



UNIVERSITAS INDONESIA

**SINTESIS PARASETAMOL DARI *p*-AMINOPHENOL DAN
ASAM ASETAT GLASIAL MENGGUNAKAN KATALIS
BERBASIS BENTONIT ALAM**

SKRIPSI

Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Sarjana Teknik

**KARTINI APRILIYANA VIRGINE
0606043143**

**FAKULTAS TEKNIK
PROGRAM STUDI TEKNIK KIMIA
DEPOK
DESEMBER 2008**

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

**Skripsi ini adalah hasil karya saya sendiri,
dan semua sumber baik yang dikutip maupun dirujuk
telah saya nyatakan dengan benar.**

Nama : Kartini Apriliyana Virgine

NPM : 0606043143

Tanda Tangan : 

Tanggal : 31 Desember 2008

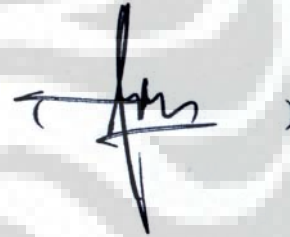
HALAMAN PENGESAHAN

Skripsi ini diajukan oleh :
Nama : Kartini Apriliyana Virgine
NPM : 0606043143
Program Studi : Teknik Kimia
Judul Skripsi : Sintesis Parasetamol dari *p*-Aminophenol dan Asam Asetat Glasial Menggunakan Katalis Berbasis Bentonit Alam

Telah berhasil dipertahankan di hadapan Dewan Penguji dan diterima sebagai bagian persyaratan yang diperlukan untuk memperoleh gelar Sarjana Teknik pada Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia.

DEWAN PENGUJI

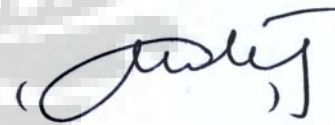
Pembimbing : Dr. Ir. Setijo Bismo, DEA



Penguji : Dr. Ir. Nelson Saksono, MT



Penguji : Ir. Yuliusman, MEng



Ditetapkan di : Depok

Tanggal : 23 Desember 2008

KATA PENGANTAR

Puji syukur penulis panjatkan kepada Tuhan Yang Maha Esa, karena atas berkat dan rahmat-Nya, penulis dapat menyelesaikan skripsi ini. Penulisan skripsi ini dilakukan dalam rangka memenuhi salah satu syarat untuk mencapai gelar Sarjana Teknik Jurusan Teknik Kimia pada Fakultas Teknik Universitas Indonesia. Penulis menyadari bahwa penyelesaian penulisan skripsi ini tidak terlepas dari bantuan dan bimbingan dari berbagai pihak, dari masa perkuliahan sampai pada penyusunan skripsi ini. Oleh karena itu, penulis mengucapkan terima kasih kepada Dr. Ir. Setijo Bismo, DEA, selaku dosen pembimbing yang telah menyediakan waktu, tenaga, dan pikiran untuk mengarahkan penulis dalam penyusunan skripsi ini. Penulis juga ingin mengucapkan terima kasih kepada berbagai pihak, di antaranya:

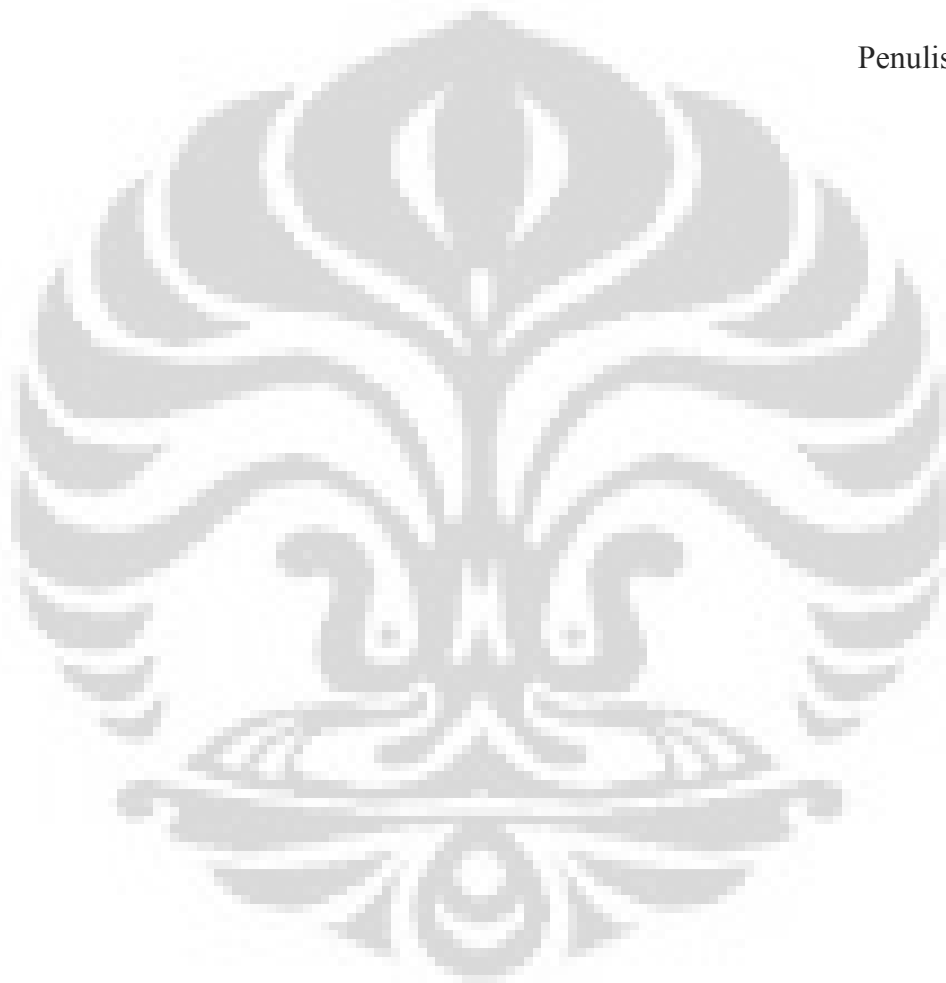
1. Dr. Ir. Widodo W. Purwanto, DEA selaku Ketua Departemen Teknik Kimia FT-UI.
2. Direktur dan karyawan PT. Riasima Abadi Farma yang telah banyak membantu dalam usaha menyelesaikan penelitian ini.
3. Dr. Ir. Slamet, MT, Ir. Rita Arbianti, Msi, dan Tania Surya Utami, ST, MT, untuk penyusunan skripsi dalam tim penelitian rekayasa katalis dan sintesis parasetamol.
4. Bambang Heru Susantu, ST, MT, selaku pembimbing akademis.
5. Ir. Yuliusman, MEng, selaku koordinator tugas akhir.
6. Seluruh staf pengajar di lingkungan Departemen Teknik Kimia.
7. Papa, Mama, Robin dan Sisilia yang telah memberikan bantuan dukungan material dan moral.
8. Sahabat-sahabat ekstensi angkatan 2006 yang telah bekerja sama dan membantu penulis dalam kuliah dan saat menyelesaikan skripsi ini. Untuk Tari sebagai rekan di laboratorium, terima kasih untuk kerjasama dalam penyelesaian penelitian dan penulisan skripsi ini.
9. Jajat Sudrajat, Mas Eko, dan Wanizal atas bantuannya di laboratorium.

10. Pihak-pihak yang tidak dapat disebutkan satu persatu.

Akhir kata, penulis berharap Tuhan Yang Maha Esa berkenan membalas segala kebaikan semua pihak yang telah membantu. Semoga skripsi ini membawa manfaat bagi pengembangan ilmu.

Depok, Desember 2008

Penulis



**HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI
TUGAS AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS**

Sebagai sivitas akademik Universitas Indonesia, penulis yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama : Kartini Apriliyana Virgine
NPM : 0606043143
Program studi : Teknik Kimia
Departemen : Teknik Kimia
Fakultas : Teknik
Jenis Karya : Skripsi

Demi pengembangan ilmu pengetahuan, menyetujui untuk memberikan kepada Universitas Indonesia **Hak Bebas Royalti Noneksklusif (*Non-exclusive Royalty-Free Right*)** atas karya ilmiah penulis yang berjudul:

**”Sintesis Parasetamol dari *p*-Aminophenol dan Asam Asetat Glisial
Menggunakan Katalis Berbasis Bentonit Alam”**

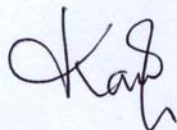
Beserta perangkat yang ada (jika diperlukan). Dengan Hak Bebas Royalti Noneksklusif ini Universitas Indonesia berhak menyimpan, mengalihmedia/formatkan, mengelola dalam bentuk pangkalan data (*database*), merawat, dan mempublikasikan tugas akhir penulis selama tetap mencantumkan nama penulis sebagai penulis/pencipta dan sebagai pemilik Hak Cipta.

Demikian pernyataan ini penulis buat dengan sebenarnya.

Dibuat di : Depok

Pada tanggal : 31 Desember 2008

Yang Menyatakan,



(Kartini Apriliyana Virgine)

ABSTRAK

Nama : Kartini Apriliyana Virgine
Program Studi : Teknik Kimia
Judul : Sintesis Parasetamol dari *p*-Aminophenol dan Asam Asetat Glisial Menggunakan Katalis Berbasis Bentonit Alam.

