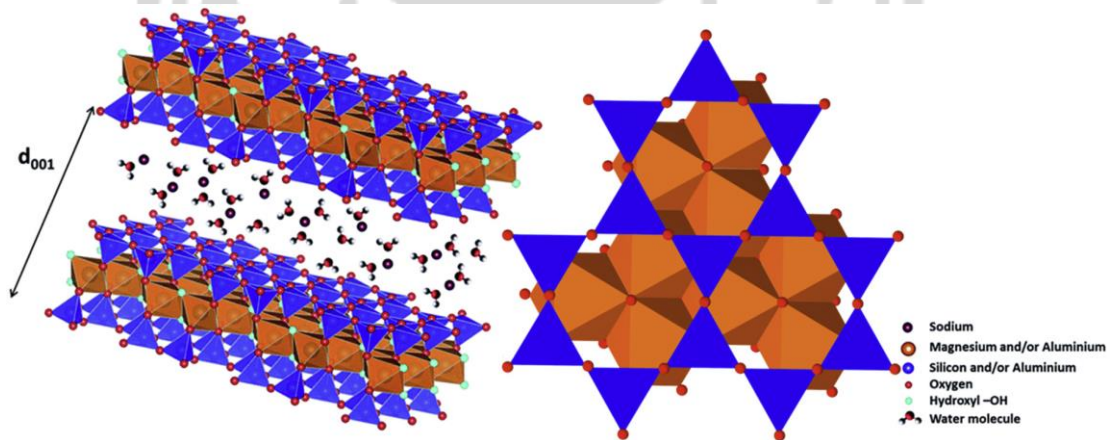


BAB III

DASAR TEORI

3.1 Saponit

Saponit termasuk dalam kelompok smektit yang memiliki aktivitas fisikokimia yang tinggi dan kepadatan yang rendah dalam air karena kecenderungannya untuk terhidrasi. Ketika berada dalam air, saponit mengembang dan membentuk suspensi (Zhou, 2019).



Gambar 1. Struktur Saponit (Zhou, 2019)

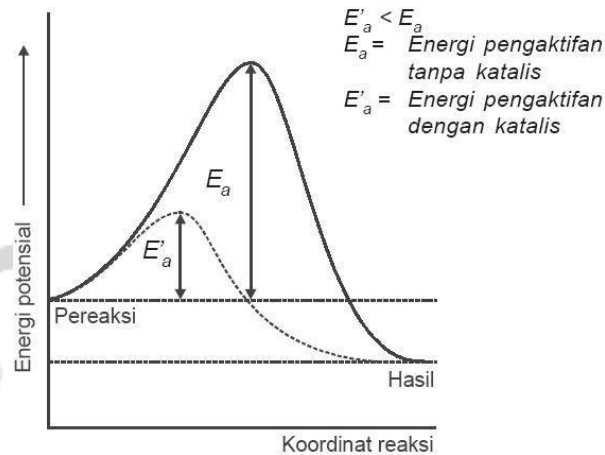
Menurut Zhou (2019), struktur dan sifat saponit, yang sangat menarik bagi industri, dijelaskan secara rinci dalam buku teks, buku referensi, dan laporan profesional. Menurut daftar International Mineralogical Association (IMA), mineral saponit memiliki rumus molekul sebagai berikut $(Ca,Na)_{0.3}(Mg,Fe)_3(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4H_2O$. Saponit adalah salah satu dari tiga anggota paling umum dalam kelompok smektit, bersama dengan montmorillonit dan nontronit. Seperti semua smektit, saponit memiliki sifat fisik dan kimia yaitu, kapasitas pertukaran kation tinggi, dapat mengembang dalam air dan sifat reologi,

hidrasi dan dehidrasi, plastisitas tinggi, kapasitas ikatan, dan kemampuan untuk bereaksi dengan reagen anorganik dan organik. Karakteristik ini disebabkan oleh:

- Lapisan struktur kristal yang mengandung kation yang terikat lemah;
- Berbagai variasi komposisi kimia;
- Ukuran partikel yang sangat kecil, bentuk datar dan, karenanya, luas permukaan yang besar

3.2 Katalis

Katalis merupakan zat yang mampu meningkatkan laju suatu reaksi kimia melalui penurunan energi aktivasi reaksi sehingga reaksi dapat berjalan lebih cepat. Katalis tidak memberikan tambahan energi pada sistem dan secara termodinamika tidak dapat mempengaruhi keseimbangan. Katalis menyediakan situs-situs aktif yang berperan dalam proses reaksi. Situs-situs aktif ini dapat berasal dari logam-logam yang terdeposit pada pengemban atau dapat pula berasal dari pengemban sendiri. Logam-logam tersebut umumnya adalah logam-logam transisi yang menyediakan orbital d kosong atau elektron tunggal yang akan disumbangkan pada molekul reaktan sehingga terbentuk ikatan baru dengan kekuatan ikatan tertentu (Campbell, 1998). Secara umum katalis mempunyai 2 fungsi yaitu mempercepat reaksi dengan penurunan energi aktivasi dan meningkatkan hasil selektivitas reaksi (Nasikin, 2010).

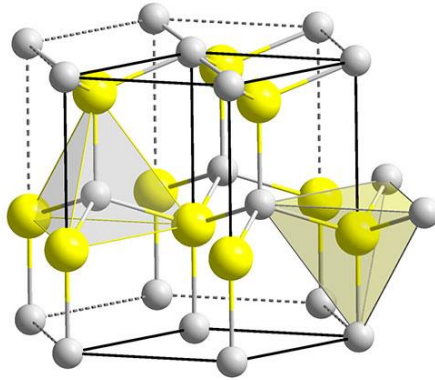


Gambar 2. Pengaruh katalis pada koordinat reaksi (Fatimah, 2014)

Kinerja katalis dipengaruhi oleh beberapa parameter yakni aktivitas, selektivitas, deaktivasi, aliran fluida, stabilitas katalis, serta karakteristik katalis itu sendiri. Karakteristik dari katalis sendiri dipengaruhi oleh pemilihan komponen aktif atau situs aktif, luas permukaan katalis, serta sifat kebasahan dan keasaman permukaan. Aktivitas dan selektivitas dicapai sebagai keadaan optimum dengan menentukan material dan metode preparasi yang sesuai (Susanto, 2010).

3.3 ZnO

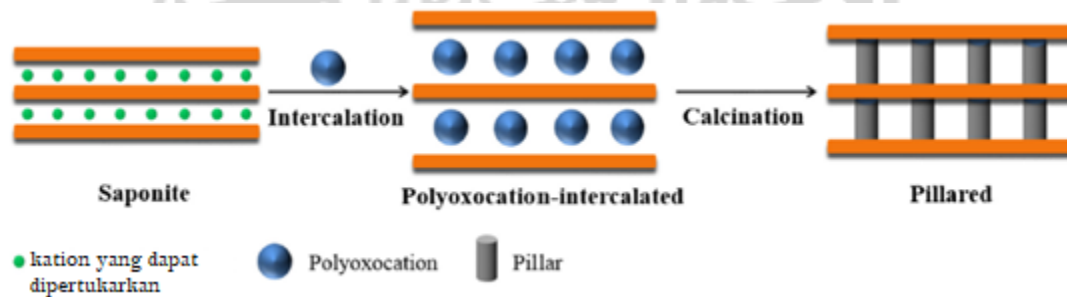
Zinc oxide merupakan material semikonduktor dengan rumus molekul ZnO. Keberadaanya di alam biasanya sebagai mineral zincite. ZnO merupakan semikonduktor tipe-n dengan lebar pita energi 3,2 eV – 3,3 eV pada suhu kamar. Densitas ZnO adalah sebesar 5,606 g/cm³, titik leleh 1975°C, dan massa molarnya 81,4084 g/mol. Serta memiliki sifat piezoelektrik dapat berubah warna dari putih menjadi kuning jika dipanaskan dan kembali berwarna putih saat pendinginan (Espitia, 2011).



