

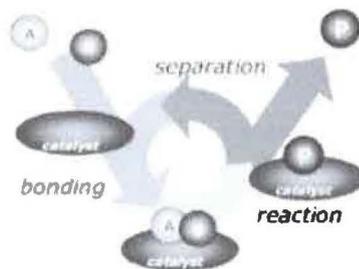


BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

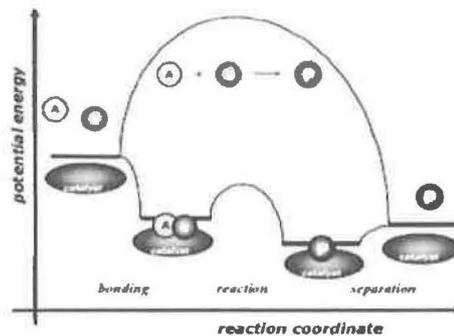
2.1 Katalis

Katalis merupakan materi yang di tambahkan untuk mempercepat laju reaksi tetapi tidak mengganggu kesetimbangan dari reaksi itu sendiri. Reaktan membentuk kompleks dengan katalis, sehingga membuka jalur untuk reaktan menjadi produk, setelah itu katalis dilepaskan dan dapat digunakan kembali. Reaksi tersebut merupakan reaksi katalitik dimana reaksi katalitik adalah proses siklik (Olaf Deutschmann, *et al*). Mekanisme kerja katalis di tunjukkan pada Gambar 2.1 .



Gambar 2.1 Mekanisme Kerja Katalis (I. Chorkendorff dan J.W. Niemantsverdriet, 2003)

Reaktan berikatan dengan katalis pada reaksi spontan dan bersifat eksotermis. Pada Gambar 2.2 disajikan diagram energi potensial pada reaksi yang menggunakan katalis dan tanpa katalis.



Gambar 2.2 Diagram Perbandingan Energi Potensial Reaksi dengan Menggunakan Katalis dan Tanpa Katalis (I. Chorkendorff dan J.W. Niemantsverdriet, 2003)

Dari gambar diatas dapat diketahui bahwa :

- Katalis memberikan mekanisme reaksi yang lebih kompleks namun energi yang dibutuhkan jauh lebih rendah, sehingga laju reaksi menjadi lebih cepat.
- Pada reaksi reversible katalis mempercepat kinetika reaksi reaktan menjadi produk maupun produk menjadi reaktan.
- Energi bebas secara keseluruhan antara reaksi dengan dan tanpa katalis adalah sama, hal ini dikarenakan katalis tidak mempengaruhi nilai koefisien kesetimbangan. Katalis hanya mempengaruhi kinetika dan tidak mempengaruhi secara termodinamika.

Katalis dapat dibedakan menjadi katalis homogen dan katalis heterogen. Katalis homogen merupakan katalis yang memiliki fasa yang sama dengan reaktan dan produk reaksi. Katalis homogen memiliki kekurangan yaitu dikarenakan katalis berada pada fasa yang sama dengan reaktan, sehingga pada akhir reaksi pemisahan katalis dengan produk atau reaktan yang tidak bereaksi akan sulit untuk dipisahkan. Namun katalis homogen juga memiliki kelebihan yaitu memiliki pusat aktif yang berada di semua sisi karena fasanya yang sama dengan reaktan.

Katalis heterogen merupakan katalis yang memiliki fasa yang berbeda antara katalis dan reaktan. Katalis heterogen umumnya lebih disukai dibandingkan dengan katalis homogen. Hal ini dikarenakan proses pemisahan produk dari katalis lebih

mudah pada katalis heterogen. Proses pemisahan dapat dilakukan dengan menggunakan cara yang relatif sederhana seperti filtrasi.

Berikut ini beberapa katalis homogen yang digunakan dalam industri.

Tabel 2.1 Contoh Katalis Homogen dalam Industri

Produk	Katalis	Persamaan reaksi
Etana-1,2-diol	Asam sulfat	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_2\text{C} - \text{CH}_2 \end{array} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
2,2,4-Trimetilpentana	Hidrogen florida	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2 \end{array} + \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array}$
Fenol dan propanon	Asam sulfat	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} + \text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$
Bisfenol A (BPA)	Asam sulfat	$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3 + 2 \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} + \text{H}_2\text{O}$

Katalis homogen lebih jarang digunakan dalam industri dibandingkan dengan katalis heterogen. Pada akhir reaksi, pemisahan katalis membutuhkan proses yang rumit, sehingga biaya operasi menjadi lebih mahal.

Selain katalis homogen, katalis heterogen digunakan juga dalam industri. Berikut ini beberapa katalis heterogen yang sering digunakan dalam industri.

Tabel 2.2 Contoh Katalis Heterogen dalam Industri

Proses	Katalis	Persamaan reaksi
Pembuatan amonia	Besi	$N_2 (g) + 3H_2 (g) \leftrightarrow 2NH_3 (g)$
Pembuatan synthesis gas (CO dan H)	Nikel	$CH_4 (g) + H_2O (g) \leftrightarrow CO (g) + 3H_2 (g)$
<i>Catalytic cracking</i> dari minyak bumi	Zeolite	Produk: Search
Pembuatan epoksietana	Perak pada alumina	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3(g) \rightarrow$  (g) + H ₂ (g)
Pembuatan asam sulfat	Vanadium (V) oksida pada silika	$2SO_2 (g) + O_2 (g) \leftrightarrow 2SO_3 (g)$

2.1.1 Katalis Asam Homogen

Katalis asam homogen yang paling umum digunakan adalah asam sulfat (H_2SO_4) dan asam klorida (HCl). Asam yang digunakan sebagai katalis berperan sebagai donor proton. katalis asam homogen seperti H_2SO_4 memiliki kelemahan yaitu bersifat korosif pada reaktor dan sulit untuk dipisahkan dari produk akhir reaksi. Terbentuknya limbah cair dalam jumlah besar juga merupakan masalah pada penggunaan katalis asam homogen Katalis asam homogen sering digunakan dalam reaksi kimia organik. Berikut ini beberapa reaksi yang menggunakan katalis asam homogen.

Nitrasi dari benzena

Katalis asam digunakan dalam reaksi nitrasi dari benzena. Katalis asam yang digunakan adalah asam sulfat (H_2SO_4). Benzena direaksikan dengan asam nitrat untuk memperkenalkan gugus nitro ($-NO_2$) pada cincin benzena. Temperatur reaksi yang digunakan tidak melebihi dari $50\text{ }^\circ\text{C}$.

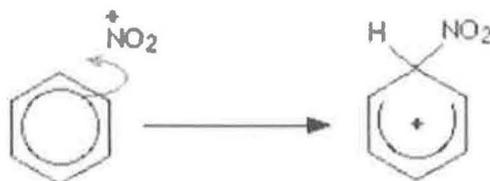


Mekanisme pembentukan elektrofil

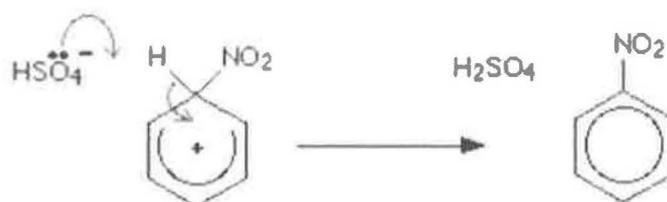


Mekanisme substitusi elektrofilik

Tahap 1



Tahap 2



Hidrasi etena untuk membuat alkohol

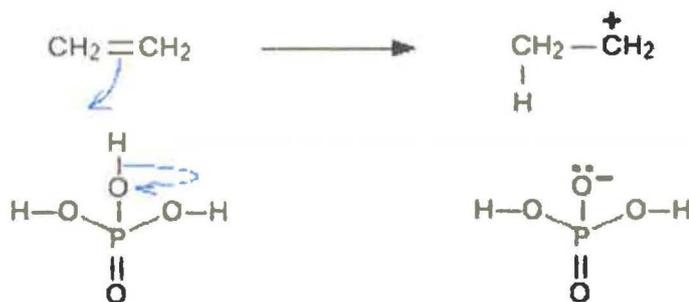
Untuk menhidrasi etena menjadi alkohol digunakan silikon dioksida yang dilapis dengan asam fosfat (H_3PO_4) sebagai katalis. Temperatur reaksi yang digunakan sebesar 300°C dan tekanan yang digunakan berkisar 60 sampai 70 atm.



Mekanisme

Tahap 1

Salah satu atom dari hidrogen sangat tertarik dengan ikatan rangkap karbon yang membuat ikatan pi pada karbon tersebut terputus dan menghasilkan sebuah karbokation.



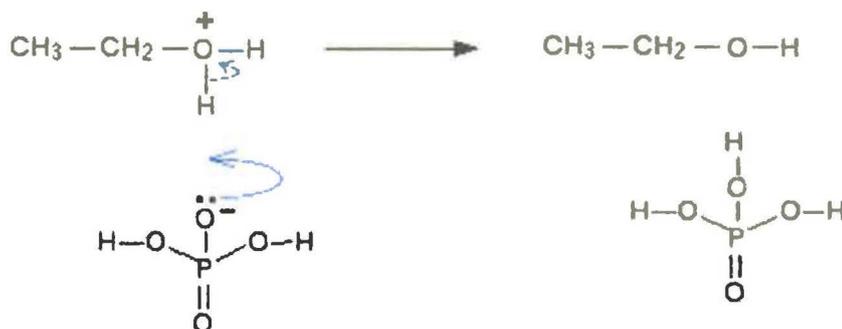
Tahap 2

Karbokation yang terbentuk akan bereaksi dengan molekul air



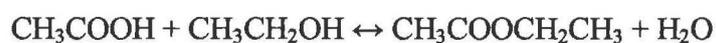
Tahap 3

Atom hidrogen yang terikat pada oksigen akan bereaksi dengan H_2PO_4^- yang terbentuk pada tahap 1.

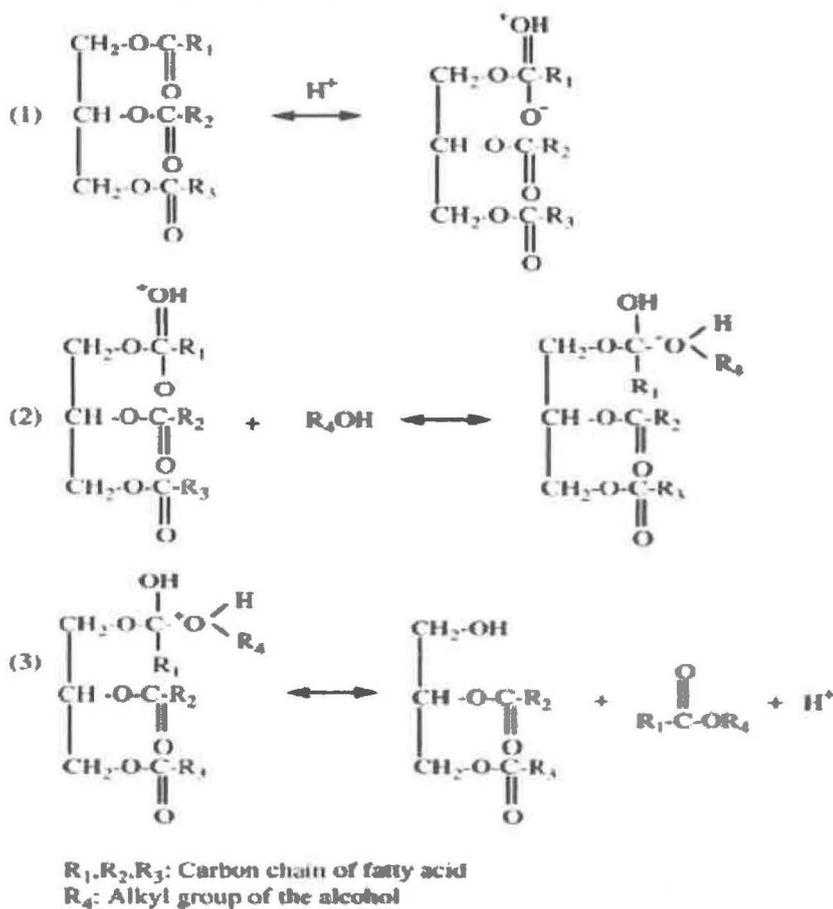


Esterifikasi

Ester terbentuk ketika asam organik bereaksi dengan sebuah alkohol dengan kehadiran asam sulfat pekat sebagai katalis. Sebagai contoh, berikut reaksi asam etanoat dan metanol membentuk metil etanoat.



Katalis asam homogen memiliki keunggulan dalam aplikasi reaksi pembuatan biodiesel, yaitu kinerja katalis tidak dipengaruhi oleh kandungan *free fatty acid* (FFA) dalam bahan baku pembuatan biodiesel dan dapat mengkatalisis reaksi esterifikasi dan transesterifikasi secara simultan atau secara bersamaan sehingga dinilai lebih ekonomis (Jacobson et al., 2008). Namun katalis asam homogen ini memiliki kelemahan yaitu membutuhkan suhu reaksi yang tinggi, membutuhkan rasio molar alkohol dan bahan baku yang besar dan laju reaksi yang lambat. Mekanisme reaksi katalis asam homogen dari trigliserida, di sajikan pada gambar 2.5.



Gambar 2.3 Mekanisme Reaksi Katalis Asam Homogen dari Trigliserida

Hidrolisis ester

Secara perinsip, reaksi ini merupakan kebalikan dari reaksi esterifikasi. Ester yang akan dihidrolisis dipanaskan dan di reflux dengan asam yang diencerkan, seperti asam klorida dan asam sulfat.



Asam yang diencerkan berfungsi sebagai katalis serta menyediakan air untuk reaksi. Air yang digunakan harus dalam jumlah yang besar agar ester dapat terhidrolisis.