Parasetamol merupakan salah satu obat yang paling banyak dikonsumsi masyarakat. Keterbatasan asam asetat anhidrida (AAA) sebagai bahan baku sintesis parasetamol memicu pengembangan reaksi alternatif berbahan baku asam asetat glasial (AAG) dengan memanfaatkan katalis berbasis bentonit alam. Pengembangan reaksi alternatif ini diawali dengan preparasi katalis, karakterisasi katalis, penentuan katalis terbaik, dan penentuan kondisi operasi dengan melakukan variasi kondisi meliputi suhu, perbandingan molar *p*-aminophenol (PAP) dan AAG, dan waktu reaksi. Preparasi bentonit ini menghasilkan 4 jenis katalis, yaitu BA (bentonit alam), BS (bentonit sintetis), HB (H-bentonit), dan ZnB (Zn-Bentonit). Berdasarkan persentase terkonversi, diperoleh dua katalis terbaik untuk reaksi alternatif pada sintesis parasetamol, yaitu BA (dengan konversi PAP 71,79 %) dan BS (dengan konversi PAP 58,20 %).

Kata kunci:

Parasetamol, *p*-aminophenol, asam asetat glasial, bentonit

ABSTRACT

Name : Kartini Apriliyana Virgine
Study Program : Chemical Engineering
Title : Synthesis of Paracetamol (Acetaminophen) from *p*-Aminophenol and Acetic Acid Glacial Using Catalysts based on Natural Bentonite (Montmorillonite)

Paracetamol is commonly and widely used by people as analgesic and antipyretic. The lack of acetic anhydride (AAA) as material in synthesis of paracetamol encourage an alternative method in reaction using acetic acid glacial (AAG) as primary reacting material with natural bentonite as catalyst. The alternative reaction consist of catalyst preparation, characterization of catalyst, choice of best catalyst, and choice of operation condition with all variation condition in temperature, molar ratio of *p*-aminophenol and AAG, and reaction time. Preparation of bentonite gets four kinds of catalyst, which are BA (natural bentonite), BS (activated bentonite), HB (H-bentonite), and ZnB (Zn-bentonite). Concerning the percentage conversion, two best catalysts for this alternative reaction are BA (71.79 %-conversion based on PAP) and BS (58.20 %-conversion based on PAP).

Key words:

Paracetamol (Acetaminophen), *p*-aminophenol, acetic acid glacial, bentonite

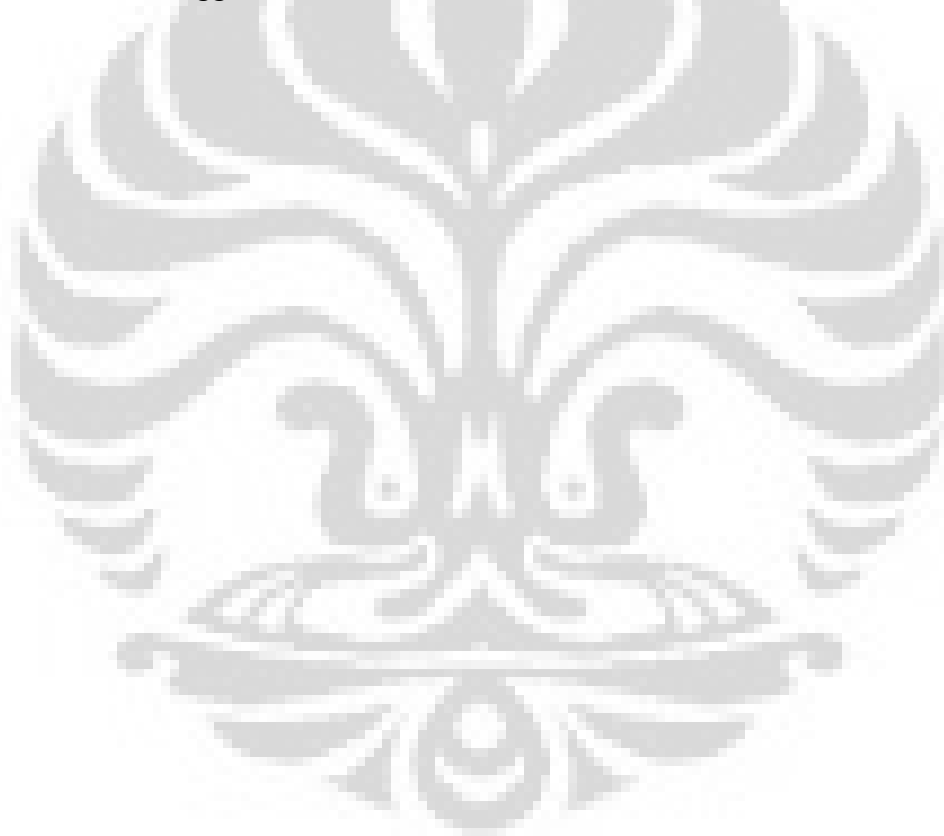
DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	i
LEMBAR PENGESAHAN	ii
KATA PENGANTAR	iii
LEMBAR PERSETUJUAN PUBLIKASI KARYA ILMIAH	v
ABSTRAK	vi
DAFTAR ISI	vii
DAFTAR TABEL	ix
DAFTAR GAMBAR	x
DAFTAR LAMPIRAN	xi
1. PENDAHULUAN	1
1.1. Latar Belakang	1
1.2. Perumusan Masalah	2
1.3. Tujuan Penelitian	2
1.4. Batasan Masalah	3
1.5. Sistematika Penulisan	3
2. TINJAUAN PUSTAKA	5
2.1. Parasetamol	5
2.2. <i>p</i> -Aminophenol	6
2.3. Asam Asetat	6
2.3.1. Sifat-sifat kimia	7
2.4. Katalis	8
2.4.1. Bentonit Alam	8
2.4.1.1. Sejarah Pembentukan Bentonit	9
2.4.1.2. Sifat Fisika Bentonit	11
2.4.1.3. Sifat Kimia Bentonit	12
2.4.1.4. Aktivasi Bentonit	13
2.4.2. Karakterisasi Katalis Berbasis Bentonit Alam	16
2.4.2.1. Luas Permukaan dengan Metode BET	16
2.4.2.2. Karakterisasi Menggunakan Metode XRD	18
2.4.2.3. Karakterisasi Menggunakan Metode FTIR	18
2.5. Reaksi Asilasi	20
2.5.1. Mekanisme Reaksi Asilasi pada Senyawaan Aromatik	20
2.5.2. Reaksi Asetilasi dengan Asam Asetat Anhidrida	23
2.5.3. Reaksi Asetilasi dengan Asam Asetat Glasial	24
2.6. Pemisahan (Filtrasi)	25
2.7. Rekristalisasi dan Pemurnian	26
2.8. Analisis Kadar Parasetamol dengan Spektrofotometer UV-Vis	27
2.9. Perolehan (<i>Yield</i>)	28
2.10. Konversi	29
3. METODE PENELITIAN	30
3.1. Prosedur Kerja Penelitian	30
3.2. Lokasi Penelitian	32
3.3. Bahan dan Alat Penelitian	32

3.3.1.	Bahan Penelitian	33
3.3.2.	Alat Penelitian	33
3.4.	Pelaksanaan Penelitian.....	34
3.4.1.	Preparasi Katalis	34
3.4.1.1.	Preparasi Pendahuluan	34
3.4.1.2.	Preparasi Katalis Padatan Asam (H-bentonit)	35
3.4.1.3.	Preparasi Katalis Zn-Bentonit.....	35
3.4.2.	Karakterisasi Katalis Berbasis Bentonit Alam.....	36
3.4.2.1.	Pengukuran Luas Permukaan dengan Metode BET	37
3.4.2.2.	Analisis Difraksi Sinar X.....	37
3.4.2.3.	Analisis FTIR.....	38
3.4.3.	Prosedur Proses Sintesis Dengan Katalis.....	38
3.4.4.	Penentuan Kondisi Operasi Optimum	40
3.4.4.1.	Variasi Suhu.....	40
3.4.4.2.	Variasi Perbandingan Molar	40
3.4.4.3.	Variasi Waktu Sintesis.....	41
3.4.5.	Analisis Produk Parasetamol	41
3.4.5.1.	Penetapan Kurva Kalibrasi <i>p</i> -Aminophenol (PAP) Standar	41
3.4.5.2.	Penetapan Kadar <i>p</i> -Aminophenol (PAP)-bebas dalam <i>Mother liquor</i>	42
4.	HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN	43
4.1.	Preparasi dan Karakterisasi Katalis Berbasis Bentonit Alam	43
4.1.1.	Preparasi Pendahuluan.....	43
4.1.2.	Preparasi Padatan Asam (H-Bentonit)	44
4.1.3.	Preparasi Zn-Bentonit	44
4.2.	Karakterisasi Katalis Berbasis Mineral Alam (Bentonit)	45
4.2.1.	Luas Permukaan Menggunakan BET	45
4.2.2.	Karakterisasi Bentonit Menggunakan XRD	47
4.2.3.	Karakterisasi Bentonit Menggunakan FTIR	47
4.3.	Penentuan Katalis Bentonit Terbaik	49
4.4.	Penentuan Kondisi Operasi Optimum	52
4.4.1.	Variasi Suhu.....	52
4.4.2.	Variasi Perbandingan Molar	54
4.4.3.	Variasi Waktu Sintesis.....	54
4.5.	Analisis Produk Akhir Parasetamol	56
4.5.1.	Photo Kristal Parasetamol.....	56
4.5.2.	Analisis Kristal Parasetamol	58
5.	KESIMPULAN DAN SARAN	60
5.1.	Kesimpulan	60
5.2.	Saran	60
	DAFTAR PUSTAKA.....	62

DAFTAR TABEL

Tabel 3.1. Jumlah PAP, AAG, dan Katalis pada Variasi Perbandingan Molar.....	40
Tabel 4.1. Kode Katalis Bentonit.....	45
Tabel 4.2. Luas Permukaan Bentonit.....	45
Tabel 4.3. Hasil Absorbansi PAP-bebas pada <i>Mother liquor</i>	50
Tabel 4.4. Persentase PAP Terkonversi Menggunakan Bentonit.....	51
Tabel 4.5. Persentase PAP Terkonversi Berdasarkan Variasi Suhu.....	52
Tabel 4.6. Persentase PAP Terkonversi Berdasarkan Variasi Perbandingan Molar PAP terhadap AAG.....	54
Tabel 4.7. Persentase PAP Terkonversi Berdasarkan Variasi Waktu Sintetis.....	55
Tabel 4.8. Analisis Pemerian Kristal Parasetamol Hasil Sintesis Menggunakan Katalis BS dan ZnB.....	58



DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1.	Struktur Parasetamol	5
Gambar 2.2.	Struktur Kimia <i>p</i> -Aminophenol	6
Gambar 2.3.	Struktur Kimia Asam Asetat	6
Gambar 2.4.	Dimer Siklis Asam Asetat	7
Gambar 2.5.	Struktur Lapisan Montmorilonit	11
Gambar 2.6.	Reaksi Hidrolisis pada Suhu Kalsinasi	15
Gambar 2.7.	Klasifikasi <i>Isoterm</i> Langmuir	17
Gambar 2.8.	Diagram Alir FTIR	20
Gambar 2.9.	Reaksi Asilasi Asetil Klorida dan Aluminium Klorida	20
Gambar 2.10.	Reaksi Alkilasi dan Asilasi	21
Gambar 2.11.	Reaksi Substitusi Elektrofilik	21
Gambar 2.12.	Reaksi Pembentukan Produk Orto dan Para	22
Gambar 2.13.	Reaksi Pembentukan Produk Meta	22
Gambar 2.14.	Reaksi Elektrofilik Kedua	23
Gambar 2.15.	Reaksi Asetilasi Amina dengan Asam Asetat Anhidrida	23
Gambar 2.16.	Reaksi Asetilasi <i>p</i> -Aminophenol dengan Asam Asetat Anhidrida	23
Gambar 2.17.	Reaksi Pembentukan Kation Asilium	24
Gambar 2.18.	Reaksi Ion Asilium dengan <i>p</i> -Aminophenol	24
Gambar 2.19.	Reaksi Asetilasi <i>p</i> -Aminophenol dengan Asam Asetat Glasial	25
Gambar 2.20.	Diagram Sederhana Filtrasi	26
Gambar 3.1	Diagram Alir Penelitian	30
Gambar 4.1.	Karakterisasi Bentonit Menggunakan Metode BET	46
Gambar 4.2.	Hasil Karakterisasi BA dan BS Menggunakan XRD	47
Gambar 4.3.	Hasil Karakterisasi Bentonit Menggunakan FTIR	48
Gambar 4.4.	Reaksi Asetilasi PAP dan AAG	49
Gambar 4.5.	Persentase PAP Terkonversi Menggunakan Bentonit	51
Gambar 4.6.	Grafik Hubungan Variasi Suhu terhadap % PAP	53
Gambar 4.7.	Kurva Hubungan Variasi Waktu Sintesis terhadap %PAP Terkonversi	56
Gambar 4.8.	Foto Kristal Parasetamol	57

DAFTAR LAMPIRAN

LAMPIRAN 1	Karakterisasi Katalis Menggunakan Metode BET
LAMPIRAN 2	Karakterisasi Katalis Menggunakan XRD
LAMPIRAN 3	Karakterisasi Katalis Menggunakan FTIR
LAMPIRAN 4	Analisis PAP dalam <i>Mother Liquor</i>
LAMPIRAN 5	Analisis Kristal Parasetamol
LAMPIRAN 6	Reaktor Sintesis Parasetamol



BAB I

PENDAHULUAN

1.1. Latar Belakang

Parasetamol (*N*-acetyl-*p*-aminophenol, C₈H₉NO₂) adalah obat yang banyak digunakan secara luas dan digunakan untuk menurunkan panas badan yang disebabkan oleh karena infeksi atau sebab yang lainnya. Disamping itu, parasetamol juga dapat digunakan untuk meringankan gejala nyeri dengan intensitas ringan sampai sedang. Efek ini disebut analgesik dan antipiretik. Parasetamol mempunyai sifat analgesik, antipiretik, dan tidak mempunyai efek anti inflamasi. Obat yang mempunyai nama generik *acetaminophen* ini, dijual di pasaran dengan ratusan nama dagang. Beberapa diantaranya adalah Sanmol, Pamol, Fasidol, Panadol, Itramol dan lain lain.

Acetaminophen pertama kali ditemukan pada tahun 1852 oleh ahli kimia Perancis, **Charles Frederic Gerhardt** (penemu aspirin). Hasil penelitiannya diabaikan, sampai ahli kimia dari Jerman, **Harmon Northrop Morse** (1848–1920) mensintesis senyawa ini pada tahun 1873. Parasetamol disintesis oleh Morse dengan mereduksi *p*-nitrophenol dengan asam asetat glasial menggunakan katalis timah putih (Sn).

Kemudian **Vignolo** menyederhanakan sintesis parasetamol melalui reaksi asetilasi *p*-aminophenol sebagai material dengan asam asetat glasial menggunakan katalis timah putih (Sn). Karena karakteristik sintesis tersebut yang lambat dan juga perolehannya (*yield*) yang rendah, maka **Friedlander** memodifikasi reaksi asetilasi *p*-aminophenol (dari *p*-nitrophenol) dengan mengganti asam asetat glasial menjadi asam asetat anhidrida menggunakan katalis Asam Lewis (AlCl₃).

Salah satu bahan baku utama dalam pembuatan parasetamol adalah anhidrida asam asetat, senyawa yang relatif mahal dan dibatasi peredarannya, karena merupakan bahan baku pembuatan heroin dari morfin. Di samping itu juga, mulai tahun 2003, Pemerintah RI semakin memperketat keberadaan bahan prekursor untuk pembuatan narkotika dan psikotropika. Selama ini kebocoran narkotika dan psikotropika di jalur resmi cenderung pada prekursor kedua zat

tersebut (Slamet, 2003). Oleh karena itu, semakin banyak importir dan atau pemasok anhidrida asam asetat yang kesulitan melangsungkan perdagangan senyawa tersebut.

Penelitian ini dilakukan untuk mengembangkan sintesis parasetamol tanpa menggunakan bahan baku asam asetat anhidrida. Pada dasarnya, penelitian ini menggunakan metode sintesis seperti yang dilakukan Vignolo, yaitu reaksi asetilasi *p*-aminophenol menggunakan asam asetat glasial. Pengembangan sintesis yang akan dilakukan adalah dengan menggunakan katalis padatan asam berbasis mineral alam (bentonit) pada berbagai kondisi operasi yang berbeda.

1.2. Perumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang, yang menjadi permasalahan dalam penelitian adalah:

1. Apakah bisa asam asetat glasial dapat menggantikan asam asetat anhidrida sebagai bahan baku sintesis parasetamol?
2. Jika bisa digantikan, bagaimana perbedaan perolehan (*yield*) reaksi asetilasinya dibandingkan dengan sintesis yang ada (menggunakan asam asetat anhidrida)?
3. Berapa kondisi operasi optimum atau yang paling memadai dari sintesis parasetamol menggunakan asam asetat glasial dan katalis padatan berbasis mineral alam?

1.3. Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan untuk:

1. Penggunaan asam asetat glasial sebagai bahan baku pengganti asam asetat anhidrida dalam reaksi sintesis parasetamol.
2. Studi penggunaan katalis berbasis mineral alam dari Indonesia untuk proses sintesis parasetamol dari jalur (bahan baku) asam asetat glasial.
3. Menentukan kondisi operasi optimum berdasarkan perolehan (*yield*) parasetamol, kebutuhan asam asetat glasial, serta jumlah massa (gram) katalis relatif terhadap massa (mol) untuk menghasilkan sejumlah massa (mol) parasetamol.

1.4. Batasan Masalah

Ruang lingkup permasalahan dalam penelitian ini adalah:

1. Asam asetat glasial yang digunakan adalah produksi lokal dari PT. Riasima Abadi Farma.
2. *p*-aminophenol adalah produk impor yang digunakan oleh PT. Riasima Abadi Farma.
3. Katalis dibuat dari mineral alam, yaitu bentonit (*montmorillonite*), yang berasal dari daerah Nanggung, Kabupaten Bogor, Jawa Barat.
4. Reaksi asetilasi yang dilakukan adalah antara *p*-aminophenol dengan asam asetat glasial (AAG) pada tekanan atmosferik dan suhu antara 80 – 120 °C
5. Penelitian dilakukan dalam skala laboratorium dan dengan menggunakan proses reaksi secara *batch*.
6. Katalis yang digunakan dapat diregenerasi melalui pemisahan katalis (padatan) bentonit dari campuran reaksi dengan melakukan dekantasi atau dengan melalui filtrasi sederhana (melalui corong Büchner).
7. Penelitian akan dilaksanakan di Laboratorium Rekayasa Produk Kimia dan Alam (RPKA), Laboratorium Dasar Proses Kimia (DPK), Laboratorium Separasi dan laboratorium di luar FT-UI.

1.5. Sistematika Penulisan

Makalah ilmiah disusun secara sistematika yang terdiri dari lima bab yaitu:

BAB I PENDAHULUAN

Bab ini yang terdiri dari latar belakang masalah, perumusan masalah, tujuan penulisan, batasan masalah serta sistematika penulisan

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

Berisi tentang teori-teori mengenai parasetamol, reaksi sintesis parasetamol, *p*-aminophenol, asam asetat glasial, bentonit alam, karakterisasi bentonit, dan teori-teori yang mendukung lainnya.

BAB III METODE PENELITIAN

Bab ini berisi tentang langkah kerja dalam pengambilan data, preparasi, dan alat serta bahan yang digunakan dalam percobaan.

BAB IV HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN

Bab ini berisi hasil penelitian, analisa perbandingan antara tinjauan pustaka dan hasil percobaan di laboratorium yang sesuai dengan pembatasan pada perumusan masalah.

BAB V KESIMPULAN

Berisi tentang kesimpulan yang diperoleh dari keseluruhan penelitian.