Gambar 3. Struktur 3D ZnO (*Wikipedia.org*)

3.4 Pilarisasi

Pilarisasi merupakan interkalasi polihidroksi logam yang dilanjutkan dengan proses kalsinasi. Secara garis besar, pilarisasi lempung terdiri dari interkalasi antar lapis silika meliputi pertukaran kation dengan polihidroksi kation logam yang akan dipilarkan dan kalsinasi yang merupakan tahap dehidroksilasi untuk mengubah polihidroksi kation menjadi oksida logam yang stabil pada antar lapis struktur silika. Interkalasi dilakukan terhadap suspensi lempung sehingga terjadi pengembangan struktur antar lapis lempung (ekspansi) dan eksfoliasi. Oleh adanya muatan kation dan ukuran yang lebih besar dari polioksokation logam pemilar, terjadi penataan struktur antar lapis dari proses interkalasi dan selanjutnya oleh kalsinasi, polihidroksi kation dikonversi menjadi oksida logam yang stabil (Fatimah, 2014).

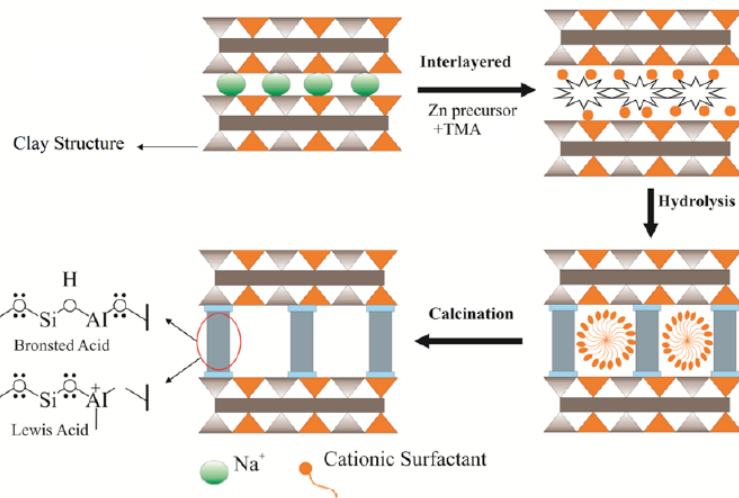


Gambar 4. Mekanisme pilarisasi saponit (Zhou, 2019)

Pada pilarisasi molekul yang akan disisipkan biasa disebut interkalat, sedangkan lapisan tempat interkalat masuk disebut interkalan. Proses pilarisasi terjadi dengan masuknya interkalat ke dalam interkalan sehingga interkalan akan mengalami perubahan susunan yang disebabkan adanya lapisan terdekat yang dihalangi oleh interkalat yang memiliki ukuran lebih besar dari molekul asalnya (Tomlinson , 2006).

3.5 Pembentukan Heterostruktur Lempung Berpori

Sintesis PCH melibatkan lempung dengan kapasitas pertukaran kation (*cation exchange capacity*) tinggi sebagai pengemban, dimana kation yang terletak dalam jarak interlayer digantikan oleh surfaktan kationik, yang menyebabkan peningkatan ruang interlayer (*swelling*). Kemudian, spesies oksida terutama silikon oksida dimasukkan ke dalam larutan induk sebagai galeri pilar, sehingga oksida silikon ini mengalami hidrolisis dan polikondensasi di sekitar *template* dalam jarak interlayer dari lempung. Selanjutnya, *template* dihilangkan dengan kalsinasi atau ekstraksi pelarut sehingga didapatkan lempung heterostruktur berpori (PCH). Pada sintesis PCH, substitusi sebagian atau total silika oleh alumina, zirkonia atau titania dapat mengubah sifat fisikokimia PCH, yaitu memberikan keasaman yang dapat disesuaikan. Berdasarkan hal tersebut dan bersamaan dengan karakteristik PCH yang memiliki luas permukaan spesifik yang tinggi mendukung penggunaan PCH sebagai adsorben dan katalis (Cecilia *et al*,2018).