2.1.2 Katalis Asam Heterogen

Penggunaan katalis asam heterogen menjadi alternatif untuk menggantikan katalis asam homogen (Jacobson et al., 2008). Beberapa kriteria katalis asam heterogen yang ideal antara lain: memiliki stabilitas tinggi, memiliki pusat aktif yang kuat, memiliki pori-pori besar, memiliki permukaan yang bersifat *hydrophobic*, harganya relatif murah, mudah dilakukan pemisahan katalis dari media reaksi sehingga meminimallisasi kontaminan produk, dan dapat dilakukan regenerasi (Man Kee Lam et al., 2010)

Katalis asam heterogen memiliki beberapa kekurangan, seperti rendahnya luas permukaan katalis, densitas asam yang rendah, dan terjadinya *leaching* pusat aktif. Penelitian dalam pembuatan katalis asam heterogen saat ini terus dilakukan untuk menghasilkan katalis asam heterogen yang memiliki *acid site density* yang tinggi, stabil, serta memiliki luas permukaan yang besar.

2.1.2.1 Katalis Asam Heterogen yang Banyak Digunakan

Beberapa katalis asam heterogen yang sering digunakan adalah sebagai berikut :

a) Zirconium oxide (ZrO₂)

Kemampuan katalis Zirconium oxide (ZrO₂) dalam tahap esterifikasi dapat ditingkatkan dengan cara melapisi permukaan katalis ini dengan sulfat atau kombinasi dengan alumina Al₂O₃ . Sayangnya kombinasi dengan sulfat berlebih menyebabkan keasaman tinggi dan dapat menyebabkan deaktivasi katalis selama tahap transesterifikasi serta terjadi *leaching*.

b) Titanium Dioksida (TiO₂)

Penelitian terbaru oleh Chen et al. (2007) terhadap perbandingan aktivitas atau kinerja katalis SO₄²⁻/TiO₂ dan katalis SO₄²⁻/ZrO₂ pada proses transesterifikasi minyak biji kapas dengan kandungan FFA tinggi. Dari penelitian ini ditemukan bahwa aktifitas katalis SO₄²⁻/TiO₂ sebanding dengan luas permukaan spesifik katalis. Dengan luas permukaan spesifik 99.5 m²/g dapat diperoleh hasil yang lebih tinggi 90% dibandingkan perolehan hasil menggunakan katalis SO₄²⁻/ZrO₂ dengan permukaan spesifik seluas 97,5 m² / g, yang hanya dapat mencapai hasil 85%. Akan tetapi katalis ini membutuhkan temperatur reaksi yang tinggi (230 ° C) dimana pada temperature reaksi yang lebih rendah (120 ° C) dan waktu reaksi (1 jam) hasil yang diperoleh yaitu FAME hanya 40%.

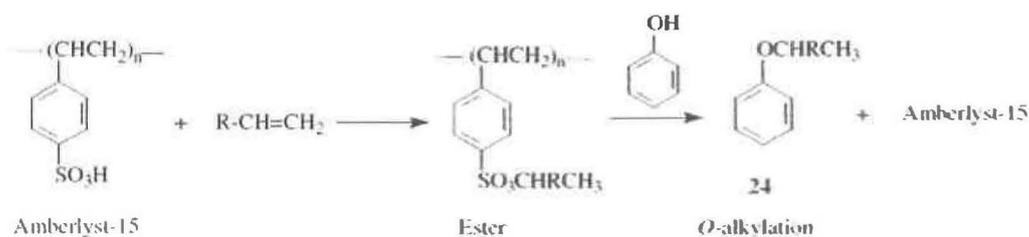
c) Zeolite

Zeolite adalah padatan kristal microporous yang mengandung silikon (Si), aluminium (Al) dan oksigen. Salah satu aplikasi umum zeolit (katalis padat anorganik) adalah untuk produksi senyawa organik seperti ester (Balaji dan Chanda, 1998). Hal ini karena karakteristik zeolite yang dapat disesuaikan dengan tujuan penggunaannya. Misalnya zeolite dapat disintesis dengan struktur kristal dan ukuran pori yang berbeda (Loterio et al., 2005). Tingkat keasaman yang rendah pada permukaan katalis dapat menyebabkan laju reaksi menjadi sangat lambat namun tingkat keasaman yang sangat tinggi dapat menyebabkan deaktivasi katalis karena adanya produk samping yang tidak diinginkan. Laju reaksi transesterifikasi menggunakan katalis ini relatif lambat. Hal ini karena keterbatasan pada difusi reaktan yang berukuran besar ke dalam mikropori Zeolite yaitu trigliserida dengan ukuran molekul rata-rata 2 nm harus berdifusi ke dalam mikropori zeolite yang berukuran 1-2 nm. Hal ini menyebabkan reaksi transesterifikasi hanya terjadi pada permukaan eksternal zeolit. Untuk mengatasi hal ini ukuran pori dan struktur pori zeolit harus disesuaikan dengan memvariasikan rasio Si/ Al. Umumnya, lebih tinggi rasio Si/Al menghasilkan zeolite dengan ukuran yang lebih besar (Okuhara, 2002). Namun masalah tingkat keasaman yang rendah pada katalis ini tetap belum terpecahkan. Berdasarkan penelitian Brito et al. (2007) hasil biodiesel tertinggi dicapai hanya 26.6% meskipun reaksi dilakukan pada suhu reaksi tinggi 460 C

dengan rasio molar metanol dan minyak sebesar 6:1 dengan waktu reaksi selama 22 menit.

d) Amberlyst 15

Amberlyst 15 merupakan resin penukar ion berbasis *polystyrene* dengan gugus asam sulfonic. Amberlyst ini telah banyak digunakan pada berbagai reaksi yang membutuhkan katalis asam, seperti reaksi alkilasi dan asilasi (Pal *et al*, 2012).



Gambar 2.4 Reaksi Alkilasi menggunakan Katalis Amberlyst 15

Katalis ini aman digunakan, mudah dipisahkan, serta dapat diregenerasi dan digunakan kembali. Namun sebuah studi menunjukkan amberlyst dapat teracuni dengan kehadiran air dalam media reaksi yang menyebabkan penurunan aktifitas katalis. Selain itu, stabilitas termal amberlyst tidak begitu baik sehingga tidak cocok untuk reaksi yang membutuhkan temperatur tinggi (Sharma *et al*, 2010)

Amberlyst memiliki surface area sebesar $53 \text{ m}^2/\text{g}$ dan densitas asam sebesar $4,7 \text{ mmol/g}$.

2.2 Katalis Asam Heterogen Berbahan Dasar Sakarida

Katalis heterogen dapat dibuat menggunakan bahan baku yang berbahan dasar sakarida. Sakarida adalah golongan senyawa organik yang tersusun dari atom karbon, hidrogen, dan oksigen. Bentuk molekul sakarida sederhana tersusun dari satu molekul gula sederhana. Sakarida dapat dibagi menjadi tiga yaitu monosakarida (contoh: glukosa), disakarida (contoh: sukrosa), dan polisakarida (contoh: pati). Karakteristik katalis karbon yang dihasilkan dari sakarida merupakan *mesoporous carbon* dengan luas permukaan spesifik yang rendah ($<8 \text{ m}^2/\text{gram}$) yang menunjukkan kinerja katalis kurang efektif untuk reaksi molekul hidrofobik seperti asam lemak. Oleh karena itu dibutuhkan katalis asam dengan luas permukaan yang besar untuk memberikan akses yang baik pada *active site*.

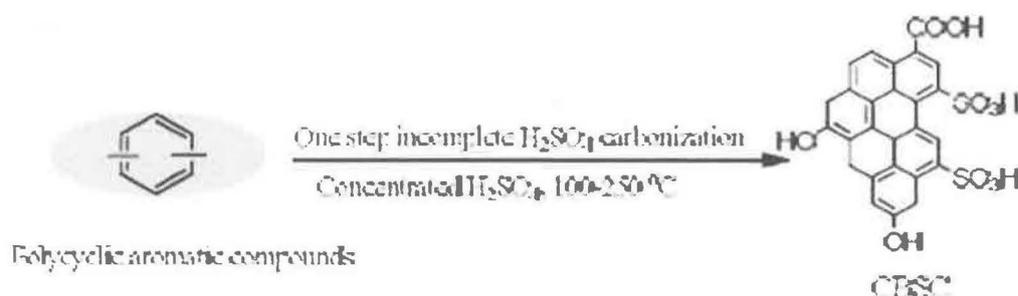
Katalis asam berbahan dasar karbon ini mudah dipisahkan sehingga mudah diambil dan digunakan kembali (Kang, Ye, & Chang, 2013). Katalis asam heterogen berbahan dasar karbon dapat dibuat menggunakan bahan baku sakarida yang memiliki gugus dasar seperti glukosa, sukrosa, pati, dan selulosa melalui proses karbonisasi tidak sempurna. Tahap karbonisasi tidak sempurna dapat dilakukan dengan pirolisis dan karbonisasi hidrothermal. Karbonisasi tidak sempurna dari sakarida dapat menghasilkan material karbon yang kuat yang terdiri dari karbon polisiklik kecil dalam struktur tiga dimensi sp^3 (Lu & Love, 2005).

2.3 Pembuatan Katalis Asam Heterogen

Seperti yang telah dibahas sebelumnya, katalis asam heterogen memiliki banyak kelebihan dibandingkan dengan katalis asam heterogen. Namun masih terdapat keterbatasan dalam mensintesa katalis asam heterogen, seperti surface area yang rendah, denistas asam yang tidak begitu besar, terjadinya leaching pada pusat aktif, dan lain sebagainya. Oleh karena itu, diperlukan metode yang dapat menghasilkan katalis heterogen dengan kriteria yang sesuai. Pada subbab-subbab berikutnya akan dibahas beberapa metode untuk mensintesa katalis asam heterogen.

2.3.1 Pembuatan Katalis Asam Heterogen dengan Metode Sulfonasi Biomassa

Metode ini menggabungkan karbonisasi dan sulfonasi dalam satu langkah. Penggunaan hidrokarbon polisiklik aromatik yang rendah (naptalen) sebagai bahan dasar metode ini menunjukkan aktivitas katalitik yang baik pada reaksi esterifikasi dan hidrolisis, namun katalis ini menunjukkan terjadinya leaching gugus $-SO_3H$ pada temperatur reaksi yang tinggi.



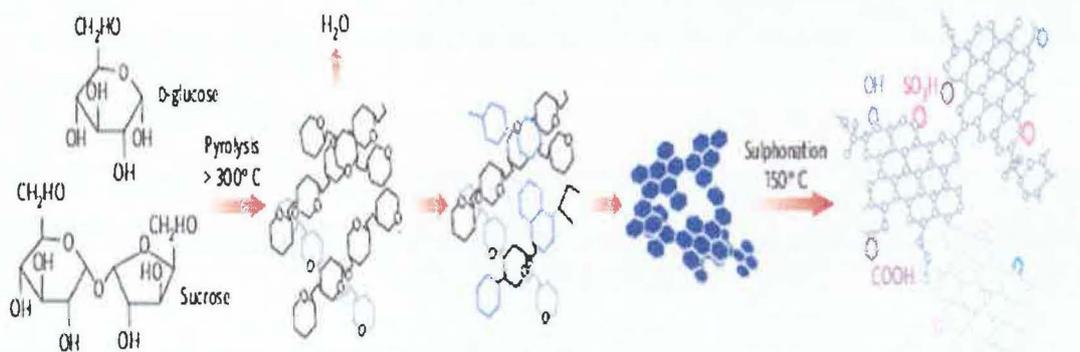
Gambar 2.5 Metode Sulfonasi Biomassa

Pada metode ini tidak ada Pretreatment (pyrolysis, hydrothermal carbonization, dll) pada pembuatan katalis, sehingga menyederhanakan proses pembuatan dan mempermudah

biaya pembuatan. Namun kualitas stabilitas gugus $-SO_3H$ menjadi masalah utama dalam metode sintesa ini.

2.3.2 Pembuatan Katalis Asam Heterogen dengan Metode Pirolisis dan Sulfonasi

Katalis berbasis Karbon diklasifikasikan sebagai *sugar catalyst* di mana gula, pati atau selulosa belum terkarbonisasi secara sempurna pada suhu dibawah $500^\circ C$ (Hara, 2009). Selanjutnya katalis yang belum terkarbonisasi ini direndam dalam asam sulfat H_2SO_4 dan dipanaskan selama 15 jam di bawah aliran N_2 (Lou et al., 2008, Takagaki et al., 2006, Nakajima et al., 2007). Katalis jenis ini merupakan katalis pertama berbasis karbon tersulfonasi yang terdiri dari gugus sulfonat (SO_3H) dan gugus karboksil ($COOH$) (Hara, 2009). Kelebihan katalis ini adalah tidak ditemukannya *leaching* gugus SO_3H dalam esterifikasi minyak dengan FFA yang tinggi. Mekanisme pembentukan katalis karbon berbahan dasar sakarida melalui proses pirolisis dan sulfonasi yang disajikan dalam gambar 2.6. Tahap pertama adalah tahap pirolisis dimana bahan dikarbonisasi secara tidak sempurna pada suhu rendah untuk membentuk lembaran polisiklik aromatik karbon. Pada tahap pirolisis ini, bahan akan terdisosiasi dan mengalami dehidrasi membentuk lembaran polisiklik aromatik karbon. Lembaran polisiklik aromatik karbon ini menjadi kerangka karbon bagi katalis asam heterogen yang terbentuk. Pada tahap ke dua gugus sulphonite ($-SO_3H$) kemudian di masukan kedalam karbon menggunakan asam sulfat atau tahap sulfonasi sehingga terbentuk katalis asam heterogen berbasis karbon dari bahan sakarida dengan gugus $-SO_3H$.