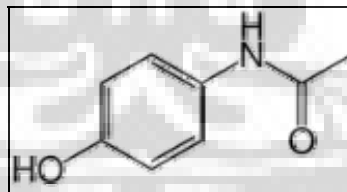
BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Parasetamol

Parasetamol termasuk dalam senyawa aromatik amida dan berbentuk padatan kristal putih dengan titik leleh 169 °C (336 °F). Kelarutannya dalam air dingin adalah 1,43 g/100 cm³ tetapi sangat larut dalam air hangat (5 g/100 cm³), sedangkan dalam etanol adalah 14 g/100 cm³. Parasetamol atau asetaminofen (N – asetil – 4 Aminofenol, C₈H₉NO₂), dengan berat molekul 151,16 g/mol dan mengandung tidak kurang dari 98 % dan tidak lebih dari 101,0% C₈H₉NO₂. Pemerian hablur atau serbuk hablur berwarna putih tidak berbau dan rasa pahit. Kelarutan dalam 70 bagian air dan 7 bagian etanol (95 %) P, dalam 13 bagian aseton P, dalam 40 bagian gliserol P, dalam 9 bagian propilenglikol P, dan larut dalam larutan alkalihidroksida (FI, 1995).

Kendali mutu parasetamol meliputi penentuan perbedaan konformasi kristal dengan senyawa yang sama, dengan pengaruh sifat fisika, kimia, farmasi dan teknologi, dan kandungan pelarut yang mempengaruhi stabilitas zat (Petri, 2005)



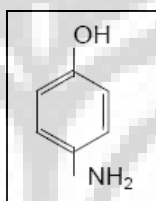
Gambar 2.1. Struktur Parasetamol
(Wikipedia, 2008)

Parasetamol terdiri dari rantai cincin benzena, yang disubstitusi oleh gugus hidroksil dan atom nitrogen dari gugus amida dalam konfigurasi *para* (1,4) seperti pada Gambar 2.1. Gugus amidanya adalah asetamida (etanamida). Gugus fungsi amida aromatik merupakan sistem terkonjugasi, sebagai pasangan dalam hidroksil hidrogen, awan pi benzena, nitrogen berpasangan, orbital *p* pada karbon karbonil, dan berpasangan dengan oksigen karbonil yang keseluruhannya terkonjugasi. Dua gugus yang aktif membuat cincin benzena sangat reaktif terhadap substitusi

elektrofilik aromatik. Sebagai substituenya adalah orto, para dan posisi lain yang berpengaruh terhadap para, semua posisi dalam cincin tidak lebih aktif dari posisi para (Wikipedia, 2008).

2.2. *p*-Aminophenol

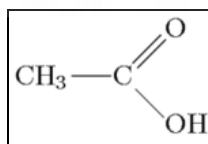
p-Aminophenol, (1-hydroxy-4-aminobenzene, C₆H₇NO), termasuk dalam senyawa amina dan berbentuk kristal atau serbuk berwarna coklat terang. Senyawa ini mempunyai berat molekul 109,13 g/mol dan titik leleh 190 °C (374 °F). *p*-Aminophenol mempunyai pH 10 dalam 1 % zat cair (w/w). Kelarutan dalam air adalah 0,60 - 0,65 % (w/w) pada 24 – 25 °C dan dalam alkohol 4,5 % (w/w) pada 0 °C. Struktur kimia *p*-aminophenol seperti pada Gambar 2.2. (SCCP, 2005).



Gambar 2.2. Struktur Kimia *p*-Aminophenol
(SCCP, 2005)

2.3. Asam Asetat

Asam asetat, (asam etanoat atau asam cuka) adalah senyawa kimia asam organik yang dikenal sebagai pemberi rasa asam dan aroma dalam makanan. Asam cuka memiliki rumus empiris C₂H₄O₂. Rumus ini seringkali ditulis dalam bentuk CH₃-COOH, CH₃COOH, atau CH₃CO₂H. Struktur kimia dari asam asetat seperti pada Gambar 2.3.



Gambar 2.3. Struktur Kimia Asam Asetat
(Wikipedia, 2008)

Asam asetat merupakan nama trivial atau nama dagang dari senyawa ini, dan merupakan nama yang paling dianjurkan oleh IUPAC. Nama ini berasal dari

Universitas Indonesia

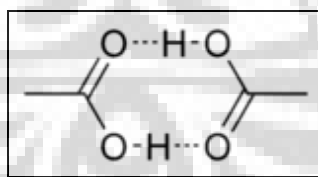
kata Latin *acetum*, yang berarti cuka. Nama sistematis dari senyawa ini adalah asam etanoat. Asam asetat murni atau asam asetat glasial (nama trivial) merupakan cairan higroskopis tak berwarna, dan memiliki titik beku 16,7 °C. Asam asetat glasial merupakan asam asetat yang tidak bercampur air. Disebut demikian karena asam asetat bebas-air membentuk kristal mirip es pada 16,7 °C, sedikit di bawah suhu ruang.

Asam asetat glasial memiliki banyak perbedaan sifat dengan larutan asam asetat dalam air, sehingga banyak ahli kimia yang mempercayai bahwa keduanya sebenarnya adalah dua zat yang berbeda. Ahli kimia Perancis, **Pierre Adet** akhirnya membuktikan bahwa kedua zat ini sebenarnya sama.

2.3.1. Sifat-sifat kimia

Atom hidrogen (H) pada gugus karboksil ($-\text{COOH}$) dalam asam karboksilat seperti asam asetat dapat dilepaskan sebagai ion H^+ (proton), sehingga memberikan sifat asam. Asam asetat merupakan asam lemah monoprotik dengan nilai $\text{pK}_a = 4,8$. Basa konjugasinya adalah asetat (CH_3COO^-). Sebuah larutan 1,0 M asam asetat (kira-kira) sama dengan konsentrasi pada cuka rumah yang memiliki pH sekitar 2,4.

Asam asetat membentuk dimer karena adanya pengaruh gaya dari ikatan jembatan hidrogen. Dimer siklis dari asam asetat, garis putus-putus melambangkan ikatan hidrogen seperti Gambar 2.4.



Gambar 2.4. Dimer Siklis Asam Asetat

(Wikipedia, 2008)

Struktur kristal asam asetat menunjukkan bahwa molekul-molekul asam asetat berpasangan membentuk dimer yang dihubungkan oleh ikatan jembatan hidrogen. Dimer dapat dideteksi pada uap bersuhu 120 °C dan terjadi pada larutan encer di dalam pelarut yang tidak berikatan-hidrogen dan kadang-kadang pada cairan asam asetat murni. Dimer dapat rusak dengan adanya pelarut berikatan jembatan hidrogen (misalnya air). Entalpi disosiasi dimer tersebut diperkirakan

Universitas Indonesia

65,0–66,0 kJ/mol, entropi disosiasi sekitar 154–157 Jmol⁻¹K⁻¹. Sifat dimerisasi ini juga dimiliki oleh asam karboksilat sederhana lainnya (Wikipedia, 2008).

2.4. Katalis

Katalis adalah suatu zat yang mempercepat laju reaksi kimia pada suhu tertentu, tanpa mengalami perubahan atau terpakai oleh reaksi itu sendiri. Katalis memungkinkan reaksi berlangsung lebih cepat atau memungkinkan reaksi pada suhu lebih rendah akibat perubahan laju reaksi (kinetika) yang dipicunya terhadap pereaksi. Suatu katalis berperan dalam reaksi, tetapi bukan sebagai pereaksi ataupun produk. Katalis menyediakan suatu jalur pilihan dengan energi aktivasi yang lebih rendah sehingga mengurangi energi yang dibutuhkan untuk berlangsungnya reaksi (Wikipedia, 2008).

Suatu katalis padatan terdiri dari tiga komponen utama, yaitu (1) fasa aktif yang berfungsi untuk mempercepat dan mengarahkan reaksi, (2) penyangga berfungsi untuk memberikan luas permukaan yang lebih besar bagi fasa aktif, dan (3) promotor berfungsi untuk meningkatkan kinerja katalis. Berdasarkan fasanya, material katalis dapat digolongkan menjadi katalis homogen dan katalis heterogen. Katalis homogen ialah katalis yang mempunyai fasa sama dengan fasa campuran reaksinya, sedangkan katalis heterogen adalah katalis yang berbeda fasa dengan campuran reaksinya (Hidayat, 2007).

2.4.1. Bentonit Alam

Nama ini diusulkan pertama kali oleh **Knight** (1898) untuk nama sejenis lempung koloid yang ditemukan pada formasi Benton Rock Creek Wyoming Amerika Serikat. Penamaan istilah bentonit diusulkan sebagai pengganti dari istilah nama lain sebelumnya yaitu *Soapy Clay* atau Taylorit yang dipopulerkan oleh **Taylorite** (1888). Sedangkan nama monmorilonit itu sendiri berasal dari Perancis pada tahun 1847 untuk penamaan sejenis lempung yang terdapat di Monmorilon Perancis yang dipublikasikan pada tahun 1853 – 1856 (Labaik, 2006).

Bentonit alam adalah tanah lempung yang berasal dari pengubahan debu vulkanik, yang mengandung mineral *smectite*, biasanya montmorilonit. Kelompok *smectite* meliputi *hectorite*, *saponite*, *beidelite* dan *nontronite* (ima-na, 1998).

Universitas Indonesia

Komposisi kimia bentonit diperkirakan terdiri dari: SiO₂ 78,2 % dan Al₂O₃ 8,87 %, sisanya adalah pengotor yang antara lain terdiri dari Fe₂O₃ 1,67 %; Na₂O 3,30 %; K₂O 2,29 %; CaO 0,70 %; MgO 0,77 %; dan LOI 3,76 % (Tekmira, 2003).