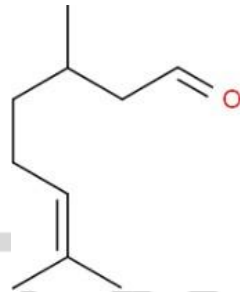
Gambar 5. Mekanisme pembentukan heterostruktur lempung terpilap (Rubiyanto)

3.6 Sitronelal

Minyak sereh memiliki tiga komponen utama yaitu sitronelal, sitronelol dan geraniol. Ketiga komponen ini menentukan intensitas bau harum, nilai dan harga minyak sereh (Sastrohamidjojo, 1981). Menurut Tjitrosoepomo (2000) minyak sereh atau sering disebut *citronella oil* dapat diperoleh dari hasil penyulingan *Cymbopogon nardus*.

Sitronelal merupakan senyawa yang terbentuk dari metabolisme sekunder tanaman sereh. Sitronelal merupakan senyawa monoterpena yang mempunyai gugus aldehida, ikatan rangkap, dan rantai karbon. Sitronelal (3,7-dimetil-6-oktenal) (Nurisman, 2009).

Sitronelal murni berbentuk cairan tidak berwarna dengan bau khas yang menyegarkan sehingga banyak digunakan sebagai bahan pewangi sabun dan deterjen (Bauer, 1997).



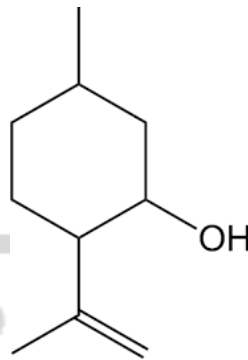
Gambar 6. Struktur sitronelal

Nama IUPAC	: 3,7-dimethyl-6-oktenal
Rumus Molekul	: C ₁₀ H ₁₈ O
Massa Molekul	: 154,25 g / mol
Massa Jenis	: 0,855 g/cm ³
Titik Didih	: 201-207° C

(Celianus, 2012)

3.7 Isopulegol

Isopulegol merupakan senyawa terpena yang berbentuk cairan dengan aroma mentol yang kuat. Senyawa isopulegol merupakan prekursor dalam pembentukan mentol, serta dapat dimanfaatkan dalam bidang kesehatan sebagai anti-inflamasi, gastroprotektif, dan antivirus. Selain itu isopulegol juga biasa digunakan sebagai bahan tambahan dalam kosmetik, sabun, dan produk perawatan pribadi beraroma lainnya. Sintesis isopulegol dapat dilakukan dengan reaksi katalitik siklisasi dari sitronelal menggunakan bantuan katalis asam.



Gambar 7. Struktur isopulegol

Rumus Molekul	: C ₁₀ H ₁₈ O
Massa Molekul	: 154,25 g/mol
Warna	: Tidak berwarna
Titik Didih	: 212 °C