Gambar 2.6 Mekanisme Pembentukan Katalis Karbon Berbahan Dasar Sakarida Melalui Proses Pirolisis & Sulfonasi (Edward T. Lu & Stanley G. Love., 2005)

Lou *et al.* (2008) juga menentukan waktu pirolisis, temperatur pirolisis, waktu sulfonasi, dan temperatur sulfonasi optimum. Lou *et al.* menyimpulkan bahwa temperatur pirolisis terbaik adalah 400 °C selama 15 jam dan temperatur sulfonasi terbaik adalah 150 °C selama 15 jam. Temperatur karbonisasi lebih rendah dari 400°C mengakibatkan densitas gugus OH yang besar dan jumlah air yang teradsorpsi pada permukaan akan semakin besar sehingga hasil karbonisasi membentuk agregat lunak dan polisiklik aromatik karbon dan dapat menyebabkan terjadinya *leaching*. Pada temperatur karbonisasi lebih tinggi dari 400°C dapat menghasilkan struktur karbon yang rigid yang dapat menghambat pembentukan gugus SO₃H selama proses sulfonasi berlangsung yang menyebabkan *acid site density* katalis rendah.

Hasil analisa BET dari katalis metode ini seringkali menunjukkan surface area yang kecil (<30 m²/g) dan sulfonasi tidak menunjukkan peningkatan surface area. Untuk mengatasi masalah tersebut katalis dapat diaktivasi agar material memiliki rongga (hasilnya max 1560 m²/g). Selain itu metode ini memerlukan energi yang sangat besar yang dikarenakan waktu reaksi yang cukup lama (15 jam untuk pirolisis dan 15 jam untuk sulfonasi).

2.3.3 Pembuatan Katalis Asam Heterogen dengan Metode Aktivasi, Pirolisis dan Sulfonasi

Metode ini menggunakan aktivator (misalnya ZnCl₂) sebelum proses pirolisis dilakukan. Penambahan aktivator bertujuan untuk mengaktifkan material secara kimia agar surface area karbon bertambah. Namun metode ini memakan waktu yang cukup lama yang mengakibatkan besarnya energi yang dibutuhkan untuk mensintesa katalis.

2.3.4 Pembuatan Katalis Asam Heterogen Berbahan Dasar Sakarida dengan Metode Hidrotermal-Sulfonasi

Chinmay A. Deshmane *et al* (2013) mensintesis katalis karbon tersulfonasi dari glukosa menggunakan proses hidrotermal yang dilanjutkan dengan proses sulfonasi menggunakan asam sulfat. Proses karbonisasi hidrotermal dilakukan pada temperatur 200°C selama 24 jam. Luas permukaan yang dihasilkan dari proses karbonisasi hidrotermal relatif kecil yakni kurang dari 10 m²/g. Kemudian material hasil karbonisasi hidrotermal disulfonasi pada temperatur 150°C selama 15 jam.

Sama halnya dengan proses pirolisis-sufonasi, katalis yang dihasilkan menggunakan proses hidrotermal-sulfonasi ini mampu menghasilkan katalis yang stabil dengan tingkat kepadatan $-\text{SO}_3\text{H}$ yang besar, namun proses sulfonasi menggunakan asam kuat seperti asam sulfat membutuhkan temperatur yang tinggi dan waktu yang lama sehingga kondisi tersebut menjadi kurang ramah lingkungan dan penggunaan asam sulfat dalam jumlah yang besar dapat menghasilkan limbah kimia yang membahayakan lingkungan.

2.3.5 Pembuatan Katalis Asam Heterogen dengan Metode Hidrotermal Satu Tahap

Xuezheng Liang *et al* (2011) mensintesis katalis karbon tersulfonasi menggunakan *2-hydroxyethylsulfonic acid* dan pati pada temperatur 180°C selama 4 jam. Dalam proses satu tahap ini, *2-hydroxyethylsulfonic acid* bertindak sebagai molekul *bifunctional* untuk mengkatalisis proses karbonisasi pati dan membentuk kelompok $-\text{SO}_3\text{H}$. Secara umum, karbonisasi menggunakan asam sulfat terjadi dengan cepat ketika dicampurkan dengan suatu bahan sakarida dan mengakibatkan terbentuknya material karbon dengan permukaan yang hidrofilik sehingga akan menyebabkan sulitnya proses sulfonasi untuk membentuk permukaan katalis dengan sisi aktif yang besar dikarenakan gugus $-\text{SO}_3\text{H}$ sulit menempel pada katalis. Berbeda halnya jika digunakan *2-hydroxyethylsulfonic acid* dimana asam ini tidak memiliki kemampuan dehidrasi yang cepat seperti pada asam sulfat sehingga proses karbonisasi yang dikatalisis dengan asam ini berjalan lebih lambat dan gugus hidroksil yang terlibat dalam proses ini mampu mengikat gugus $-\text{SO}_3\text{H}$ ke permukaan katalis. Perlu diketahui bahwa *2-hydroxyethyl sulfonic acid* (Gambar 2.7) merupakan asam yang tidak stabil sehingga asam ini diperoleh dalam bentuk garam natrium atau garam sodium.



Gambar 2.7 Struktur *2-hydroxyethyl sulfonic acid*

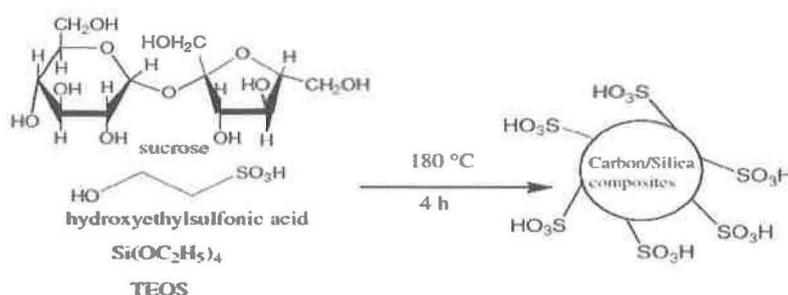
(<http://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigmaaldrich/structure9/043/mfcd00007534.eps.png>)

Katalis karbon tersulfonasi yang dihasilkan dari percobaan Xuezheng Liang *et al* (2011) ini memiliki *acid site density* sebesar 2.6 mmol/g dimana angka ini lebih besar dari katalis

asam padat seperti Nafion dan Amberlyst-15 (0.8 mmol/g) dan katalis karbon tersulfonasi menggunakan teknik pirolisis-sulfonasi (< 2 mmol/g).

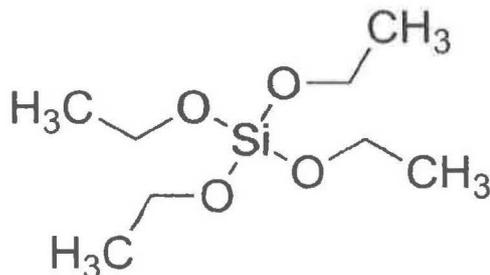
2.3.6 Pembuatan Katalis Asam Heterogen dengan Metode Hidrotermal Satu Tahap dan Aktivasi

Yueqing Lu *et al* (2011) mensintesis katalis karbon tersulfonasi menggunakan sukrosa, *hydroxyethylsulfonic acid*, dan *tetraethyl orthosilicate* (TEOS) dengan proses karbonisasi hidrotermal satu tahap pada temperatur 180°C selama 4 jam (Gambar 2.8)



Gambar 2.8 Proses hidrotermal satu tahap menggunakan *hydroxyethyl sulfonic acid* dan TEOS (Yueqing Lu *et al.*, 2011)

Katalis yang dihasilkan memiliki *acid site density* sebesar 2 mmol/g dimana angka ini lebih tinggi dari katalis asam padat komersial seperti Nafion dan *Amberlyst-15* (0.8 mmol/g). Selain itu katalis ini juga menghasilkan nilai BET sebesar 532 m²/g. Dalam proses ini TEOS (Gambar 2.9) berperan untuk memperluas permukaan katalis dimana luas permukaan katalis yang dihasilkan tanpa TEOS sebesar 126 m²/g. Adanya rangka silika organik dalam struktur katalis mampu meningkatkan kestabilan katalis.



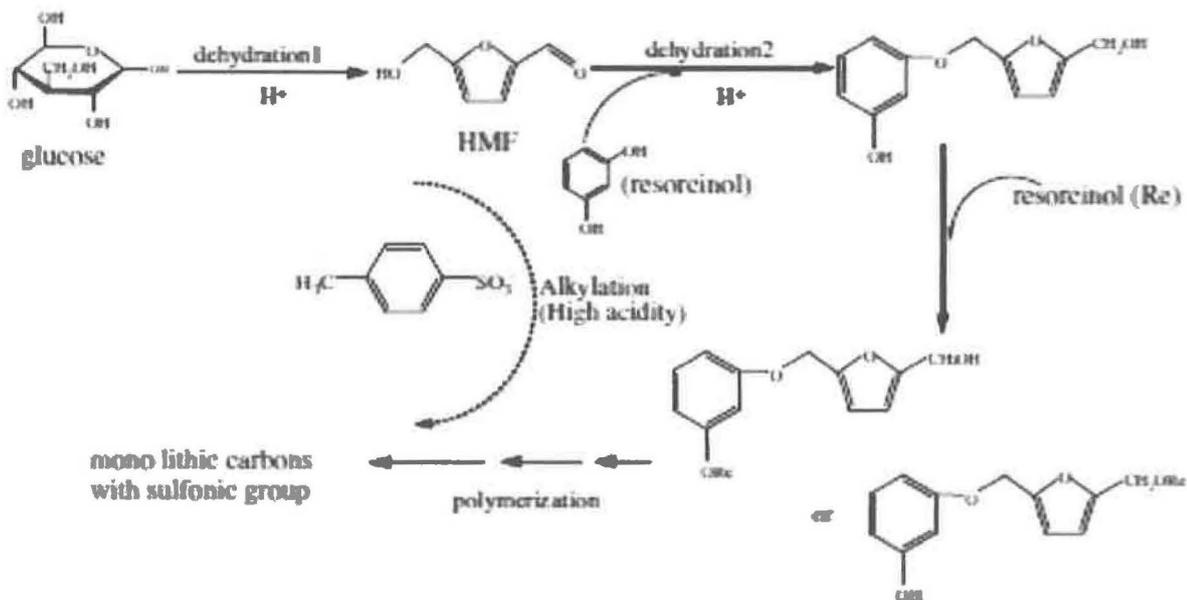
Gambar 2.9 Struktur TEOS

(http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/4/43/Tetraethyl_orthosilicate_200.svg/2000px-Tetraethyl_orthosilicate_200.svg.png)

Perbandingan molar TEOS terhadap *hydroxyethylsulfonic acid* praktis mengubah tingkat keasaman dan luas permukaan BET katalis yang dihasilkan. Semakin banyak TEOS yang digunakan menghasilkan luas permukaan yang semakin besar, namun di sisi lain akan mereduksi tingkat keasaman katalis karena tingginya kadar silikon dioksida (SiO_2). Sementara itu penggunaan *hydroxyethylsulfonic acid* yang semakin banyak mampu menghasilkan katalis dengan tingkat keasaman yang besar namun luas permukaan spesifiknya menjadi kecil sehingga terjadi reaksi hidrolisis TEOS secara cepat tanpa berinteraksi dengan sukrosa.

Zhang et al (2011) mensintesis katalis karbon tersulfonasi dengan menggunakan 2 gr glukosa, 2 gr resorsinol, dan 10 gr air terionisasi yang dicampur dalam wadah dan diaduk selama 0,5 jam pada 80°C untuk membuat larutan yang homogeny . Kemudian 2 gr TsOH ditambahkan dan diaduk selama 0,5 jam. Setelah itu, dilanjutkan dengan proses karbonisasi hidrotermal satu tahap pada temperatur 180°C selama 24 jam. Produk yang dihasilkan disaring dan dicuci dengan panas air ($> 80^\circ\text{C}$) sampai tidak ada ion sulfat terdeteksi di filtrasi air. Setelah itu dilanjutkan dengan pengeringan pada 90°C selama semalam.

Katalis yang dihasilkan memiliki *acid site density* sebesar $3,17\text{ mmol/g}$ dan menghasilkan nilai BET sebesar $55\text{ m}^2/\text{g}$. Gambar 2.10 menunjukkan mekanisme reaksi yang terjadi.



Gambar 2.10 Mekanisme Reaksi yang Terjadi

Pada table 2.3 dibawah ini di tampilkan kekurangan dan kelebihan dari metode untuk mensintesa katalis asam.