Sebagai padatan, ada tiga tipe pori yang terdapat dalam bentonit. Ruang kosong dalam padatan yang lebih kecil dari 2 nm disebut *micropores*, antara 2 nm and 50 nm disebut mesopores dan lebih besar dari 50 nm disebut *macropores*. Smectites merupakan padatan terpenting yang mengandung mesopores. Juga mengandung sejumlah kecil *micropores*. Sejumlah besar smectite terkandung dalam bentonit yang merupakan penyusun utama porositas (Muserref, 2002).

Lapisan silikat mempunyai sedikit muatan negatif yang diimbangi dengan mudahnya ion berganti dalam daerah kristal. Muatan yang lemah adalah kation (secara alami terutama didominasi oleh ion Ca²⁺, Mg²⁺ atau Na⁺) yang dapat dijerap pada daerah dengan kulit hidratnya. Proses hidrasi memproduksi kristal menjadi lebih besar. Bentonit mengandung beberapa mineral lainnya selain montmorilonit, bergantung pada kondisi alam ketika terbentuk. Mineral-mineral tersebut diantaranya meliputi kuarsa, *feldspar*, *calcite* dan *gypsum*. Kehadiran mineral ini mempengaruhi nilai industri, penurunan atau kenaikan tergantung pada aplikasinya. Bentonit mempunyai sifat koloidal kuat dan volumenya meningkat beberapa kali ketika berkontak dengan air, membentuk gelatin atau fluida viskos. Sifat khas dari bentonit (hidrasi, bertambah besar atau *swelling*, absorpsi air, viskositas, dan tiksotropi) membuat material ini bernilai untuk penggunaan yang luas dan aplikatif (Wikipedia, 2008).

2.4.1.1. Sejarah Pembentukan Bentonit

Awal terjadinya Bentonit secara umum dapat dikelompokkan menjadi empat jenis endapan yaitu hasil endapan dari proses pelapukan, hydrothermal, devitrifikasi dan endapan sedimen.

a. Proses Pelapukan

Bentonit ini terbentuk akibat proses pelapukan dari mineral-mineral penyusun batuan yang dipengaruhi oleh iklim, jenis batuan, relief muka bumi, tumbuh-tumbuhan yang berada diatas batuan tersebut. Faktor utama yang menyebabkan terbentuknya jenis mineral lempung dalam proses ini adalah komposisi mineral batuan, komposisi kimia dan daya larut air tanah.

Pembentukan mineral lempung oleh pelapukan adalah akibat reaksi ion-ion hidrogen yang terdapat dalam air tanah dengan mineral-mineral silikat. H^+ umumnya berasal dari asam karbonat yang terbentuk sebagai akibat pembusukkan oleh bakteri terhadap zat organik dalam tanah.

Pada proses pelapukan bila laju aliran air lebih cepat dibanding dengan pelarutan yang terjadi, biasanya didaerah curam maka akan terbentuk gibsit ($Al(OH)_3$) dari felspar. Dan jika laju aliran semakin rendah biasanya didaerah landai, maka dari felspar tersebut akan terbentuk kaolinit ($Al_2SiO_5(OH)_4$). Sedangkan bila laju aliran terhenti biasanya didalam cekungan, suatu reaksi yang lambat akan terjadi antara kation dengan $Al(OH)_3$ dan silika membentuk monmorilonit ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 2H_2O$).

b. Proses Hidrotermal

Proses ini berlangsung karena adanya injeksi larutan hidrotermal yang bersifat asam merembes melalui celah-celah rekahan pada batuan yang dilaluinya, sehingga mengakibatkan terjadinya reaksi antar larutan tersebut dengan batuan itu.

Pada saat reaksi berlangsung, komposisi larutan hidrotermal tersebut menjadi berubah. Unsur-unsur alkali akan dibawa kearah luar, sehingga selama proses itu berlangsung akan terjadi daerah atau zona yang berkembang dari asam ke-basa dan pada umumnya berbentuk melingkar sepanjang rekahan dimana larutan itu menginjeksinya.

Terjadinya monmorilonit sebagai mineral penyusun utama bentonit, terjadi karena adanya ubahan dari felspar plagioklas, mineral mika dan feromagnesian. Hal ini dapat terjadi dikarenakan adanya magnesium (Mg) dan kalium (K) yang berasal dari mika atau felspar. Peristiwa ini terjadi pada alterasi hidrothermal tingkat rendah.

c. Proses Devitrifikasi

Pada proses ini bentonit dapat terbentuk dari hasil mekanisme pengendapan debu vulkanik yang kaya akan gelas mengalami devitrifikasi (perubahan gelas vulkanik menjadi mineral lempung). Setelah di endapkan pada lingkungan danau atau laut.

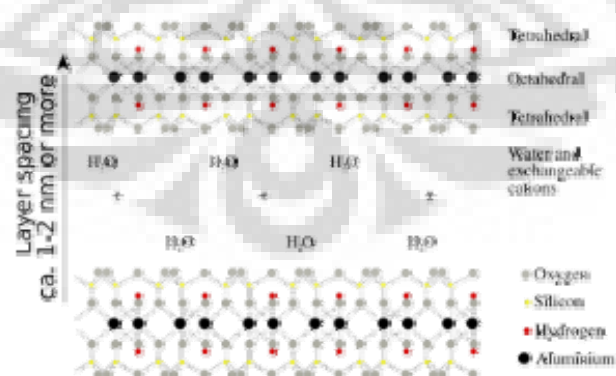
d. Proses Sedimentasi

Montmorilonit dapat terbentuk tidak saja dari tufa melainkan juga dari endapan sedimen dalam suasana basa (alkali) yang sangat silikaan (*authigenic neoformation*) atau yang biasa disebut endapan kimia. Mineral-mineral yang terbentuk secara sedimen yang tidak berasosiasi dengan tufa adalah attapulgit, sepeolit dan montmorilonit.

2.4.1.2. Sifat Fisika Bentonit

Bentonit memiliki warna yang beragam, tetapi yang paling sering dijumpai adalah dari warna kuning sampai warna kuning kehijau-hijauan. Dalam keadaan kering, bentonit berwarna krem. Titik lebur bentonit berkisar antara 1330 °C sampai 1430 °C. Bentonit sangat aktif terhadap air. Bentonit alam hasil penambangan memiliki kandungan air yang cukup tinggi, yaitu $\pm 30 - 40 \%$. Hal ini disebabkan oleh hadirnya sejumlah besar dispersi koloid dari montmorilonit dengan kemampuan untuk mengembang.

Lempung bentonit alam merupakan mineral dengan kandungan utama montmorilonit kurang lebih 85 %. Lempung tersusun dari mineral alumina silikat yang mempunyai struktur kristal berlapis (2 dimensi) dan berpori. (Sapto, 2007). Montmorilonit mempunyai struktur kristal dengan lapisan aluminium hidrosilikat dan kerangka susunan tetrahedral-oktahedral-tetrahedral, seperti terlihat pada Gambar 2.5.



Gambar 2.5. Struktur Lapisan Montmorilonit

(Wikipedia, 2008)

Unit tetrahedral terdiri dari senyawa silika, sedangkan unit-unit oktahedral terdiri dari senyawa alumina. Lapisan struktur ini cenderung membentuk formasi

datar kristal montmorilonit. Rata-rata ukuran kristalnya kurang dari 10^4 \AA , dengan demikian kristal montmorilonit memiliki luas permukaan yang cukup besar.

Kristal montmorilonit dibangun oleh sejumlah besar lapisan yang bertingkat-tingkat. Hadirnya molekul air menyebabkan kristal mengembang, karena molekul air menyusup di antara lapisan-lapisan tunggal (*swelling*). Fenomena *swelling* ini dapat mengakibatkan molekul atau struktur kristal terbelah secara tidak seimbang dalam hal muatan listrik. Kation-kation tersebut terdapat di dalam pori-pori kristal dan juga pada lapisan silikat. Dengan adanya molekul air, montmorilonit menunjukkan kecenderungan untuk terhidrasi dan air akan terperangkap di antara lapisan silika, sehingga jarak antar lapisan bertambah (Gunarwan, 1998).

2.4.1.3. Sifat Kimia Bentonit

Berdasarkan besarnya kandungan unsur Ca dan Na dalam bentonit, mineral montmorilonit dibagi menjadi dua jenis, yaitu:

1. Natrium-bentonit

Bentonit jenis ini disebut juga sebagai bentonit tipe *Wyoming*, karena mengandung ion Na^+ relatif lebih banyak jika dibandingkan dengan ion Ca^{2+} dan Mg^{2+} . Secara kasat mata, Na-bentonit mempunyai sifat mengembang apabila dicelupkan kedalam air hingga 8 kali lipat dari volume semula, sehingga dalam suspensinya akan menambah kekentalan, pH suspensi berkisar 8,5 – 9,8 (bersifat basa).

Kandungan Na_2O dalam Na-bentonit umumnya lebih besar dari 2 %. Karena sifat-sifatnya tersebut, maka mineral ini sering dipergunakan untuk lumpur pemboran, penyumbat kebocoran bendungan, bahan pencampur pembuatan cat, bahan baku farmasi, dan perekat pasir cetak pada industri pengecoran logam.

2. Kalsium-bentonit

Bentonit jenis ini disebut juga Mg-Ca-bentonit. Jenis ini mengandung kalsium (CaO) dan magnesium (MgO) lebih banyak dibandingkan natriumnya, yang mempunyai sifat sedikit menyerap air sehingga apabila didispersikan dalam air akan cepat mengendap (tidak membentuk suspensi), pH-nya berkisar 4,0 – 7,0 atau bersifat asam. Daya tukar ion pada kalsium

bentonit cukup besar dan bersifat menyerap. Karena sifat-sifat tersebut maka kalsium bentonit dipergunakan untuk bahan pemucat warna untuk minyak dan bahan penjerap larutan pewarna lainnya dalam organik (Labaik, 2006).