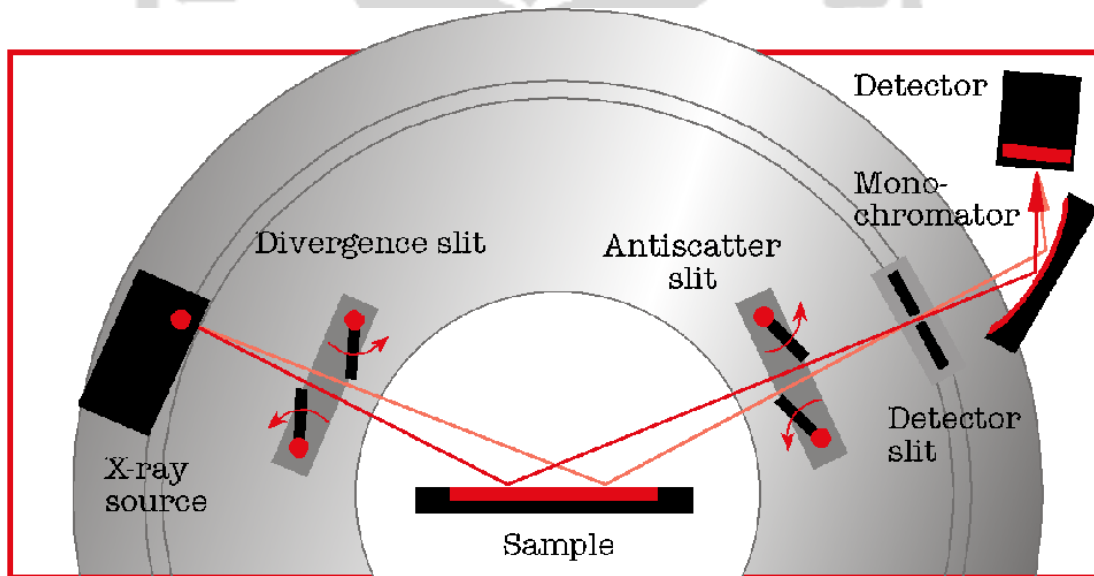
3.8 Siklisasi Sitronelal

Siklisasi sendiri merupakan reaksi yang menyebabkan suatu senyawa dengan rantai terbuka menjadi senyawa rantai tertutup atau siklik. Siklisasi intramolekular sitronelal dapat dilakukan dengan menggunakan katalis asam Lewis dan asam Brønsted Lowry. Keasaman Lewis yang berperan dalam proses siklisasi sitronelal terletak pada ikatan koordinasi ion logam tak jenuh, sedangkan keasaman Brønsted Lowry dalam proses yang sama terletak pada muatan positif parsial permukaan gugus -OH (Arvela et al., 2004).

Katalis heterogen yang cocok untuk reaksi siklisasi sitronelal harus memiliki asam Lewis yang kuat dan asam Brønsted Lowry yang lemah (Chuah et al., 2001). Walaupun dalam aplikasi industri, mekanisme reaksi siklisasi sitronelal masih dalam perdebatan, namun salah satu usulan mekanisme reaksi siklisasi terjadi melalui protonasi gugus karbonil sitronelal yang berlangsung setelah suatu karbokation stabil terbentuk melalui penataan-ulang intramolekular dan diakhiri dengan deprotonasi yang menghasilkan isopulegol (Arvela et al., 2004).

3.9 X-Ray Diffraction (XRD)

Difraksi sinar-X merupakan suatu metode analisis yang berperan dalam menentukan karakter mineral yang menyusun suatu kristal. Difraksi sinar-X dapat memperlihatkan distribusi kerapatan elektronik dari atom-atom penyusun suatu kristal dan memberikan data sudut-sudut difraksi tersebut (Glusker & Trueblood, 1985). Metode difraksi sinar-x merupakan metode analisis kualitatif yang sangat penting karena kristalinitas dari material pola difraksi serbuk yang karakteristik, oleh karena itu metode ini disebut juga metode sidik jari serbuk (*powder fingerprint method*). Penyebab utama yang menghasilkan bentuk pola-pola difraksi serbuk tersebut, yaitu: (a) ukuran dan bentuk dari setiap selnya, (b) nomor atom dan posisi atom-atom di dalam sel (Smallman, 2000). Metode ini merupakan metode yang paling tepat dan akurat dalam menentukan struktur suatu padatan atau kristal (McKay, 2002).