Tabel 2.3 Kekurangan dan Kelebihan dari Metode untuk Mensintesa Katalis Asam

No	Metode	Kekurangan	Kelebihan
1	Sulfonasi Biomassa	<ul style="list-style-type: none"> • Terjadinya leaching gugus -SO₃H saat reaksi berlangsung. • Menggunakan H₂SO₄ yang tidak ramah lingkungan. 	<ul style="list-style-type: none"> • Proses sederhana, sehingga tidak memakan banyak waktu dan energi
2	Pirolisis dan Sulfonasi	<ul style="list-style-type: none"> • Surface area dan densitas asam masih terbilang rendah • Proses memakan waktu sangat lama sehingga membutuhkan energi yang besar • Menggunakan H₂SO₄ yang tidak ramah lingkungan 	<ul style="list-style-type: none"> • Pirolisis membuat struktur karbon lebih stabil
3	Aktivasi, Pirolisis dan Sulfonasi	<ul style="list-style-type: none"> • Bertambahnya waktu dan energi yang diperlukan untuk mensintesa katalis 	<ul style="list-style-type: none"> • Memperbesar surface area katalis

No	Metode	Kekurangan	Kelebihan
4	Hidrotermal Sulfonasi	<ul style="list-style-type: none"> • Surface area masih tergolong rendah 	<ul style="list-style-type: none"> • Menggunakan temperature yang lebih rendah dibandingkan dengan pirolisis
5	Hidrotermal Satu Tahap	<ul style="list-style-type: none"> • surface area masih terbilang rendah 	<ul style="list-style-type: none"> • Waktu yang dibutuhkan lebih singkat • Acid density yang didapat lebih baik dibandingkan katalis asam komersial
6	Hidrotermal Satu Tahap dan Aktivasi		<ul style="list-style-type: none"> • Waktu yang dibutuhkan lebih singkat • Acid density yang didapat lebih baik dibandingkan katalis asam komersial • Memiliki surface area yang besar

Pada penelitian yang akan dilakukan, metode hidrotermal satu tahap dan aktivasi ini dipilih untuk mensintesa katalis asam. Bahan baku yang digunakan, yaitu pati jagung. Pati jagung dipilih karena pada percobaan Santoso et.al (2014) kinerja katalis dari beberapa jenis pati yang diuji dengan kandungan amilopektin yang berbeda, yaitu pati jagung, pati talas, pati singkong dan pati ganyong, melalui proses pirolisis & sulfonasi didapatkan hasil percobaan yang menunjukkan, katalis dari bahan baku pati jagung dengan kandungan amilopektin paling tinggi memberikan kinerja katalis yang lebih baik. Hasil percobaan Santoso et.al (2014), dalam reaksi esterifikasi asam oleat menjadi biodiesel menggunakan katalis berbahan dasar pati disajikan pada table 2.4

Tabel 2.4 Hasil Percobaan Santoso et.al (2014) Dalam Reaksi Esterifikasi Asam Oleat Menjadi Biodiesel Menggunakan Katalis Berbahan Dasar Pati

Pati	% Amilosa	% Amilopektin	Konversi FFA	Yield
Jagung	12.65	72.36	0.97	95.27
Talas	7.899	68.23	3.32	83.87
Singkong	20.31	65.86	4.01	80.53
Ganyong	24.5	50.24	4.81	76.63

Berdasarkan percobaan Chen dan Fang (2010) serta percobaan Santoso et.al (2014) yang menjelaskan bahwa kinerja katalis berbahan pati dipengaruhi kandungan amilopektin. Hal tersebut dikarenakan pati yang dipanaskan pada suhu glatinasi yaitu pada suhu 70°C dapat memutuskan ikatan hydrogen antara amilosa dan amilopektin sehingga air dapat masuk kedalam granular pati. Air yang masuk kedalam granular pati dapat mengakibatkan granular pati terus mengembang dan kemudian pecah, sehingga amilosa dan amilopektin berdifusi keluar. Amilopektin kemudian terhidrolisis menjadi glukosa. Maka dalam penelitian ini akan digunakan katalis berbahan dasar pati jagung.

2.4 Metode Analisa Katalis

Karakteristik dari katalis yang telah dibuat dianalisis melalui beberapa metode antara lain:

1. SEM

Scanning electron microscope (SEM) menggunakan sinar elektron terfokus berenergi tinggi untuk menghasilkan berbagai sinyal pada permukaan spesimen padat. Sinyal yang berasal dari interaksi elektron-sampel mengungkapkan informasi tentang sampel diantaranya morfologi eksternal (tekstur), struktur kristal, dan orientasi bahan penyusun sampel.

2. XRD

(XRD) adalah teknik nondestruktif untuk karakterisasi suatu bahan kristalin. Metode ini memberikan informasi tentang struktur, fase, tekstur, dan parameter struktural lainnya, seperti ukuran rata-rata butiran, kristalinitas, tegangan, dan kerusakan pada kristal.

sampel bubuk ditempatkan pada suatu wadah, kemudian sampel diterangi dengan x-ray pada panjang gelombang tetap dan intensitas radiasi yang dipantulkan direkam menggunakan goniometer. Data yang diperoleh kemudian dianalisis untuk sudut refleksi untuk menghitung jarak antar atom.

3. XPS

(XPS) adalah teknik analisis permukaan yang digunakan untuk menganalisa komposisi unsur dan bilangan oksidasi dari suatu sampel menggunakan umpan balik dari efek fotoelektron yang diinduksi. Pada XPS digunakan sinar-X untuk mengeluarkan elektron dari orbital dalam. Energi kinetik, E_k , dari foto elektron ini ditentukan oleh energi dari radiasi X-ray, h , dan energi ikatan elektron, E_b . XPS tidak sensitif terhadap hidrogen atau helium, tetapi dapat mendeteksi unsur-unsur lain.

4. TPD

TPD adalah suatu metode untuk menganalisa molekul yang terdesorpsi dari suatu permukaan sampel ketika temperatur sampel dinaikan. TPD berguna untuk memberikan informasi tentang energi ikatan atom dan molekul yang teradsorpsi pada permukaan padatan. Desorpsi terjadi jika molekul memiliki energi yang cukup untuk mengatasi hambatan aktivasi untuk terjadinya proses desorpsi. Untuk menentukan keasaman pada permukaan katalis, dapat digunakan metode TPD.

5. FT-IR

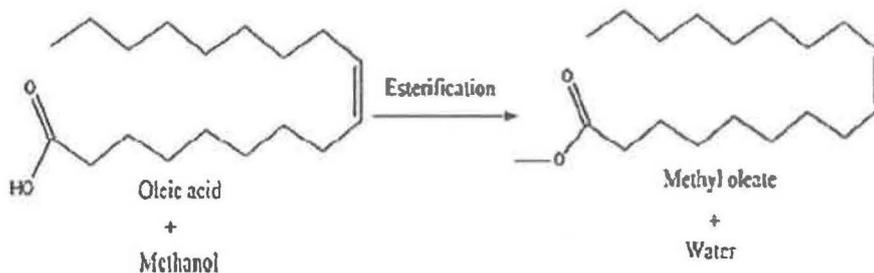
Fourier Transform Infrared-Spektroskopi (FTIR) adalah teknik analisis yang digunakan untuk mengidentifikasi organik (dan dalam beberapa kasus anorganik) bahan. Teknik ini mengukur absorpsi radiasi inframerah oleh material terhadap panjang gelombang. panjang gelombang

serapan inframerah yang dihasilkan digunakan untuk mengidentifikasi komponen molekul dan struktur dari sampel.

2.5 Reaksi Esterifikasi

Ester terbentuk ketika asam karboksilat dipanaskan dengan alkohol dengan kehadiran katalis asam. Reaksi esterifikasi terjadi sangat lambat dan reversibel. Semakin besar ester yang dibuat, maka semakin lama waktu reaksi yang dibutuhkan. Dengan demikian dibutuhkan katalis asam heterogen yang memiliki stabilitas termal yang baik, aktivitas katalitik yang baik, serta porositas yang besar.

Pada percobaan akan dilakukan reaksi esterifikasi dari asam oleat dengan metanol. Berikut ini gambar 2.11 persamaan dari reaksi asam oleat dengan metanol.



Gambar 2.11 Reaksi Esterifikasi Asam Oleat Dengan Metanol

Tabel 2.5 Sifat-sifat Fisik Asam Oleat, Metanol, dan Metil Oleat

Sifat fisik	Asam oleat	Metanol	Metil Oleat
Berat molar	282.47 g/mol	32.04 g/mol	296.49 g/mol
Viskositas	24.64 mPa.s pada 25 °C	0.545 mPa.s pada 25 °C	4.88 cP pada 30 °C
Densitas	0.895 g/mL	0.792 g/mL	0.874 g/mL

2.6 Metode Analisis Standar

Metil oleat yang telah dibuat perlu dianalisis untuk di lihat kualitasnya dan disesuaikan dengan kualitas biodiesel yang telah diakui yaitu Standar Nasional Indonesia (SNI) untuk Biodiesel yang dikeluarkan oleh BSN dengan nomor SNI 7182:2012. Analisis yang dilakukan diantaranya yaitu:

1. Densitas

Densitas adalah pengukuran berat per unit volum pada suhu 40°C . Densitas biodiesel diukur menggunakan metode ASTM D1298 atau ASTM D 4052.

2. Viskositas Kinematik

Viskositas kinematik diukur dengan menggunakan viscometer pada suhu 40°C. Nilai viskositas kinematik biodiesel ditentukan menggunakan metode ASTM D445.

3. Angka setan

Angka setan diukur menggunakan metode ASTM D 613 atau ASTM D 6890.

4. *Flash Point* (Titik nyala)

Titik nyala adalah suhu terendah dimana bahan bakar dapat menguap untuk membentuk suatu nyala pada udara. Analisis titik nyala dilakukan dengan metode ASTM D93. Metode ini dilengkapi dengan kontrol pemanasan biodiesel dalam suatu wadah tertutup yang dapat mengenali sumber nyala dan melihat saat biodiesel yang dipanaskan menyala. Suhu yang tercatat saat biodiesel menyala menunjukkan titik nyala biodiesel yang dianalisis.

5. *Cloud point* (Titik kabut)

Titik kabut adalah temperatur saat pertama kali terbentuk kristal pada bahan bakar saat didinginkan yang merupakan temperatur terendah pada penggunaan biodiesel saat kinerja mesin dalam cuaca yang dingin. Terdapat beberapa analisis yang umum digunakan untuk menentukan temperatur terendah penggunaan biodiesel. Salah satu contohnya adalah titik kabut yang dapat ditentukan menggunakan metode ASTM D 2500.

6. Korosi Lempeng Tembaga

Korosi tembaga mengukur korosi yang terbentuk oleh bahan bakar saat digunakan dengan tembaga, kuningan, dan perunggu. Analisis korosi lempeng tembaga dilakukan dengan metode ASTM D 130. Kepingan tembaga dicelupkan ke dalam biodiesel dan dipanaskan dalam wadah yang berisi air dengan suhu 50°C selama 3 jam. Setelah 3 jam, kepingan tembaga diambil dan dibandingkan dengan kepingan standar ASTM.

7. Residu karbon

Analisis residu karbon menunjukkan luas endapan yang dihasilkan dari pembakaran bahan bakar. Residu karbon yang terbentuk dari dekomposisi dan pirolisis komponen

bahan bakar dapat menyumbat injektor. Analisis residu karbon menggunakan metode ASTM D 4530 atau ASTM D 189. Residu karbon maksimum yang diizinkan untuk biodiesel adalah 0,05 % massa dalam per contoh asli atau 0.3 % dalam 10 % ampas distilat.

8. Kandungan air dan sedimen

Analisis kandungan air dan sedimen menggunakan metode ASTM 2709. Sebanyak 100 ml biodiesel disentrifugasi pada 1870 rpm selama 11 menit, jika kandungan air dan sedimen berada di bawah 0,05% volum, hasil yang dilaporkan adalah <0,05% volum.

9. Temperatur distilasi 90%

Temperatur distilasi adalah temperatur dimana biodiesel murni menguap sebanyak 90% pada penurunan tekanan. Biodiesel akan menghasilkan titik didih bila dibandingkan dengan kurva distilasi. Ikatan asam lemak dalam minyak yang digunakan dalam produksi biodiesel umumnya terdiri dari rantai hidrokarbon dengan jumlah karbon antara 16-18 yang memiliki titik didih yang mirip. Titik didih biodiesel berkisar antara 330-357⁰C. Penentuan temperatur distilasi dapat dilakukan menggunakan metode ASTM D 1160 .

10. Abu tersulfatkan

ASTM D 874 digunakan untuk menentukan abu sulfat yang mungkin terbentuk dari padatan kasar dan katalis yang tidak berhasil dipisahkan. Biodiesel dibakar dan diberi perlakuan dengan asam sulfat untuk menentukan persen abu sulfat yang terbentuk pada biodiesel (Demirbas, 2009).

11. Belerang

Belerang yang terkandung dalam biodiesel di uji dengan metode ASTM D 5453 atau ASTM D 1266 atau ASTM D 4294 atau ASTM D 2622.

12. Fosfor

Fosfor yang terkandung dalam biodiesel di uji dengan metode AOCS Ca 12-55.

13. Angka Asam

Penentuan bilangan asam merupakan analisis penting yang dapat menunjukkan kualitas biodiesel. Analisis angka asam dilakukan dengan metode AOCS Cd 3d-63 atau ASTM D 664.

14. Gliserin bebas dan total

Metode yang digunakan untuk menghitung gliserin bebas dan gliserin total adalah metode ASTM D6584. Nilai gliserin bebas dan gliserin total menunjukkan berapa banyak trigliserida yang tidak terkonversi menjadi metil ester. Gliserin total dihitung dari jumlah gliserin bebas, monogliserida, digliserida, dan trigliserida.

15. Kadar metil ester

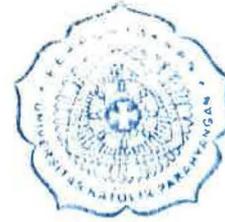
Metode yang digunakan untuk menghitung kadar ester metil adalah menggunakan prosedur alternatif yang sederhana (sebut saja FBI-A03-03) dapat memanfaatkan gabungan hasil-hasil analisis angka penyabunan, angka asam (FBI-A01-03) serta kadar gliserol total dan gliserol bebas (FBI-A02-03).

16. Angka iodium

Batasan angka iodium diperlukan sebagai tolok ukur empirik untuk membatasi kadar ester metil asam-asam lemak berikatan rangkap ≥ 3 (mudah berpolimerisasi dan menyebabkan deposit dalam mesin diesel). Analisa angka iodium menggunakan metode AOCS Cd 1-25.

17. Kestabilan oksidasi

Kesetabilan oksidasi pada periode induksi metode rancimat dengan menggunakan metode uji EN 15751 atau pada periode induksi metode petrooksi dengan menggunakan metode uji ASTM D 7545.

