuryoto, N., Fitri, N.S., Sofiyah, H. S., Bilad, M. R., Faungnawakij, K. & Thongratkaew, S. (2022). Catalytic acetalization of glycerol waste over alkali-treated natural clinoptilolite. *Results in Chemistry*. **4**: 100584.
- Lestari, D.Y. (2010). Kajian modifikasi dan karakterisasi zeolit alam dari berbagai negara. *In Prosiding Seminar Nasional Kimia dan Pendidikan Kimia*. Yogyakarta. 30 Oktober 2010. pp. 1-6.
- Maleiva, L.T.N., Sitorus, B. & Jati, D.R. (2015). Penurunan konsentrasi gas karbon monoksida dari kendaraan bermotor menggunakan adsorben zeolit alam. *Jurnal Kimia Khatulistiwa*. **4(1)**: 35-42.
- Mallesham, B., Sudarsanam, P. & Reddy, B.M. (2014). Eco-friendly synthesis of bio-additive fuels from renewable glycerol using nanocrystalline SnO_2 -based solid acids. *Catalysis Science & Technology*. **4(3)**: 803-813.
- Marschmeyer, S. & Papp, H. (1997). Surface Analysis of a hydrothermally treated H-ZSM-5 zeolite. *Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films*. **25(9)**: 660-666.

- Manjunathan, P., Maradur, S.P., Halgeri, A.B. & Shanbhag, G.V. (2015). Room temperature synthesis of solketal from acetalization of glycerol with acetone: Effect of crystallite size and the role of acidity of beta zeolite. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. **396**: 47-54.
- Menezes, F.D., Guimaraes, M.D. & da Silva, M.J. (2013). Highly selective SnCl₂-catalyzed solketal synthesis at room temperature. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. **52(47)**: 16709-16713.
- Monteiro, M.R., Kugelmeier, C.L., Pinheiro, R.S., Batalha, M.O. & da Silva César, A. (2018). Glycerol from biodiesel production: Technological paths for sustainability. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **88**: 109-122.
- Mota, C.J., da Silva, C.X., Rosenbach Jr, N., Costa, J. & da Silva, F. (2010). Glycerin derivatives as fuel additives: The addition of glycerol/acetone ketal (solketal) in gasolines. *Energy & Fuels*. **24(4)**: 2733-2736.
- Mufrodi, Z., Rochmadi, R., Sutijan, S. & Budiman, A. (2014). Synthesis acetylation of glycerol using batch reactor and continuous reactive distillation column. *Engineering Journal*. **18(2)**: 29-40.
- Nanda, M.R., Yuan, Z., Qin, W., Ghaziaskar, H.S., Poirier, M.A. & Xu, C.C. (2014). Thermodynamic and kinetic studies of a catalytic process to convert glycerol into solketal as an oxygenated fuel additive. *Fuel*. **117**: 470-477.
- Nuryoto, N., Hartono, R. & Hasanah, I.U. (2018). Uji coba zeolit alam bayah sebagai katalisator pada reaksi esterifikasi antara gliserol dan asam asetat. *Jurnal Integrasi Proses*. **7(2)**: 67-73.
- Nuryoto, N., Naufal, G., Nurmuhammad, R. & Kurniawan, T. (2020). Studi penjerapan ammonia menggunakan zeolit alam bayah tanpa aktivasi pada tambak ikan. *Jurnal Integrasi Proses*. **9(2)**: 21-26.
- Nuryoto, N., Sri Rahayu, S. & Sutijan, S. (2010). Uji performa katalisator resin penukar ion untuk pengolahan hasil samping pembuatan biodiesel menjadi triacetin. In *Seminar Rekayasa Kimia Dan Proses 2010*. Semarang. 4-5 Agustus 2010. pp. A-10-2 – A-10-5.
- Nuryoto, N., Sulisty, H., Sediawan, W.B. & Perdana, I. (2016). Modifikasi zeolit alam mordenit sebagai katalisator ketalisasi dan esterifikasi. *Reaktor*. **16(2)**: 72-80.
- Nuryoto, N., Sulisty, H., Sediawan, W.B. & Perdana, I. (2017). Peningkatan unjuk kerja katalisator zeolit alam bayah pada reaksi ketalisasi gliserol. *Reaktor*. **17(1)**: 9-16.