2.4.1.4. Aktivasi Bentonit

Selain sebagai katalis, bentonit alam (montmorilonit) merupakan mineral aluminosilikat (Al-silikat) yang banyak juga digunakan sebagai bahan baku untuk pembuatan berbagai produk di berbagai industri, salah satunya adalah katalis reaksi organik. Perubahan sifat kimia maupun fisika akibat perlakuan fisika maupun kimia tersebut dapat mengakibatkan adanya perbedaan pemanfaatannya.

Pemanasan pada bentonit bertujuan untuk mengeluarkan air yang terdapat dalam rongga-rongga atau saluran bentonit, sehingga larutan kation, gas, ataupun molekul-molekul yang mempunyai ukuran lebih kecil dari diameter saluran dapat masuk ke bagian dalam rongga bentonit.

Untuk dapat digunakan sebagai bahan yang mempunyai fungsi tersebut, montmorilonit memerlukan perlakuan awal untuk menghilangkan atau memisahkan pengotornya yang berasosiasi secara alami dengan montmorilonit. Pemisahan pengotor dilakukan secara fisika (dengan memanfaatkan perbedaan sifat-sifat fisik antara montmorilonit dan pengotornya), dan secara kimia (dengan melarutkan pengotor dan memisahkannya), baik dengan basa maupun asam, tanpa merusak struktur kristal montmorilonitnya. Pemisahan pengotor secara kimia dan fisika membuat lempung aluminosilikat tersebut memiliki *porosity* (porositas) dan *specific surface area* (luas permukaan spesifik) yang besar sehingga akan memiliki sifat *adsorption* (penjerapan) yang besar pula.

Perlakuan kimia dilakukan untuk mengurangi unsur-unsur alkali, dengan menggunakan basa lemah (amonium hidroksida), asam lemah (asam sitrat dan oksalat) dan asam kuat (asam sulfat) serta garam (amonium nitrat dan amonium oksalat) pada berbagai variasi konsentrasi dan suhu.

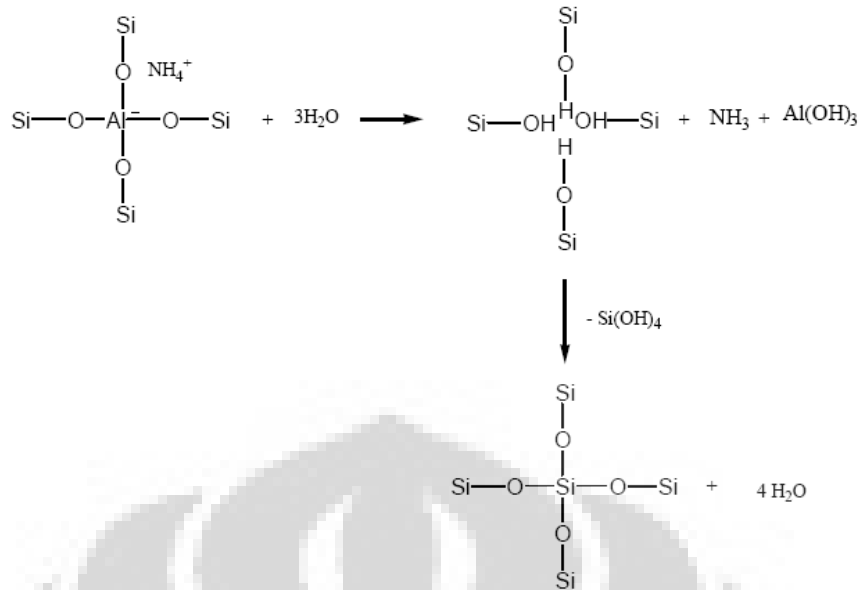
Kemampuan Bentonit untuk mengkatalisis suatu reaksi kimia terutama berhubungan dengan sifatnya sebagai padatan asam karena adanya situs-situs asam yang aktif, baik situs asam Brönsted maupun asam Lewis. Situs asam Brönsted dapat dihasilkan dengan beberapa cara sebagai berikut:

1. Perlakuan termal terhadap bentuk ammonium bentonit untuk menghilangkan ammonia sehingga diperoleh bentuk H-bentonit.
2. Dehidrasi terhadap kation multivalen pada bentonit yang diikuti terdisosiasinya air yang terkoordinasi dalam bentuk molekul membentuk ion H^+ pada permukaan bentonit.
3. Perlakuan asam terhadap bentonit yang stabil terhadap asam akan dapat secara langsung menukar kation dengan proton

Sifat bentonit sebagai penukar ion karena adanya kation logam alkali dan alkali tanah. Kation tersebut dapat bergerak bebas didalam rongga dan dapat dipertukarkan dengan kation logam lain dengan jumlah yang sama. Akibat struktur bentonit berongga, anion atau molekul berukuran lebih kecil atau sama dengan rongga dapat masuk dan terjebak. Kemampuan ataupun sifat pertukaran kation bentonit terutama selektivitas dan kapasitas pertukarannya akan sangat ditentukan oleh struktur kristalnya, dimana bila terjadi kerusakan struktur bentonit maka kemampuannya sebagai penukar kation maupun penjerapan akan menurun.

Proses hidrotermal dilakukan dengan pemanasan pada temperatur kalsinasi bertujuan untuk memperoleh yang stabil pada temperatur yang relatif tinggi. Selain itu, proses pemanasan pada temperatur kalsinasi bertujuan untuk meningkatnya rasio Si/Al karena Al akan terhidrolisis dalam kerangka, yang mengakibatkan atom Si berpindah ke tempat yang ditinggalkan Al. Sehingga terjadi penyusutan ukuran unit selnya yang mengakibatkan meningkatnya rasio Si/Al dan mengecilnya ukuran pori. Pori permukaan katalis yang mengecil akan memberikan kecenderungan luas permukaan spesifik yang semakin besar.

Selain itu, dengan adanya uap air pada suhu kalsinasi dalam bentonit akan menghidrolisis atom aluminium dalam kerangka yang mempunyai sifat asam Lewis sehingga akan meningkatkan keasaman situs asam Bronsted. Reaksi hidrolisis dalam bentonit karena pengaruh perlakuan uap air pada suhu kalsinasi, dituliskan pada Gambar 2.6 (Triyono, 2003).



Gambar 2.6. Reaksi Hidrolisis pada Suhu Kalsinasi
(Tanabe, 1989)

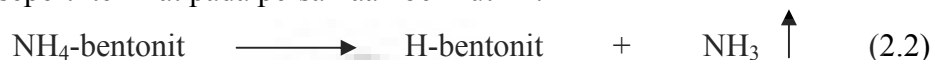
Proses modifikasi bentonit alam meliputi proses dealuminasi dengan perlakuan pengasaman dan hidrotermal. Pada dasarnya proses pengasaman ini bertujuan untuk meningkatkan rasio Si/Al. Larutan asam yang biasa digunakan yaitu HF, HCl dan NH₄Cl. Proses perendaman dengan larutan HF bertujuan untuk melarutkan oksida-oksida pengotor. Proses dealuminasi yang terjadi pada penambahan asam florida (HF) dapat terjadi karena adanya efek penyisipan anion F⁻ ke dalam sisi asam Bronsted sehingga menjadi sisi asam Lewis. Proses ini akan mengurangi alumina non rangka yang bersifat pengotor dan menaikkan jumlah asam Lewis (Tanabe, 1989).

Jika bentonit dimodifikasi dengan metode pengasaman, maka ion alkali atau alkali tanah akan digantikan oleh ion H⁺ membentuk H-bentonit. Proses ini dipengaruhi oleh kondisi operasi seperti konsentrasi asam, tekanan, temperatur, dan wakt, karena disamping terjadi proses pertukaran ion, terjadi juga proses pelarutan. Selama proses aktivasi berlangsung, juga terjadi perubahan struktur pada montmorilonit yang disebabkan oleh pelepasan ion-ion Al, Fe, dan Mg. Porositas dan luas permukaan spesifik kristal bentonit akan meningkat setelah dilakukan pengasaman (Gunarwan, 1998).

Pertukaran ion H^+ menggantikan ion-ion alkali dan alkali tanah dengan pengasaman menggunakan ammonium sulfat $((NH_4)_2SO_4)$, reaksi yang terjadi dapat dilihat pada persamaan reaksi di bawah ini:



L adalah unsur alkali dan alkali tanah. Kemudian dilanjutkan dengan proses kalsinasi yang dapat mengakibatkan pelepasan NH_3 , sehingga terbentuklah H-bentonit, seperti terlihat pada persamaan berikut ini.



2.4.2. Karakterisasi Katalis

2.4.2.1. Luas Permukaan dengan Metode BET

Luas permukaan bentonit sebagai katalis dalam penelitian ini ditentukan dengan metode BET (*Brunauer, Emmet, dan Teller*). Metode ini didasarkan pada penentuan volume molekul yang teradsorpsi secara fisika, setebal satu lapis molekul (*monolayer*) pada permukaan katalis (V_m). Apabila adsorpsinya berlapis banya (*multilayer*), maka V_m yang dihitung hanyalah jumlah volum pada lapis terluar. Persamaan BET yang digunakan adalah:

$$\frac{P/P_o}{V\{1-(P/P_o)\}} = \frac{1}{CV_m} + \frac{(C-1)(P/P_o)}{CV_m} \quad (2.3)$$