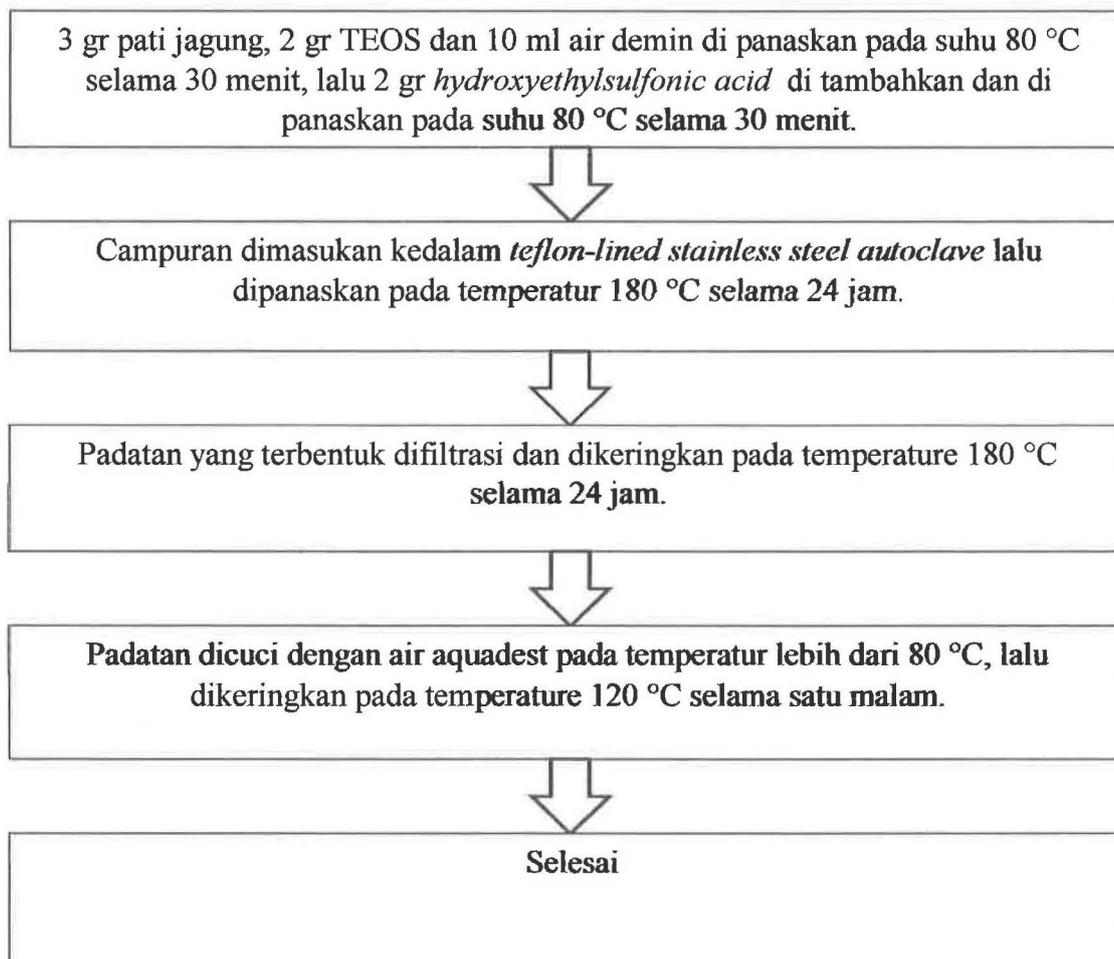


BAB III

BAHAN DAN METODELOGI PENELITIAN

3.1 Pembuatan Katalis

Pada percobaan ini digunakan pati sebagai bahan dasar katalis. Variasi pada penelitian ini yaitu jumlah *hydroxyethylsulfonic acid*, jumlah TEOS dan waktu *hydrothermal carbonization* (HTC). Pembuatan katalis ini menggunakan metode hidrotermal 1 tahap dengan temperatur pemanasan 180 °C selama waktu yang di tentukan, pengeringan pada temperatur 180 °C selama 24 jam, pencucian menggunakan air dengan temperature lebih dari 80°C,dan di lanjutkan pengeringan pada temperatur 120 °C selama satu malam (Wu Linxi, *et al*, 2012). Cara kerja tahap ini dapat dilihat pada gambar 3.1.



Gambar 3.1 Prosedur Pembuatan Katalis



Alat dan bahan yang digunakan dalam pembuatan katalis disajikan pada tabel 3.1 dan 3.2 berikut.

Tabel 3.1 Alat-alat Yang digunakan Pada Pembuatan Katalis

Alat	
Hot plate	<i>Teflon-lined stainless steel autoclave</i>
Magnetic stirrer	Termometer raksa
Oven	Labu hisap
Pompa vakum	Gelas ukur
Gelas kimia	Filler
Pipet volum	Batang pengaduk
Pipet tetes	Spatula
Pipet ukur	Masker dengan penyaring
Cawan penguapan	Ruang asam
Corong	Koil pemanas
Sarung tangan tahan asam	Google
Timbangan	

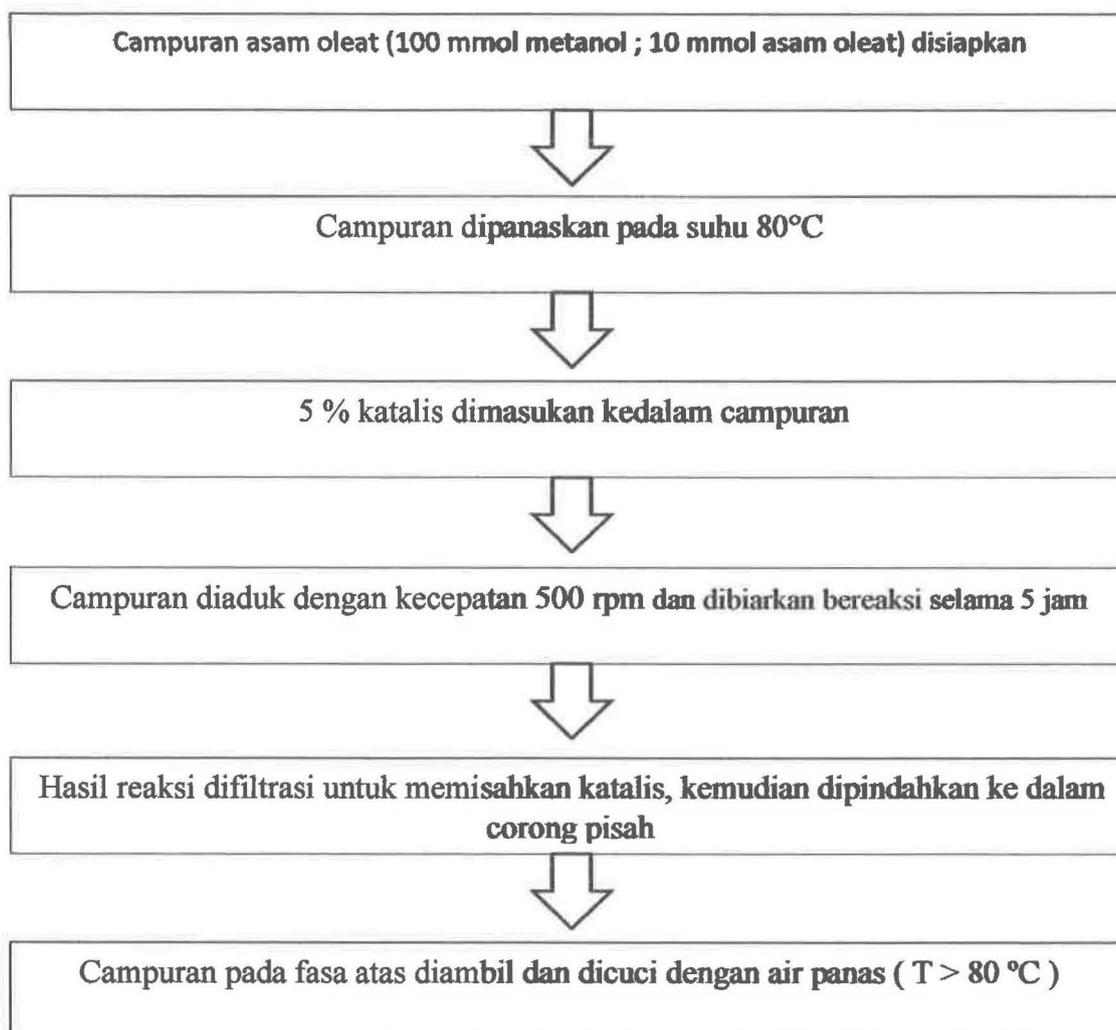
Tabel 3.2 Bahan – Bahan yang Digunakan dalam Tahap Pembuatan Katalis

Bahan	
<i>Cling wrap</i>	<i>hydroxyethylsulfonic acid</i>
Kertas saring	Larutan tetra etil orto silikat
Pati jagung	Air demin

3.2 Uji Kinerja Katalis

3.2.1 Reaksi Esterifikasi Asam Oleat

Untuk mengevaluasi aktifitas katalis, esterifikasi asam oleat dengan metanol digunakan sebagai model reaksi. Cara kerja tahap ini dapat dilihat pada gambar 3.5.



Gambar 3.2 Prosedur Reaksi Esterifikasi Asam Oleat

Tabel 3.3 Alat-alat Yang digunakan Pada Reaksi Esterifikasi Asam Oleat

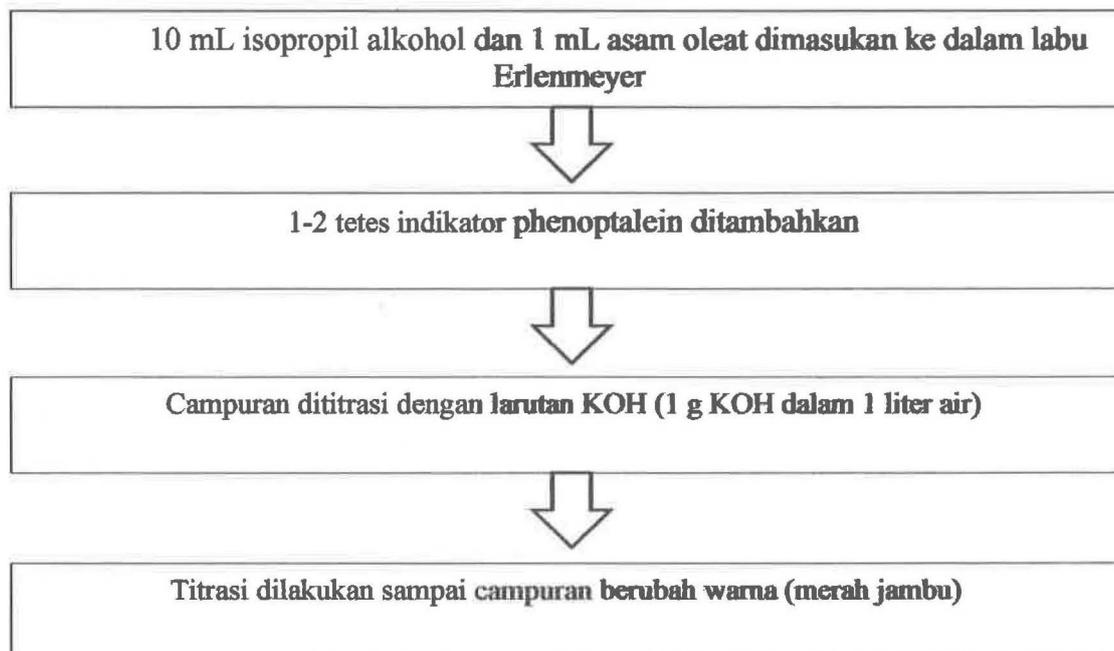
Alat	
Labu Erlenmeyer	Hot plate
Corong pisah	Magnetic stitter
Timbangan	Koil pemanas
Pompa vakum	Labu hisap
Gelas kimia	

Tabel 3.4 Bahan-bahan Yang digunakan Pada Reaksi Esterifikasi Asam Oleat

Bahan
Asam oleat
Methanol
Katalis
Kertas saring

3.2.2 Analisa kadar FFA

Analisa kadar FFA dilakukan pada hasil reaksi esterifikasi asam oleat dengan untuk mengevaluasi aktivitas katalis. Cara kerja tahap ini dapat dilihat pada Gambar 3.3.

**Gambar 3.3** Prosedur Analisa Kadar FFA**Tabel 3.5** Alat-alat Yang digunakan Pada Analisa Kadar FFA

Alat	
Labu Erlenmeyer	Spatula
Buret	Gelas Kimia
Timbangan	

Tabel 3.6 Bahan-bahan Yang digunakan Pada Analisa Kadar FFA

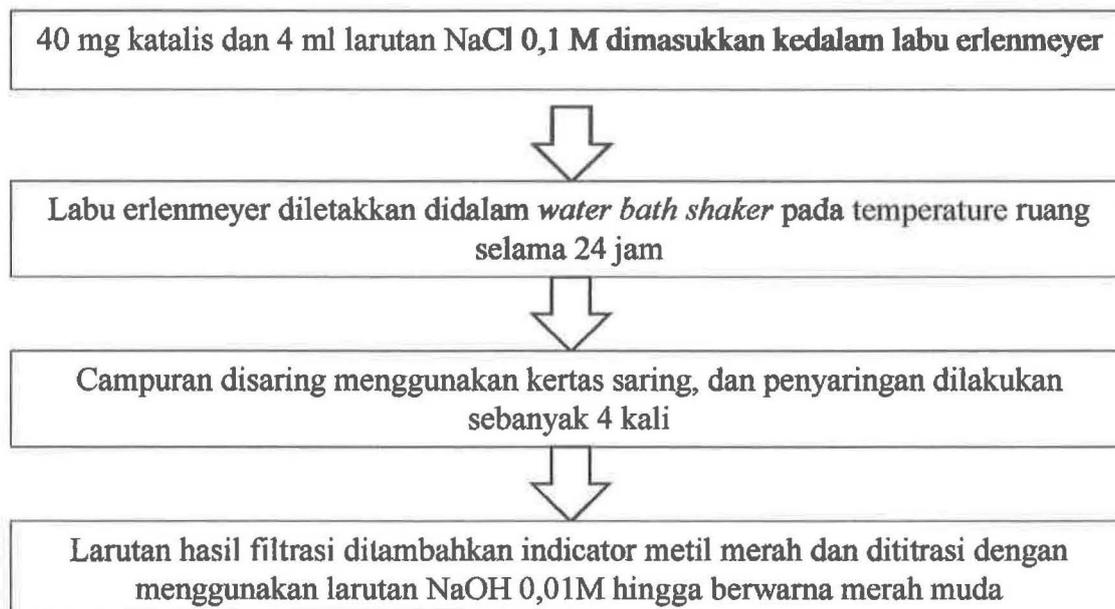
Bahan
KOH padatan
Phenol Ptalein
Isopropil Alkohol

3.2.3 Analisa Sifat Kimia dan Fisika Metil Oleat

Metil Oleat yang diperoleh dianalisa agar diketahui apakah telah memenuhi SNI atau ASTM. Beberapa standar yang dianalisis dari metil oleat pada penelitian ini antara lain yaitu densitas, dan viskositas,. Cara kerja metode analisis ASTM dilampirkan pada lampiran A.