- Nuryoto, N., Kurniawan, T. & Kustiningsih, I. (2020). Pengujian zeolit alam mordenit sebagai penjerap proses pendegradasian kandungan amonium di dalam air tambak. *Jurnal Teknologi Lingkungan*. **21(1)**: 49-55.
- Oliveira, D.S., Lima, R.B., Pergher, S.B. & Caldeira, V.P. (2023). Hierarchical zeolite synthesis by alkaline treatment: advantages and applications. *Catalysts*. **13(2)**: 1-28.
- Rochmat, A., Nurhanifah, A.H., Parviana, Y. & Suaedah, S. (2018). Biolubrication synthesis made from used cooking oil and bayah natural zeolite catalyst. *Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi*. **21(3)**: 113-117.
- Sandouqa, A. & Al-Hamamre, Z. (2019). Energy analysis of biodiesel production from jojoba seed oil. *Renewable Energy*. **130**: 831-842.
- Saraswati, I. (2016). Zeolit-A synthesis from glass. *Jurnal Sains dan Matematika*. **23(4)**: 112-115.
- Setiawan, Y., Mahatmanti, F.W. & Hanis, H. (2018). Preparasi dan karakterisasi nanozeolit dari zeolit alam gunungkidul dengan metode top-down. *Indonesian Journal of Chemical Science*. **7(1)**: 43-49.
- Thibaud, J.M., Rouquette, J., Hermet, P., Dziubek, K., Gorelli, F.A., Santoro, M., Garbarino, G., Alabarse, F.G., Cambon, O., Renzo, F.D, van der Lee, A. & Haines, J. (2017). High-pressure phase transition, pore collapse, and amorphization in the siliceous 1D zeolite, TON. *The Journal of Physical Chemistry C*. **121(8)**: 4283-4292.
- Triantafyllidis, C.S., Evmiridis, N.P., Nalbandian, L. & Vasalos, I.A. (1999). Performance of ZSM-5 as a fluid catalytic cracking catalyst additive: effect of the total number of acid sites and particle size. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. **38(3)**: 916-927.
- Twaiq, F.A., Zabidi, N.A. & Bhatia, S. (1999). Catalytic conversion of palm oil to hydrocarbons: performance of various zeolite catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. **38(9)**: 3230-3237.
- Van Aelst, J., Haouas, M., Gobechiya, E., Houthoofd, K., Philippaerts, A., Sree, S.P., Kirschhock, C.E.A., Jacobs, P., Martens, J.A., Sels, B.F. & Taulelle, F. (2014). Hierarchization of USY zeolite by NH₄OH. A postsynthetic process investigated by NMR and XRD. *The Journal of Physical Chemistry C*. **118(39)**: 22573-22582.
- Wen, D., Ho, Y.S. & Tang, X. (2006). Comparative sorption kinetic studies of ammonium onto zeolite. *Journal of Hazardous Materials*, **133(1-3)**: 252-256.
- Yi, X., Liu, K., Chen, W., Li, J., Xu, S., Li, C., Xiao, Y., Liu, H., Guo, X., Liu, S. & Zheng, A. (2018). Origin and structural characteristics of tri-coordinated extra-framework aluminum species in dealuminated zeolites. *Journal of the American Chemical Society*. **140(34)**: 10764-10774.
- Yoshioka, T., Iyoki, K., Hotta, Y., Kamimura, Y., Yamada, H., Han, Q., Kato, T., Fisher, C.A.J.,

- Liu, Z., Ohnishi, R., Yanaba, Y., Ohara, k., Sasaki, Y., Endo, A., Takewaki, T., Sano, T. Okubo, T. & Wakihara, T. (2022). Dealumination of small-pore zeolites through pore-opening migration process with the aid of pore-filler stabilization. *Science Advances*. **8(25)**: 1-13.
- Yorukoglu, A. (2012). Influence of acid activation on the ion-exchange properties of manisa-gordes clinoptilolite. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*. **48(2)**: 591-598.
- Yulvianti, M., Sobari, M.I. & Rijal, S. (2016). Optimaslisasi kinerja zeolit alam bayah sebagai katalis untuk pembuatan triacetin sebagai aditif premium. *Teknika: Jurnal Sains dan Teknologi*. **12(1)**: 93-103.
- Zhichun, S., Duan, W., Xiaodong, W. & Yang, J. (2010). Roles of lewis and brønsted acid sites in NO reduction with ammonia on CeO₂-ZrO₂-NiO-SO₄²⁻ catalyst. *Journal of Rare Earths*. **28(5)**: 727-731.
-