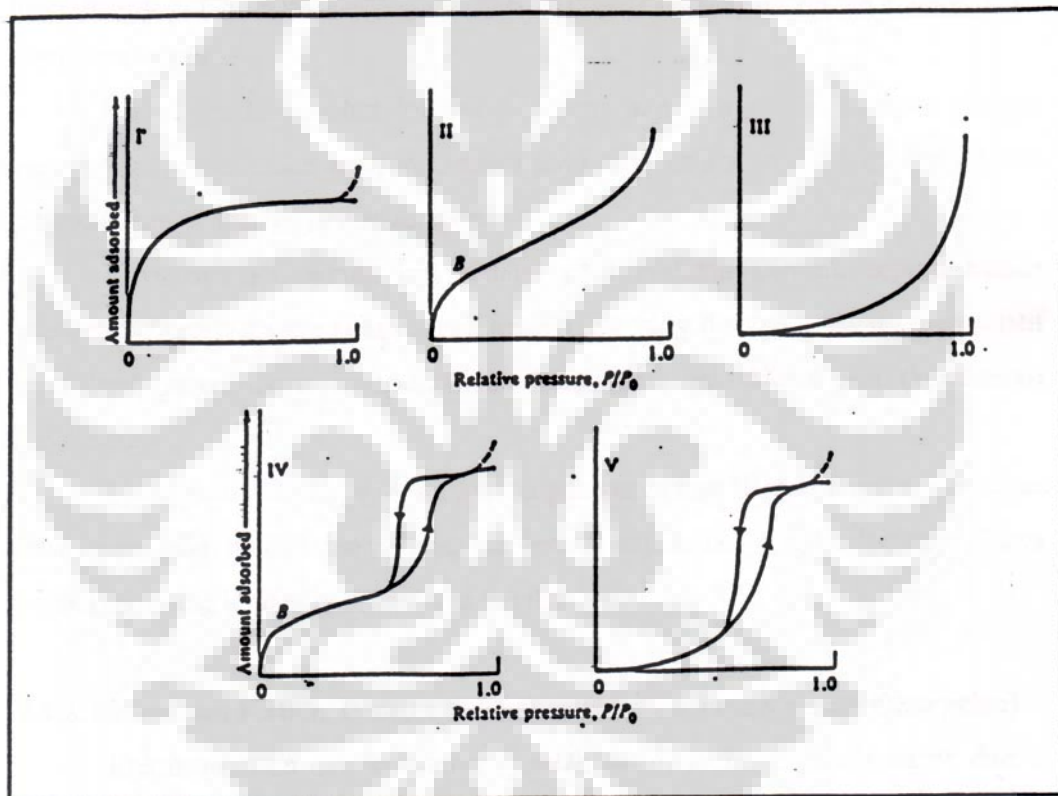
keterangan:

- P : tekanan gas saat adsorpsi
 P_o : tekanan jenuh adsorbat pada temperatur percobaan
 V : volume gas yang diadsorpsi pada tekanan P
 V_m : volume gas yang diadsorpsi untuk monolayer
 C : konstanta $(= \exp\left\{\frac{(Q_a - Q_p)}{RT}\right\})$
 Q_a : panas adsorpsi pada layer pertama
 Q_p : panas pencairan gas pada layer yang lain

Adsorpsi gas biasanya dilakukan pada kondisi isotermis. Penggambaran keadaan isotermis dilakukan dengan membuat grafik antara jumlah gas yang diadsorpsi dengan tekanan relatif. Tekanan relatif adalah tekanan pengujian (P)

per tekanan jenuh (P_0) adsorbat. Dari hasil penelitian yang dilakukan oleh para ahli, ada lima hal penting, seperti yang diklasifikasikan oleh Brunauer, dkk sebagai berikut:

Pada semua tipe kurva pada Gambar 2.7., tampak jelas bahwa jumlah volume yang diadsorpsi (V_a) akan meningkat dengan meningkatnya tekanan relatif (P/P_s) dan pada beberapa titik akan menunjukkan lapisan tunggal adsorbat yaitu pada daerah yang ditunjukkan oleh garis linier. Dengan bertambah banyaknya adsorbat maka akan terbentuk lapisan jamak adsorbat di permukaan padatan dan akhirnya akan terbentuk fasa kondensasi.



Gambar 2.7. Klasifikasi Isoterm Langmuir

(Gunarwan, 1998)

Kurva tipe I, sering disebut *Isoterm Langmuir*, yang diperkirakan berhubungan dengan adsorpsi kimia dapat balik (*reversible chemisorption*). Garis asimptot dianggap oleh Langmuir sebagai parameter terbentuknya *monolayer*. *Isoterm Langmuir* sesuai untuk adsorpsi sesuai untuk adsorpsi fisik pada padatan yang mempunyai pori halus (seperti karbon, silika gel pori halus, zeolit, bentonit). Namun demikian, fenomena ini jarang terjadi pada padatan tak berpori. Hal ini

Universitas Indonesia

disebabkan pada padatan berpori terjadi pengisian gas pada pori-pori halus (mikro pori), sehingga nilai asimptotnya dianggap mewakili peristiwa ini.

Kurva tipe II, disebut *Isoterm Sigmoidal*, dianggap terjadi pada material tak berpori. Titik yang ditunjukkan pada huruf B disebut lutut kurva dan cenderung digunakan untuk mendapatkan informasi terjadinya *monolayer* secara lengkap pada permukaan padatan.

Kurva tipe III, disebut *Isoterm Cembung*, jarang terlihat dalam praktek yang sesuai untuk sistem serapan, yaitu gaya tarik antara molekul gas lebih besar dibandingkan dengan gaya ikat serapan.

Kurva tipe IV, seringkali terlihat pada padatan berpori, seperti katalis industrial. Kenaikan yang tajam dalam jumlah gas yang diserap pada tekanan relatif yang lebih tinggi dapat mengakibatkan kondensasi gas dalam pori (kondensasi kapilaritas).

Sedangkan kurva tipe V, serupa dengan kurva tipe III untuk rentang tekanan relatif yang lebih rendah dan rentang kondensasi kapilaritas yang lebih tinggi. Kurva seperti ini jarang terlihat pada padatan katalis. (Gunarwan, 1998)

2.4.2.2. Karakterisasi Menggunakan Metode XRD

Tujuan karakterisasi dengan menggunakan XRD ialah untuk menganalisa struktur kristal serta ukuran partikel pada setiap fasa. Prinsip kerja karakterisasi ini ialah berdasarkan difraksi yang disebabkan adanya hubungan fasa tertentu antara dua gerak gelombang atau lebih sehingga paduan gelombang tersebut dapat saling menguatkan. Atom-atom dalam zat padat juga dapat menghamburkan sinar X ketika sinar X jatuh pada kristal, sehingga akan terjadi hamburan ke segala arah. Sinar X yang terhambur akan bersifat koheren sehingga saling menguatkan atau saling melemahkan.

Atom-atom dalam kristal dapat dipandang sebagai unsur yang dapat membentuk susunan bidang datar yang masing-masing mempunyai jarak karakteristik antara bidang-bidang komponennya. Bidang-bidang ini dinamakan bidang Bragg yang merupakan nama penemu pertama difraksi sinar X.

2.4.2.3. Karakterisasi Menggunakan Metode FTIR

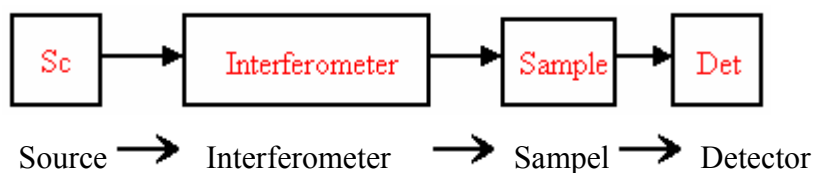
Penggunaan yang luas dari spektrokopi *infrared* baik untuk bidang penelitian maupun dalam industri sebagai teknik pengukuran yang sederhana dan

dapat dipercaya, pengawasan mutu (*quality control*) dan pengukuran yang dinamis. Spektrum *infrared* dari sampel (zat) dihasilkan melalui sorotan (*beam*) dari sinar *infrared* yang melalui zat tersebut. Pengukuran dari sinar transmisi menunjukkan energi yang diabsorpsi pada beberapa panjang gelombang (*wavelength*). Ini dapat dilakukan dengan *beam* monokromatik, dengan panjang gelombang tunggal, atau menggunakan peralatan *Fourier transform* untuk mengukur seluruh perubahan panjang gelombang dalam sekali pengukuran. Dari sini, spektrum transmisi atau absorbansi dihasilkan, menunjukkan panjang gelombang IR dari sampel. Analisis dari karakteristik absorpsi menyatakan struktur molekul dari sampel (Wikipedia, 2008).

Spektroskopi FTIR memanfaatkan persamaan matematika transformasi Fourier yang terdiri dari sepasang fungsi, yang dalam makna fisiknya berupa fungsi gelombang periodik dan pasangannya berbentuk sinyal atau spektrum. Informasi yang dapat diperoleh dengan menggunakan FTIR adalah informasi dasar struktur zat, yang dapat diberikan dari vibrasi-vibrasi molekul yang berhubungan dengan:

- a. Keadaan kisi kerangka katalis berbasis mineral alam seperti jenis/tipe, rasio Si/Al, lokasi dan jenis kation.
- b. Keadaan struktur permukaan gugus yang sering merupakan pusat-pusat adsorpsi dan katalis.

Energi infra merah diemisikan dari sumber dan berjalan melalui bagian optik dari spektrometer. Gelombang sinar kemudian melewati interferometer dengan sinar yang dipisahkan dan digabungkan kembali untuk menghasilkan suatu pola interferensi. Setelah gelombang ditransmisikan kemudian diukur oleh detektor. Hasil dari detektor adalah suatu daerah waktu yang menggambarkan pola interferensi. Hasil pengukuran ini kemudian oleh Analog Digital Converter (ADC) menjadi suatu format digital yang dapat digunakan oleh komputer. Suatu *Fast Fourier Transform* (FFT) mengubah interferogram menjadi suatu pita *single-beam spectrum* (spektrum tunggal). Diagram alir dari pengukuran FTIR ditunjukkan dalam gambar sebagai berikut:

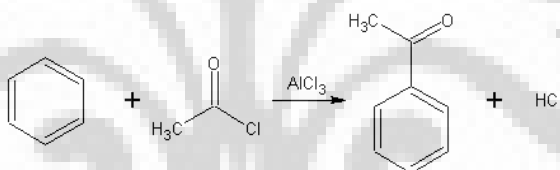


Gambar 2.8. Diagram Alir Pengukuran FTIR

(Hendra, 2001)

2.5. Reaksi Asilasi

Dalam kimia, asilasi adalah proses menambahkan gugus asil ke dalam senyawa. Senyawa yang menyediakan gugus asil ini disebut agen asilasi. Karena terbentuk elektrofil kuat ketika bereaksi dengan beberapa logam katalis, asil halida merupakan senyawa yang banyak digunakan sebagai agen asilasi. Sebagai contoh, asilasi Friedel-Crafts digunakan asetil klorida (etanol klorida), CH_3COCl , sebagai agen dan aluminium klorida (AlCl_3) sebagai katalis untuk menambahkan gugus etanoil (asetil) ke benzena, seperti pada Gambar 2.9.