3.2.4 Analisa nilai *Acid Site Density* dari Katalis

Nilai *acid site dencity* dari katalis yang dihasilkan di tentukan dengan cara kerja yang dapat dilihat pada gambar 3.4.

**Gambar 3.4** Analisa *Acid Site Dencity*

3.3 Variasi Percobaan

Dalam penelitian pembuatan katalis asam heterogen ini dilakukan 3 jenis variasi yaitu variasi jumlah *hydroxyethylsulfonic acid*, jumlah TEOS dan waktu *hydrothermal carbonization* (HTC). Pengaruh perlakuan jumlah *hydroxyethylsulfonic acid*, jumlah TEOS dan waktu *hydrothermal carbonization* (HTC) terhadap kualitas katalis asam heterogen yang dihasilkan akan diamati menggunakan rancangan percobaan faktorial tiga faktor. Rancangan faktorial tiga faktor digunakan untuk mengetahui pengaruh 3 dan interaksinya. Rancangan percobaan yang akan dilakukan disajikan dalam Tabel 3.7 berikut.

Tabel 3.7 Rancangan Percobaan

Pati jagung (gram)	<i>hydroxyethylsulfonic acid</i> (gram)	TEOS (gram)	Waktu (jam)
3	1	3	4
	1	1	
	3	1	
	3	3	
	1	3	24
	1	1	
	3	1	
	3	3	
3	2	2	14
	2	2	
	2	2	
	2	2	

3.4 Lokasi dan Rencana Kerja

Penelitian ini dilaksanakan di laboratorium Kimia Dasar dan Rekayasa Reaksi Universitas Katolik Parahyangan, Bandung, Jawa Barat yang berlangsung selama 12 bulan, yaitu dari bulan Januari 2016 sampai dengan bulan Desember 2016 dengan jadwal kerja seperti pada tabel 3.8 berikut.

Tabel 3.8 Rencana Kerja

Kegiatan	Januari				Februari				Maret				April				Mei				Juni				Juli			
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
Persiapan alat dan bahan																												
Pembuatan Katalis																												
Uji Performa Katalis																												
Pembahasan hasil percobaan																												
Penyelesaian laporan																												

Tabel 3.8 Rencana Kerja (lanjutan)

Kegiatan	Agustus				September				Oktober				Novenver				Desember			
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
Persiapan alat dan bahan																				
Pembuatan Katalis																				
Uji Performa Katalis																				
Pembahasan hasil percobaan																				
Penyelesaian laporan																				



BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Percobaan Pendahuluan Pembuatan Katalis dengan Metode Hidrotermal Satu Tahap Menggunakan Asam *Hydroxyethyl Sulfonate*

Metode pembuatan katalis asam heterogen dengan metode hidrotermal satu tahap dilakukan berdasarkan prosedur penelitian Wu Linxi, *et al* (2012) Dimana 2 gram pati jagung, *hydroxyethylsulfonic acid*, TEOS, dan 80 mL air demin dimasukkan kedalam *teflon-lined stainless steel autoclaf*. Selanjutnya dipanaskan didalam oven pada temperatur 180°C selama waktu yang bervariasi. Padatan yang terbentuk kemudian dicuci dengan air dan etanol hingga filtrat berwarna bening. Setelah itu padatan dikeringkan dengan oven pada temperatur 120 °C selama satu malam dan dihasilkan padatan sebanyak 0,5 gram.

Untuk mengetahui performa katalis dilakukan reaksi esterifikasi asam oleat. Reaksi esterifikasi dilakukan selama 5 jam pada temperatur 80 °C. Setelah reaksi selesai, katalis diambil dari hasil reaksi. Hasil reaksi esterifikasi yang dihasilkan berwarna coklat pekat dan tidak terbentuk dua fasa dan ketika hasil reaksi tersebut dicuci dengan air demin pada temperature 80 °C, hasil reaksi tersebut larut didalam air. Prosedur percobaan tersebut dilakukan pada delapan run percobaan dengan perolehan hasil yang sama.

Metode pembuatan katalis selanjutnya dilanjutkan dengan mencoba prosedur dari hasil penelitian Weili Zhang, *et al.*, (2010). 3 Pati jagung dan 3 gram TsOH terlebih dahulu diaduk dalam 10 ml air demin selama 30 menit pada temperatur 80°C, tahap ini merupakan tahap gelatinisasi pati. Pemanasan campuran dalam autoklaf dilakukan pada temperatur 180°C selama 24 jam . Produk yang dihasilkan dikeringkan didalam oven selama 24 jam pada temperature 180°C, hal ini bertujuan untuk menguapkan zat organik yang terdapat didalam produk. Padatan yang dihasilkan dicuci menggunakan aquades dengan temperature diatas 80°C sampai pH filtrat dari pencucian katalis netral dan filtrat berwarna bening. Selanjutnya untuk mengetahui performa dari katalis yang dihasilkan maka dilakukan reaksi esterifikasi asam oleat. Reaksi esterifikasi dilakukan selama 3 jam pada temperatur 80° C setelah reaksi selesai katalis diambil dari hasil reaksi. Hasil reaksi esterifikasi yang dihasilkan berwarna bening dan terbentuk dua fasa. Kemudian dipisahkan dan dicuci dengan air demin pada temperature diatas 80°C. selanjutnya dilakukan metode

titrasi dengan menggunakan larutan KOH untuk mengetahui konversi metil oleat yang terbentuk. Hasil konversi yang didapatkan adalah 92 %. Tabel 4.1 merupakan hasil penelitian pendahuluan yang telah dilakukan.

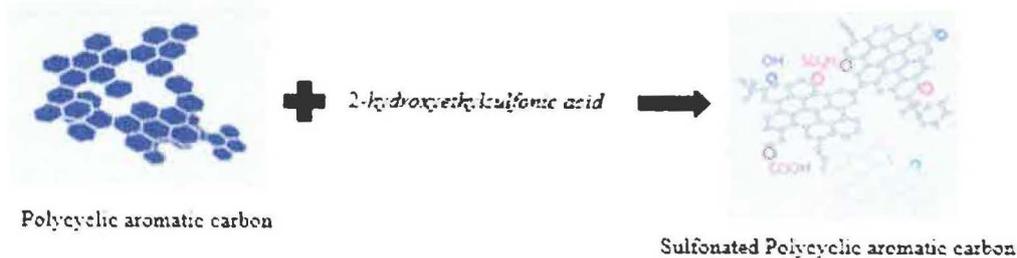
Tabel 4.1 Hasil Penelitian Pendahuluan

No	Pati jagung (gram)	<i>hydroxyethylsulfonic acid (gram)</i>	TsOH (gram)	TEOS (gram)	Waktu hidrotermal (jam)	Konversi metil oleat (%)
1	3	1	-	3	4	Tidak terbentuk
2	3	3	-	1	4	Tidak terbentuk
3	3	1	-	1	4	Tidak terbentuk
4	3	3	-	3	4	Tidak terbentuk
5	3	1	-	3	24	Tidak terbentuk
6	3	3	-	1	24	Tidak terbentuk
7	3	1	-	1	24	Tidak terbentuk
8	3	3	-	3	24	Tidak terbentuk
9	3	-	3	-	24	92

Pada tabel 4.1 untuk nomor 1 sampai 8, pada hasil uji reaksi esterifikasi asam oleat tidak terkonversi menjadi metil oleat, hal tersebut ditandai dengan tidak terbentuknya dua fasa pada hasil reaksi esterifikasi. Pada nomor 1 sampai 8 diduga pada katalis yang dihasilkan gugus SO_3H yang menempel pada karbon sangat rendah, oleh karena itu reaksi esterifikasi asam oleat terjadi sangat lambat karena katalis yang ditambahkan tidak dapat mempercepat laju reaksi.

Rendahnya gugus SO_3H diduga dikarenakan jumlah air yang ditambahkan terlalu banyak yaitu sebanyak 80 ml, sehingga mengakibatkan konsentrasi asam yang sangat rendah. Hal ini bersesuaian dengan prinsip Lee Chatelier dimana jika konsentrasi pereaksi dinaikkan, maka kesetimbangan akan bergeser ke kanan. Sebaliknya, jika konsentrasi

pereaksi diturunkan, maka konsentrasi pereaksi akan bergeser ke kiri Berikut ini reaksi sulfonasi yang terjadi pada katalis



Gambar 4.1 Reaksi Sulfonasi *Polycyclic Aromatic Carbon*

Pada percobaan berikutnya, jumlah air yang digunakan dalam digunakan menjadi 10 mL agar konsentrasi asam menjadi tinggi sehingga kesetimbangan reaksi sulfonasi bergeser ke arah produk.

4.2 Pembuatan Katalis dengan Metode Hidrotermal Satu Tahap Menggunakan Asam *Hydroxyethyl Sulfonate*

Metode pembuatan katalis asam heterogen dengan metode hidrotermal satu tahap dilakukan berdasarkan prosedur penelitian Weili Zhang, et al., (2010). Penggunaan prosedur penelitian ini dipilih atas dasar hasil dari penelitian percobaan yang telah dilakukan, namun dengan mengubah TsOH menjadi *hydroxyethyl sulfonate acid*. Pati jagung dan TEOS jumlah tertentu terlebih dahulu diaduk dalam air demin selama 30 menit pada temperatur 80°C, lalu *hydroxyethyl sulfonate acid* dengan jumlah tertentu ditambahkan dan dipanaskan selama 30 menit pada temperatur 80°C. Tahap ini merupakan tahap gelatinisasi pati. Pemanasan campuran dalam autoklaf dilakukan pada temperatur 180°C selamawaktu yang divariasikan . Produk yang dihasilkan dikeringkan didalam oven selama 24 jam pada temperature 180°C, hal ini bertujuan untuk menguapkan zat organik yang terdapat didalam produk. Padatan yang dihasilkan dicuci menggunakan aquades dengan temperature diatas 80°C sampai pH filtrat dari pencucian katalis netral dan filtrat berwarna bening. Hal ini mengindikasikan tidak adanya lagi produk organik atau inorganik yang terbentuk selama proses karbonisasi hidrotermal pada produk karbon hasil karbonisasi hidrotermal tersebut. Setelah dilakukan pencucian produk yang dihasilkan

dikeringkan dalam oven selama satu malam pada temperatur 120°C sehingga diperoleh padatan karbon berwarna hitam. Gambar padatan katalis yang dihasilkan melalui proses ini diperlihatkan pada Gambar 4.2.



Gambar 4.2 Karbon Hasil *Hydrothermal Carbonization*

Hasil dari metode HTC yang berupa padatan basah berwarna hitam yang kemudian diambil, dicuci, dan dikeringkan. Perubahan bentuk tersebut menunjukkan dalam proses pirolisis atau karbonisasi tersebut rantai polisakarida dari pati terdekomposisi menjadi rantai karbon yang lebih sederhana dan juga unsur-unsur lain di dalam pati telah tereduksi menjadi bentuk lain seperti *bio gas* atau *bio oil*.

Karbon yang dihasilkan memiliki densitas yang lebih rendah dari pati awal karena pada proses pirolisis terdapat reaksi pemutusan dan pelepasan unsur atau senyawa lain dari rantai karbon sehingga massa karbon berkurang. Pati yang dimasukan saat pirolisis kurang lebih sebanyak 9 gram dan karbon yang dihasilkan rata-rata sekitar 6 gram (yield sekitar 56,7 %). Tabel 4.2 menunjukkan katalis yang didapatkan dan yield yang diperoleh.

Tabel 4.2 Katalis yang Didapatkan dan Perolehan Yield

Pati (g)	Asam (g)	TEOS (g)	Waktu hidrotermal (jam)	Kode	Yield (%)
3	1	3	4	TS13	52,22
3	1	1	4	TS11	32,22
3	3	1	4	TS31	30,00
3	3	3	4	TS33	54,44
3	1	3	24	TL13	56,67
3	1	1	24	TL11	41,11

Pati (g)	Asam (g)	TEOS (g)	Waktu hidrotermal (jam)	Kode	Yield (%)
3	3	1	24	TL31	42,22
3	3	3	24	TL33	50,00

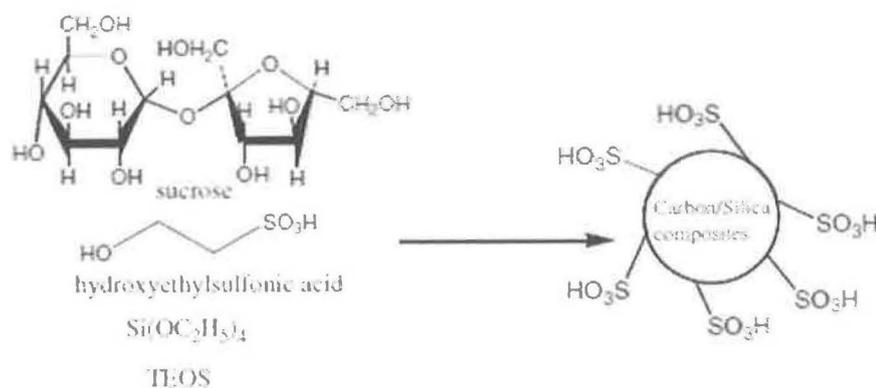
Jumlah air yang digunakan pada metode HTC akan mempengaruhi tekanan di dalam *autoclave*. Semakin banyak air yang digunakan, maka semakin banyak pula *steam* yang dihasilkan sehingga tekanan akan meningkat. Pada awal percobaan, digunakan perbandingan air dengan pati sebesar 80:3. Namun pada perbandingan tersebut jumlah padatan karbon yang dihasilkan hanya sekitar 0,5 gram dari 3 gram pati. Kemudian penelitian dilanjutkan dengan perbandingan air dan pati sebesar 10:3. Pada perbandingan tersebut jumlah padatan karbon yang dihasilkan jauh lebih besar, yaitu sekitar 6 gram dari 9 gram pati. Hal ini diduga karena jumlah *steam* yang terlalu berlebihan akan menyebabkan pati tergelatinasi dan terhidrolisis menjadi senyawa yang larut dalam air, sehingga polisiklik aromatik karbon yang dihasilkan jauh lebih rendah.