Gambar 8. Skema Alat XRD (Mckay, 2002)

Prinsip dasar dari XRD sendiri berasal dari Hukum Bragg yang merupakan perumusan matematika tentang persyaratan yang harus dipenuhi agar berkas sinar-X yang dihamburkan tersebut merupakan berkas difraksi. Sinar-X dihasilkan dari

tumbukan antara elektron kecepatan tinggi dengan logam target. Suatu berkas sinar- X dengan panjang gelombang $n\lambda$ jatuh pada kristal dengan sudut θ terhadap permukaan bidang Bragg yang jarak antar bidangnya adalah d . Interferensi terjadi bila jarak antar sinar yang terdifraksi sejajar dan beda jarak jalan harus n , dengan n menyatakan bilangan bulat. Berkas sinar-X yang didifraksi oleh atom A dan atom B yang memenuhi persamaan yang disebut persamaan Bragg (Bragg's Law) (Glusker dkk, 1985).

Keterangan:

$$2d \sin \theta = n \lambda$$

d = jarak antar bidang

θ = sudut difraksi

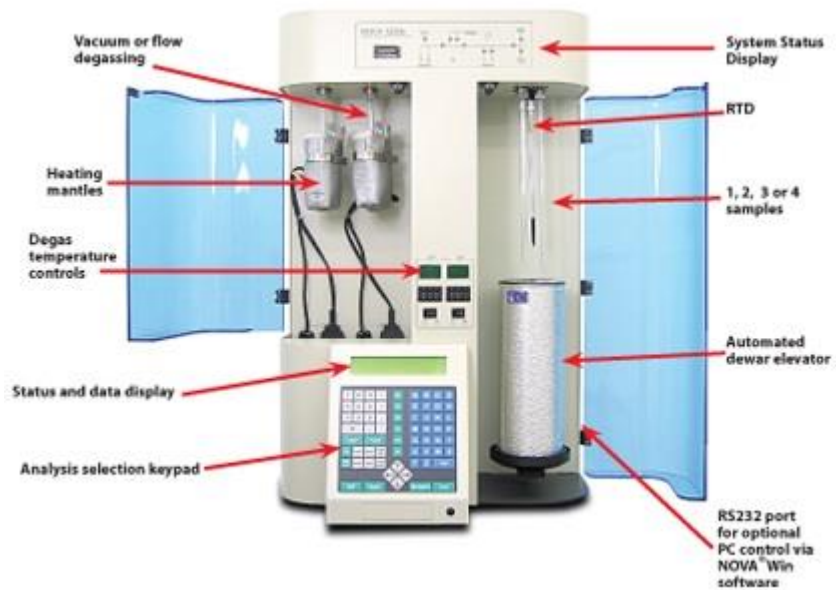
n = orde (1, 2, 3, 4, ..., n)

λ = panjang gelombang

3.10 Gas Sorption Analyzer (GSA)

Gas Sorption Analyzer (GSA) merupakan instrumen yang digunakan untuk melakukan analisis karakterisasi bahan dengan melakukan pengukuran secara fisik terhadap suatu material yakni, luas permukaan, volume pori, jari – jari pori, distribusi pori, dll. Proses pengukuran ini dilakukan untuk mengkarakterisasi suatu bahan material (Sudarlin, 2012).

Prinsip kerja alat ini menggunakan mekanisme adsorpsi gas terhadap permukaan suatu bahan padat pada berbagai tekanan dan suhu yang konstan (isoterm). Gas yang biasanya digunakan pada GSA biasanya helium untuk mikropori (< 2 nm), nitrogen untuk mesopori (2 – 5 nm), atau argon untuk makropori (> 5 nm) (Adamson *et all*, 1967).



Gambar 9. Skema alat GSA (Adamson *et al.*, 1967)

GSA hanya mengukur volume gas yang diserap oleh pori / permukaan pada padatan saat kondisi isoterm tersebut. Volume gas yang didapatkan pada berbagai tekanan tersebut diplot pada grafik volume gas (V) vs tekanan relatif (P/P_0) (Adamson *et al.*, 1967).