Pada pembuatan katalis dengan metode hidrotermal satu tahap menggunakan asam *hydroxyethyl sulfonate*, dimana asam *hydroxyethyl sulfonate* merupakan asam yang tidak stabil sehingga asam ini diperoleh dalam bentuk garam yaitu *Na-hydroxyethyl sulfonate*. Untuk menghasilkan asam *hydroxyethyl sulfonate*, *Na-hydroxyethyl sulfonate* harus di reaksikan terlebih dahulu dengan asam oksalat dengan perbandingan molar 1 : 1. Asam oksalat dan garam *Na-hydroxyethyl sulfonate* masing-masing dilarutkan ke dalam air aquades yang telah dipanaskan sampai temperatur 100°C secara terpisah. Larutan asam oksalat dan garam *Na-hydroxyethyl sulfonate* selanjutnya dicampur dan didinginkan di dalam *icebath* sehingga dapat membentuk endapan kristal lalu dipisahkan dengan filtrasi. Filtrat yang diperoleh dimasukkan ke dalam cawan penguapan dan dimasukkan ke dalam oven pada temperature 110°C dengan tujuan agar kandungan air yang terdapat pada larutan tersebut berkurang. Proses penguapan tersebut berlangsung hingga berat asam *hydroxyethyl sulfonate* konstan persatuan waktu penguapan.

Selain menggunakan asam *hydroxyethyl sulfonate*, pada penelitian ini juga digunakan *Tetraethyl Orthosilicate* (TEOS) untuk mencapai sasaran dalam penelitian ini yaitu menghasilkan katalis asam heterogen dengan luas permukaan katalis yang besar. Wu Linxi *et al* (2010) mengemukakan bahwa komposisi asam dan TEOS mempengaruhi luas permukaan katalis dan *acid site density* katalis. Peningkatan jumlah TEOS akan

memperbesar luas permukaan spesifik katalis namun *acid site density* yang di peroleh menurun karena tingginya kadar silikon dioksida (SiO_2). Oleh sebab itu pada penelitian ini dilakukan variasi jumlah *hydroxyethylsulfonic acid*, TEOS dan waktu hidrotermal terhadap pati jagung. Variasi ini dilakukan untuk melihat pengaruh jumlah *asam hydroxyethyl sulfonate* dan TEOS terhadap *acid site density* dan luas permukaan katalis yang dihasilkan waktu hidrotermal dapat mempengaruhi hasil yang didapatkan.

Pada proses pembuatan katalis asam heterogen dengan metode hidrotermal satu tahap. Dengan demikian pada metode ini akan terjadi pembentukan lembaran-lembaran polisiklik aromatik karbon dan penggabungan gugus SO_3H dalam satu tahap proses sintesis katalis. Pada proses pembuatan katalis asam heterogen dengan metode hidrotemal satu tahap ini digunakan asam *hydroxyethyl sulfonate* yang berfungsi sebagai molekul *bifunctional* untuk mengkatalisis proses karbonisasi pati dan membentuk gugus SO_3H . Proses-proses tersebut dapat dilihat pada gambar 4.3.



Gambar 4.3 Reaksi Hidrotermal Satu Tahap

4.3 Uji Performa Katalis

Untuk menegetahui performa katalis dilakukan reaksi esterifikasi asam oleat. Reaksi esterifikasi dilakukan selama 3 jam pada temperatur $80\text{ }^\circ\text{C}$. Setelah reaksi selesai, katalis diambil dari hasil rekasi dan hasil reaksi didiamkan selama satu malam. Hasil reaksi terbagi menjadi dua fasa, dimana fasa atas berupa metil oleat dan fasa bawah berupa campuran metanol dan air. Gambar 4.4 menunjukkan hasil reaksi dari esterifikasi dan subbab berikut ini akan membahas nilai konversi dari berbagai katalis yang telah disintesa dengan metode HTC satu tahap.



Gambar 4.4 Hasil Reaksi Esterifikasi

4.3.1 Katalis *Hydrothermal* 4 Jam

Pada percobaan ini, tahap karbonisasi hidrotermal dilakukan selama 4 jam. Pemilihan waktu karbonisasi selama 4 jam merujuk pada penelitian Yueqing Lu *et al*, 2011. dilakukan variasi parameter yang dilakukan dalam sintesa katalis ini dapat dilihat pada tabel 4.3.

Tabel 4.3 Variasi Katalis HTC 4 Jam

Pati (g)	Asam (g)	TEOS (g)	Waktu hidrotermal (jam)	Kode	Konversi (%)
3	1	3	4	TS13	28.16
3	1	1	4	TS11	2.73
3	3	1	4	TS31	43.90
3	3	3	4	TS33	51.33

Analisa kadar FFA dilakukan untuk mengetahui apakah katalis yang telah disintesa pada penelitian ini mampu menurunkan kadar FFA pada reaksi esterifikasi yang telah dilakukan. Gambar 4.4 menunjukkan terdapatnya penurunan kadar FFA pada rentang 25-60 %. Pada katalis TS11 terdapat anomali dimana konversi yang didapat hanya mencapai 2,73 %. Konversi terbaik diperoleh katalis dengan koda TS33, yaitu sebesar 60,84 %.

Selain itu dilakukan juga analisa densitas dan viskositas hasil reaksi esterifikasi untuk memastikan bahwa hasil reaksi tersebut merupakan metil oleat. Berikut ini hasil analisa densitas dan viskositas kinematik dari katalis hidrotermal 4 jam.

Tabel 4.4 Densitas Dan Viskositas HTC 4 Jam

Kode	Densitas (gr/ml)	Viskositas Kinematik (mm ² /s)
TS13	0.8819	9.14
TS11	0.8849	12.06
TS31	0.8810	4.76
TS33	0.8732	5.67

Asam oleat memiliki densitas sebesar 0,895 g/mol, sedangkan metil oleat memiliki densitas sebesar 0,87 g/mol. Densitas hasil rekasi esterifikasi yang dihasilkan berada pada rentang 0,87-0,885 g/mol. Hal tersebut menunjukkan bahwa hasil reaksi berupa campuran antara metil oleat dan asam oleat.

Asam oleat memiliki viskositas sebesar 13,35 mm²/s, sedangkan viskositas yang dihasilkan pada reaksi esterifikasi, berada pada rentang 4,76 – 12,06 mm²/s. Hal tersebut menunjukkan bahwa hasil reaksi yang dihasilkan memiliki kekentalan yang lebih rendah dari asam oleat sehingga dapat dikatakan bahwa hasil reaksi tersebut berupa campuran metil oleat dan asam oleat.

4.3.2 Katalis *Hydrothermal* 24 Jam

Pada percobaan ini, tahap karbonisasi hidrotermal dilakukan selama 24 jam. Pemilihan waktu karbonisasi selama 24 jam dilakukan untuk mengetahui apakah lama waktu karbonisasi berpengaruh terhadap performa katalis yang dihasilkan. dilakukan variasi parameter yang dilakukan dalam sintesa katalis ini dapat dilihat pada tabel 4.5.

Tabel 4.5 Variasi Katalis HTC 24 Jam

Pati (g)	Asam (g)	TEOS (g)	Waktu hidrotermal (jam)	Kode	Konversi (%)
3	1	3	24	TL13	82.62
3	1	1	24	TL11	41.85
3	3	1	24	TL31	60.84
3	3	3	24	TL33	87.55

Sama seperti katalis HTC 4 jam, dilakukan juga analisa densitas dan viskositas hasil reaksi esterifikasi untuk memastikan bahwa hasil reaksi tersebut merupakan metil

oleat. Berikut ini hasil analisa densitas dan viskositas kinematik dari katalis hidrotermal 24 jam.

Tabel 4.6 Densitas Dan Viskositas HTC 24 Jam

Kode	Densitas (gr/ml)	Viskositas Kinematik (mm ² /s)
TL13	0.8712	3.58
TL11	0.8829	8.06
TL31	0.8771	6.65
TL33	0.8693	3.45

Pada variasi percobaan ini, densitas hasil rekasi esterifikasi yang dihasilkan berada pada rentang 0,87-0,895 g/mol. Hal tersebut menunjukkan bahwa hasil reaksi berupa campuran antara metil oleat dan asam oleat.

Sedangkan viskositas yang dihasilkan pada reaksi esterifikasi ini berada pada rentang 3,45 – 8,06 mm²/s. Hal tersebut menunjukkan bahwa hasil reaksi yang dihasilkan memiliki kekentalan yang lebih rendah dari asam oleat sehingga dapat dikatakan bahwa hasil reaksi tersebut berupa campuran metil oleat dan asam oleat.

4.3.3 Analisa nilai *Acid Site Density* dari Katalis

Nilai *acid site density* dari katalis yang dihasilkan di tentukan dengan mereaksikan antara katalis dengan NaCl. Dimana 40 mg katalis dan 4 ml larutan NaCl 0,1 M dimasukkan kedalam labu erlenmayer dan diletakkan didalam water bath shaker pada temperature ruang selama 24 jam. Selanjutnya campuran yang didapatkan disaring dan di titrasi menggunakan larutan NaOH 0,01 M hingga berwarna merah muda. Tabel 4.7 menunjukkan nilai *acid site density* dari katalis yang dihasilkan.

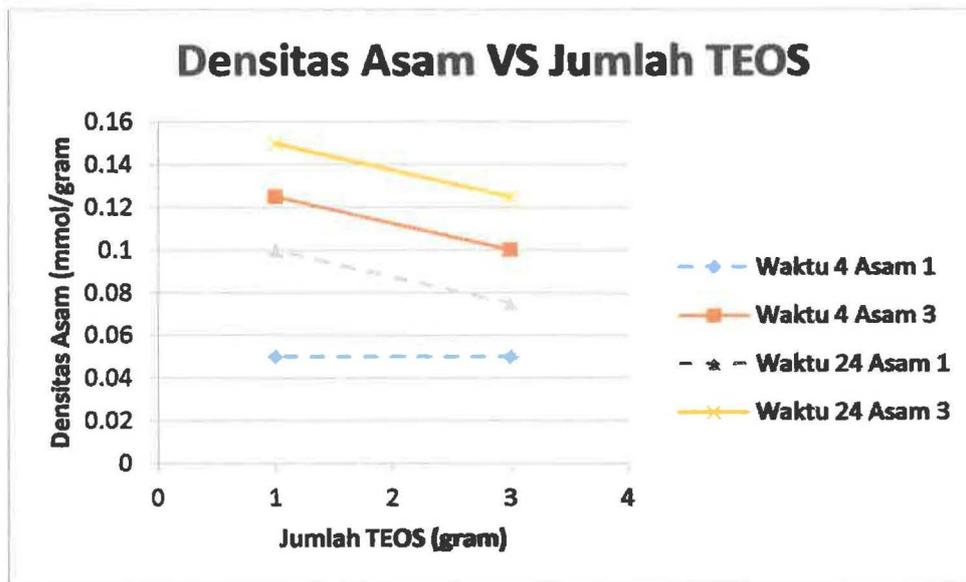
Tabel 4.7 Nilai *Acid Site Density*

Kode	Acid site dencity (mmol/ gram)
TS13	0.05
TS11	0.05
TS31	0.125
TS33	0.1
TL13	0.075
TL11	0.1

Kode	Acid site density (mmol/ gram)
TL31	0.15
TL33	0.125

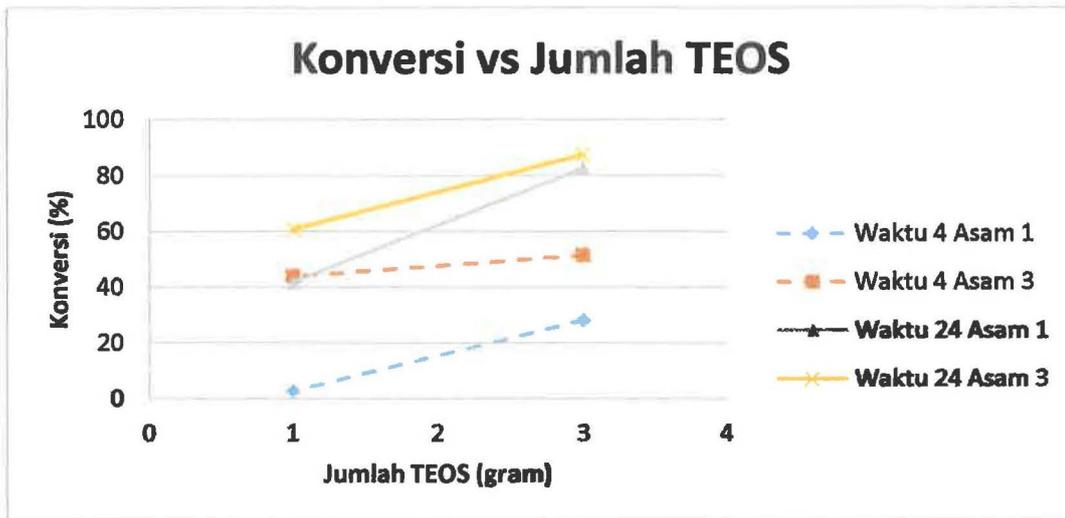
4.3.4 Pengaruh Variasi Massa TEOS, Massa Asam Dan Waktu Hidrothermal Terhadap Densitas Asam dan Konversi Hasil Esterifikasi.