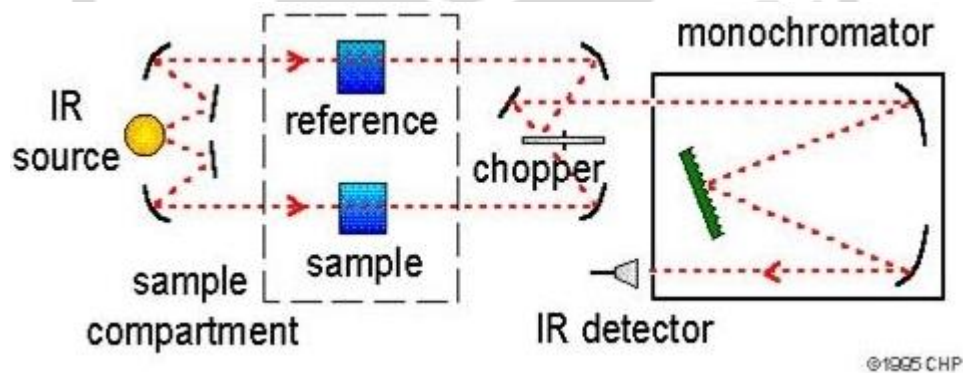
Data yang diperoleh, kemudian dikembangkan dengan menggunakan berbagai pilihan metode dan model perhitungan yang kemudian dikembangkan untuk dapat mengetahui menjadi data untuk luas permukaan, volume pori, jari – jari pori. Proses pengembangan perhitungan mengenai luas permukaan dapat menggunakan teori BET, Langmuir, t-plot dan lain – lain.

3.11 *Fourier Transform Infra-Red Spectroscopy (FTIR)*

Spektrofotometer FTIR singkatan dari Fourier Transform InfraRed adalah teknik pengukuran untuk mengumpulkan spektrum inframerah. Energi yang diserap sampel pada berbagai frekuensi sinar inframerah akan direkam kemudian akan diteruskan ke interferometer. Selanjutnya sinar pengukuran sampel diubah menjadi

interferogram (Skoog dkk, 1998). Fourier Transform Infra-red Spectroscopy (FTIR) merupakan bagian dari ilmu spektroskopi yang digunakan untuk menentukan gugus fungsi molekul senyawa organik maupun anorganik dengan mengetahui struktur dan karakterisasi ikatan pada senyawa tersebut. Spektrofotometri ini lebih banyak digunakan dalam analisis kualitatif suatu senyawa (Nakamoto, 1986).

FTIR dapat digunakan dalam mengidentifikasi material yang belum diketahui serta dapat menentukan kualitas dari sampel serta jumlah komponen di dalam campuran sampel. Adapun keuntungan dari FTIR ini diantaranya ialah praktis, memiliki sensitivitas yang tinggi dalam identifikasi sampel bahkan dalam sampel yang kecil sekalipun (Muyonga, 2004). Prinsip kerja spektrofotometer infra merah sama dengan spektrofotometer yang lainnya yakni interaksi energi dengan suatu materi.



Gambar 10. Skema Alat FTIR (Sitorus, 2009)

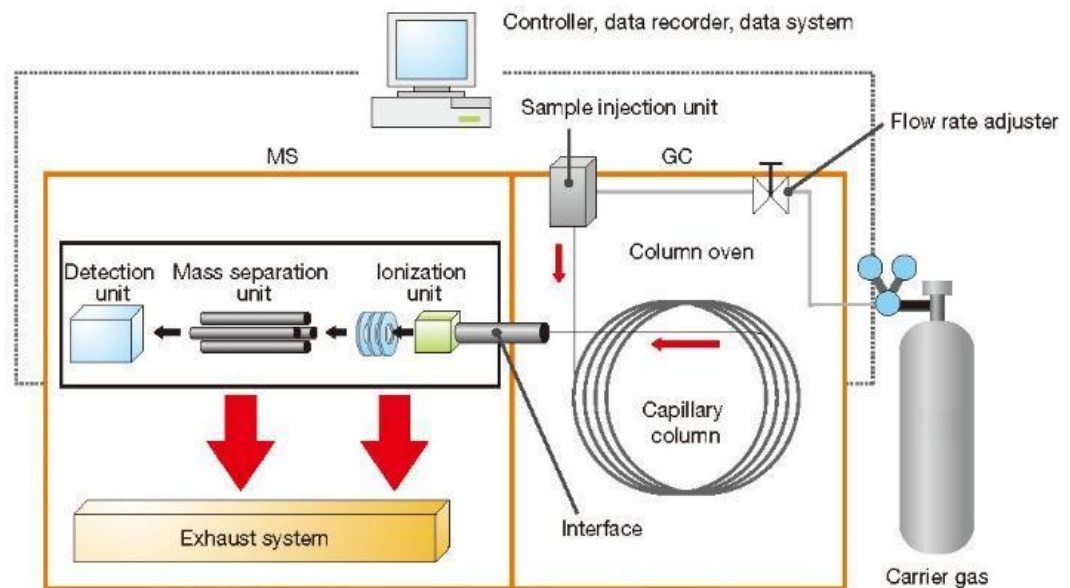
Radiasi yang diterima oleh detektor merupakan frekuensi dari cahaya spektra infra merah berupa gelombang monokromatis. Spektra infra merah dikumpulkan untuk melihat jumlah energi yang diserap dan puncak serapan yang muncul, mengidentifikasi gugus fungsi dan selanjutnya dibandingkan dengan tabel referensi (Giwangkara, 2006). Sinar inframerah mempunyai panjang gelombang yang lebih panjang dibandingkan dengan UV-Vis, sehingga energinya lebih rendah dengan bilangan gelombang antara $600\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$. Sinar inframerah hanya dapat menyebabkan vibrasi (getaran) pada ikatan baik berupa rentangan (*stretching*)

maupun berupa bengkokan (bending). Energi vibrasi untuk molekul adalah spesifik. Namun pada spektroskopi IR lebih diperuntukkan untuk menentukan adanya gugus-gugus fungsional utama dalam suatu sampel yang diperoleh berdasarkan bilangan yang dibutuhkan untuk vibrasi tersebut (Sitorus, 2009).

3.12 Gas Chromatography-Mass Spectra (GC-MS)

Kromatografi gas merupakan suatu cara kromatografi dimana sampel diuap dan diinjeksikan ke dalam bagian atas dari kolom. Sampel kemudian dibawa melalui kolom oleh gas pembawa yang bersifat inert. Didalam kolom sendiri telah ada fasa diam (Rubiyanto, 2017).

Prinsip kromatografi gas (GC) larutan sampel yang disuntikan ke dalam instrumen memasuki aliran gas yang mengangkut sampel ke dalam tabung pemisahan yang dikenal sebagai “kolom” dan digunakan gas pembawa yaitu gas Helium atau nitrogen. Semua komponen yang terkandung dalam larutan akan dipisahkan di dalam kolom dan detektor yang tersedia akan mengukur berbagai jumlah komponen yang keluar dari kolo sesuai dengan karakteristik dari senyawa tersebut (Fessenden, 1982).



Gambar 11. Skema Alat GC (Roth, 1988)

3.13 Hipotesis

Berdasarkan penjelasan dalam latar belakang, tinjauan pustaka dan landasan teori, maka hipotesisnya yaitu :

1. Katalis ZnO-PILS dan ZnO-PCH dapat disintesis melalui modifikasi saponit menjadi lempung terpillar dan heterostruktur lempung berpori.
2. Penambahan katalis ZnO-PILS dan ZnO-PCH dapat meningkatkan produksi isopulegol.
3. Perbedaan karakteristik antara katalis ZnO-PILS dan ZnO-PCH akan memberikan presentase konversi yang berbeda.