4.2.4.1 Pengaruh Variasi Jumlah TEOS



Gambar 4.5 Grafik Pengaruh Jumlah TEOS Terhadap Densitas Asam

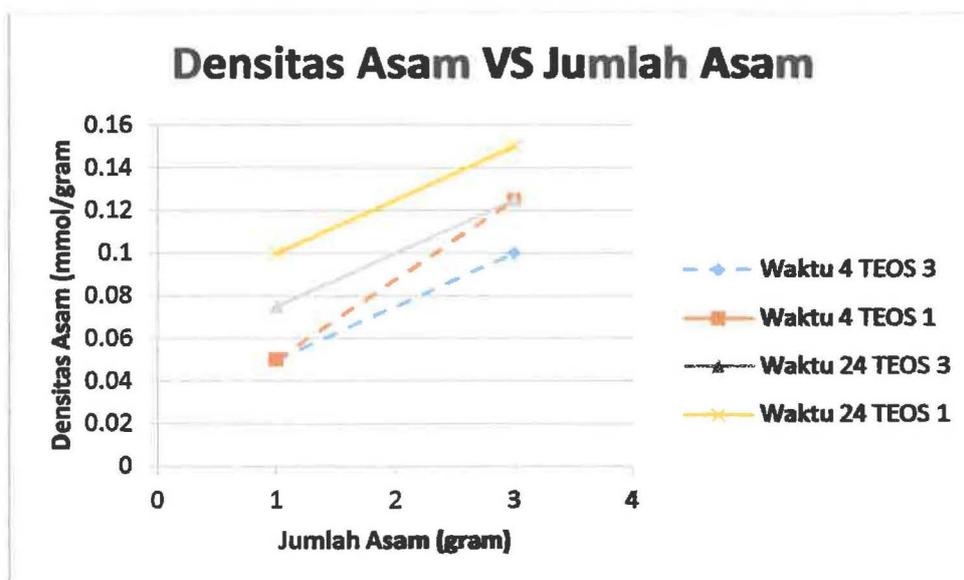
Pada Gambar 4.5 dengan memvariasikan jumlah TEOS, pada gambar tersebut dapat dilihat bahwa pada jumlah TEOS 1 gram hingga TEOS 3 gram mengalami penurunan densitas asam, dengan kata lain semakin banyak TEOS yang digunakan, maka densitas asam yang diperoleh akan berkurang. Hal dapat diakibatkan karena adanya TEOS yang terhidrolisis oleh asam yang digunakan saat proses karbonisasi berlangsung (Wu Linxi *et al*, 2011). Semakin banyak jumlah TEOS yang digunakan, maka semakin banyak pula SiO_2 yang terbentuk pada padatan, sehingga gugus $-\text{SO}_3\text{H}$ tidak dapat menempel pada karbon yang terbentuk. Hal tersebutlah yang menurunkan densitas asam ketika jumlah TEOS bertambah.



Gambar 4.6 Grafik Pengaruh Jumlah TEOS Terhadap Konversi Metal Oleat

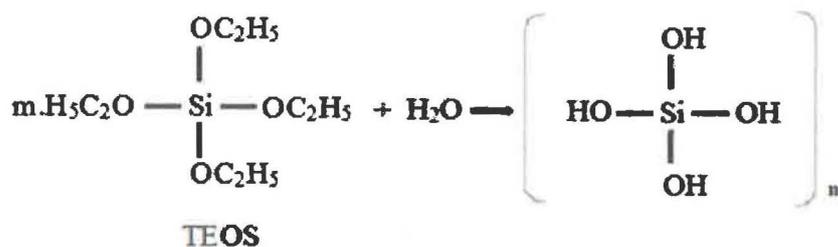
Pada gambar 4.6 dapat dilihat pada pembuatan katalis dengan TEOS sebanyak 3 gram menghasilkan konversi metil oleat yang lebih besar dari pada katalis yang dihasilkan pada TEOS sebanyak 1 gram. Dimana semakin banyak TEOS yang digunakan menghasilkan luas permukaan yang semakin besar dan pada reaksi esterifikasi asam oleat, semakin besar luas permukaan maka konversi metil oleat yang dihasilkan semakin besar (Amir Mehdi Dehkoda *et al*, 2010).

4.3.4.2 Pengaruh Variasi Jumlah Asam

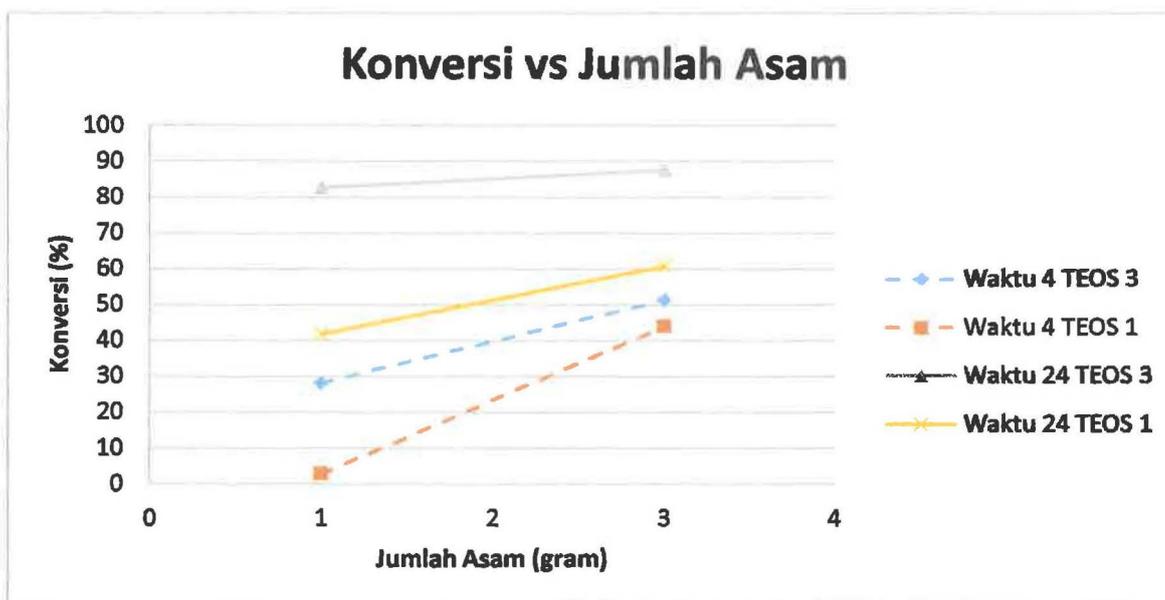


Gambar 4.7 Grafik Pengaruh Jumlah Asam Terhadap Densitas Asam

Pada Gambar 4.7 dengan memvariasikan jumlah asam, pada gambar tersebut dapat dilihat bahwa pada jumlah asam 1 gram hingga 3 gram mengalami peningkatan densitas asam. Hal tersebut dikarenakan semakin banyak asam yang digunakan, maka semakin banyak pula gugus $-SO_3H$ yang tersulfonasi sehingga densitas asam katalis bertambah. Pernyataan tersebut bersesuaian dengan pernyataan Wu Linxi *et al*, dimana densitas asam akan bertambah jika asam yang digunakan jumlahnya ditambahkan. Selain itu, dengan bertambahnya jumlah asam, maka terjadilah proses hidrolisis TEOS yang berlangsung dengan cepat sehingga TEOS tidak berinteraksi dengan katalis. Reaksi hidrolisis dari TEOS dapat dilihat pada Gambar 4.8 berikut.



Gambar 4.8 Reaksi Hidrolisis TEOS

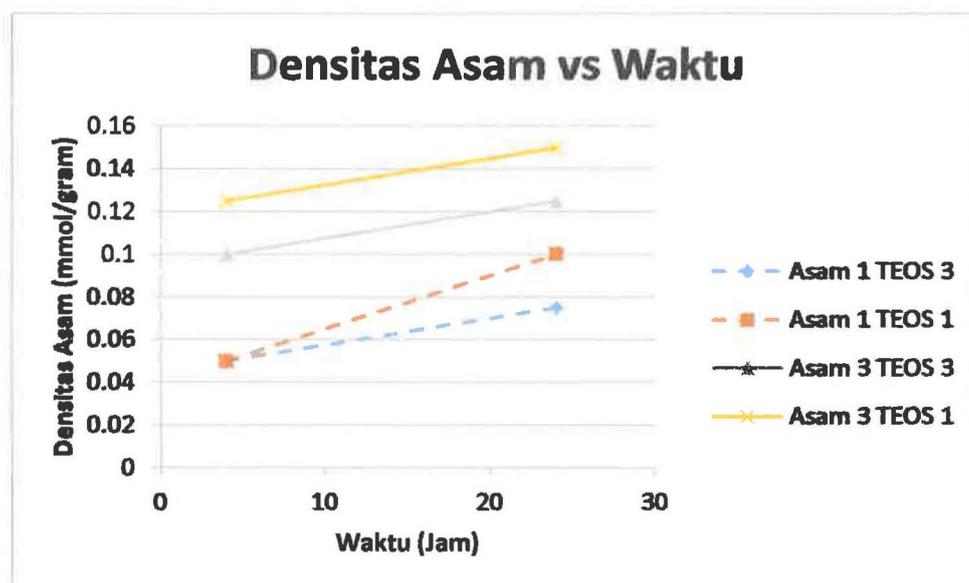


Gambar 4.9 Grafik Pengaruh Jumlah Asam Terhadap Konversi Metal Oleat

Pada gambar 4.9 dapat dilihat konversi metil oleat yang dihasilkan oleh bantuan katalis pada jumlah asam 3 gram lebih besar dari konversi metil oleat yang dihasilkan oleh

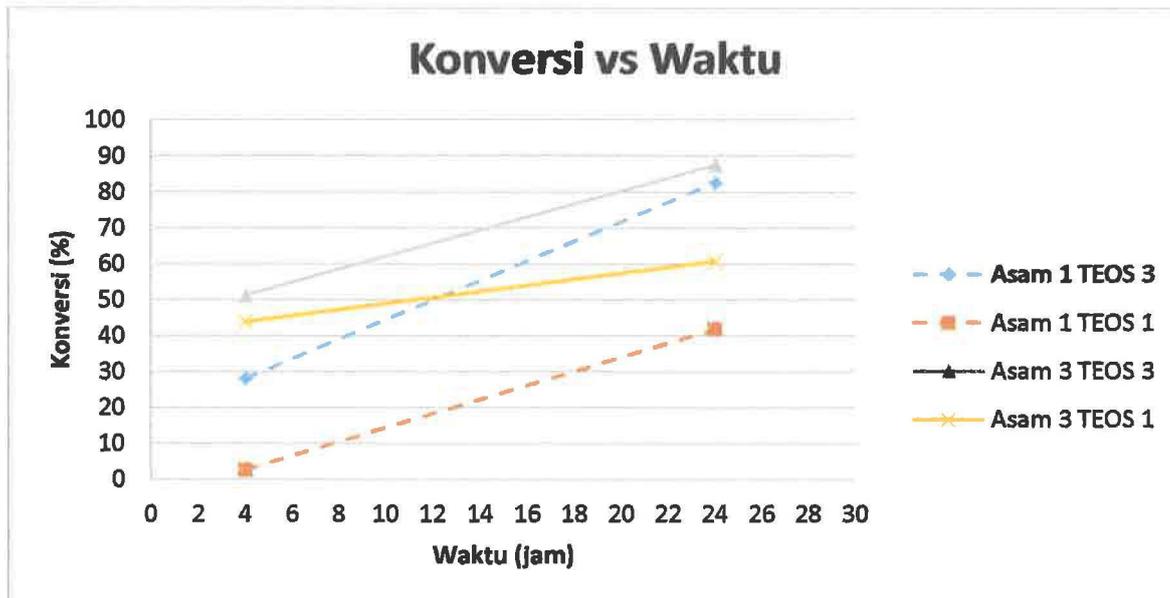
bantuan katalis dengan asam sebanyak 1 gram. Hal tersebut dikarenakan dengan jumlah asam yang lebih banyak dapat menghasilkan katalis dengan densitas asam yang lebih besar. Densitas asam menunjukkan jumlah pusat aktif asam. Dimana semakin meningkatnya pusat aktif asam menyebabkan konversi metil oleat yang dihasilkan semakin besar.

4.3.4.3 Pengaruh Variasi Waktu Hidrotermal terhadap Konversi Metil Oleat



Gambar 4.10 Grafik Pengaruh Variabel Waktu Terhadap Densitas Asam

Pada Gambar 4.10 dengan memvariasikan waktu hidrotermal, pada gambar tersebut dapat dilihat bahwa pada waktu hidrotermal 4 jam hingga 24 jam mengalami peningkatan densitas asam. Hal tersebut dikarenakan pada katalis HTC 4 jam pati belum sepenuhnya tersulfonasi. *Autoclave stainless steel* yang digunakan pada penelitian memiliki ketebalan yang cukup tinggi sehingga panas yang dihasilkan oven memerlukan waktu yang cukup lama untuk menaikkan temperatur di dalam *autoclave*. Pada katalis HTC 24 jam memiliki waktu yang cukup untuk menaikkan temperatur sehingga proses sulfonasi terjadi lebih sempurna. Hal tersebutlah yang mengakibatkan peningkatan densitas asam ketika waktu hidrotermal dilakukan lebih lama.



Gambar 4.11 Grafik Pengaruh Waktu Hidrotermal Terhadap Konversi Metal Oleat

Pada grafik 4.11 diatas dapat dilihat pada waktu hidrotermal 24 jam , konversi metil oleat yang dihasilkan lebih besar dari waktu hidrotermal 4 jam. Hal tersebut dikarenakan pada waktu hidrotermal 4 jam pati belum sepenuhnya terkarbonisasi. *Autoclave stainless steel* yang digunakan pada penelitian memiliki ketebalan yang cukup tinggi sehingga panas yang dihasilkan oven memerlukan waktu yang cukup lama untuk menaikkan temperatur di dalam *autoclave*. Pada katalis HTC 24 jam memiliki waktu yang cukup untuk menaikkan temperatur sehingga terjadi proses karbonisasi.