Gambar 2.9. Reaksi Asilasi Asetil Klorida dan Aluminium Klorida

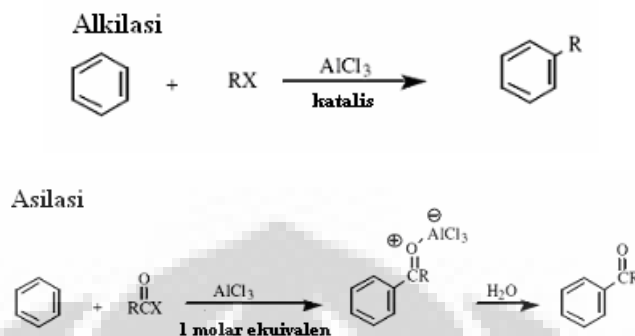
(Manion, 1998)

Asilasi mengurangi polaritas dari gugus amino, hidroksi, dan tiol. Asilasi dapat meningkatkan stabilitas dari senyawa yang dilindungi oleh gugus yang tidak stabil, dan dapat meningkatkan volatilitas. Senyawa hasil asetilasi lebih stabil daripada senyawa asilasi.

2.5.1. Mekanisme Reaksi Asilasi pada Senyawa Aromatik

Cincin aromatik mengalami dua tipe reaksi Friedel-Crafts, alkilasi dan asilasi. Dari kedua tipe tersebut, asilasi lebih selektif dan serbaguna karena tidak memberikan produk asilasi kelipatan maupun produk dengan penataan-ulang gugus asil sebagai alkil, yang cenderung untuk terjadi. Pada Gambar 2.10. terdapat reaksi Asilasi Friedel Crafts yang berbeda dari alkilasi Friedel Crafts dengan asilasi memenuhi jumlah stoikiometri dari asam Lewis, sedangkan alkilasi

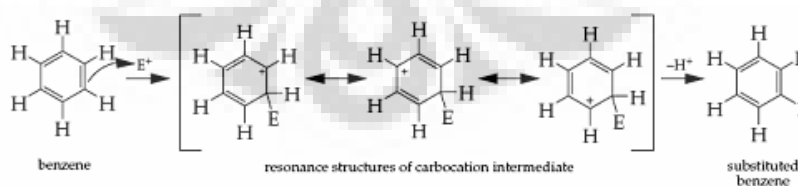
hanya memenuhi persyaratan jumlah katalis dari asam Lewis. Perbedaan ini menghasilkan formasi yang kompleks antara asam Lewis dan gugus karbonil dalam memproduksi keton dalam asilasi.



Gambar 2.10. Reaksi Alkilasi dan Asilasi
(Chemistry, 2004)

Elektrofil aktif merupakan pembentuk kompleks dengan asam Lewis dan gugus karbonil dari asil halida, atau ion asilium (kation asil). Kedua jenis gugus atau senyawa tersebut diproduksi dalam kesetimbangan ketika asil halida bereaksi dengan asam Lewis seperti aluminium klorida (Chemistry, 2004)

Turunan benzena dan senyawa aromatik lainnya mengalami reaksi substitusi elektrofilik. Tahap awal adalah reaksi dari elektrofilik (E^+), dengan ikatan pi elektron dari cincin elektron. Produk antara dari reaksi substitusi elektrofilik adalah karboksi resonansi yang stabil, seperti digambarkan pada Gambar 2.11. di bawah ini. Kehilangan elektron dari gugus antara karboksi menghasilkan produk akhir.



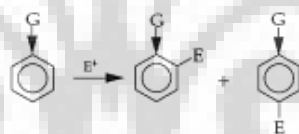
Gambar 2.11. Reaksi Substitusi Elektrofilik
(Manion, 1998)

Substituen berikatan terhadap cincin aromatik yang bereaksi memberi pengaruh terhadap laju saat cincin mengalami substitusi elektrofilik. Substituen penyumbang elektron akan meningkatkan kestabilan dari gugus-antara karboksi,

menghasilkan peningkatan laju reaksi relatif terhadap benzena. Oleh karena itu, substituen penyumbang elektron merupakan bagian yang mengaktivasi. Substituen yang kehilangan elektron mengalami penurunan kestabilan dari gugus-antara karboksi, sehingga laju reaksi relatif terhadap benzena akan menurun. Oleh karena itu, gugus penerima elektron disebut juga bagian penonaktif.

Substituen juga mempengaruhi jumlah produk isomer yang dihasilkan dari reaksi substituen aromatik elektrofilik. Substituen mempengaruhi kereaktifan dari berbagai posisi dalam cincin terhadap perbedaan tingkat. Muatan positif dari gugus-antara karboksi terkonsentrasi pada posisi cincin orto dan para terhadap karbon atom yang memiliki ikatan terhadap elektrofil. Sebagai hasil, substituen (G) akan mempunyai pengaruh yang besar terhadap kestabilan dari karboksi jika berikatan ke orto atau para dari atom karbon.

Substituen aktif meningkatkan laju reaksi yang lebih luas pada posisi orto dan para terhadap daripada laju reaksi pada posisi meta. Reaksi yang menunjukkan pembentukan lebih banyak terhadap produk orto dan para dapat dilihat pada Gambar 2.12. berikut ini.



Gambar 2.12. Reaksi Pembentukan Produk orto dan para
(Manion, 1998)

Substituen penonaktif menurunkan laju reaksi pada posisi orto dan para lebih dari penurunan laju reaksi pada posisi meta. Akhirnya, produk orto dan para dibentuk lebih lambat daripada produk meta. Luasnya konversi reaksi pada produk meta, seperti Gambar 2.13. Substituen penonaktif ini disebut posisi meta.

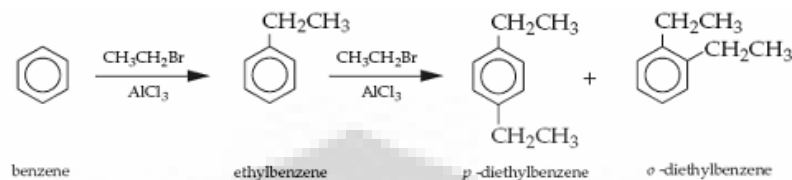


Gambar 2.13. Reaksi Pembentukan Produk Meta
(Manion, 1998)

Reaksi Friedel Crafts berasal dari nama **Charles Friedel** dan **Charles Mason Crafts**, sebagai penemu reaksi substitusi elektrofilik. Satu masalah

Universitas Indonesia

dengan alkilasi Friedel Crafts yaitu poli-alkilasi. Karena gugus alkil merupakan substituen penyumbang elektron, produk dari alkilasi Friedel Crafts lebih aktif terhadap penyerangan elektrofilik saat bahan dimulai. Akhirnya cincin aromatik mengalami penyerangan elektrofilik lanjutan, seperti pada Gambar 2.14. (Manion, 1998).

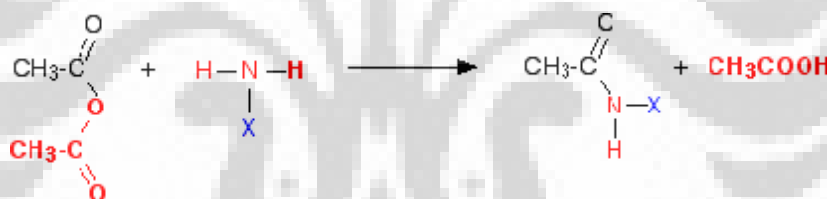


Gambar 2.14. Reaksi Elektrofilik Lanjutan

(Manion, 1998)

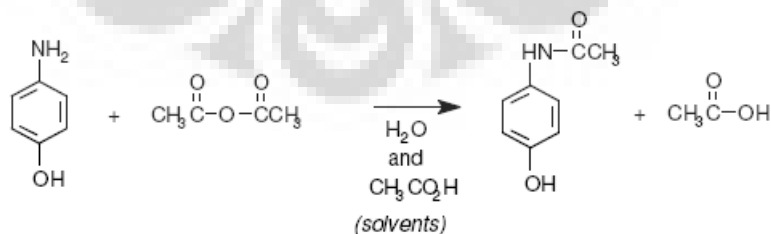
2.5.2. Reaksi Asetilasi *p*-Aminophenol dengan Asam Asetat Anhidrida

Senyawaan amida dapat terbentuk dengan mereaksikan amina dengan asam karboksilat, asil halida, anhidrida asam karboksilat atau ester. Reaksi asetilasi amina dengan anhidrida asam asetat seperti pada Gambar 2.15. berikut:



Gambar 2.15. Reaksi Asetilasi Amina dengan Asam Asetat Anhidrida

Reaksi pembentukan parasetamol dengan anhidrida asam asetat, dapat dilihat pada Gambar 2.16. di bawah ini:



Gambar 2.16. Reaksi Asetilasi *p*-Aminophenol dengan Asam Asetat Anhidrida

Anhidrida asam asetat, (Nama IUPAC: etanoil etanoat) dan disingkat sebagai Ac_2O , adalah salah satu anhidrida asam paling sederhana. Rumus kimianya adalah $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$. Senyawa ini merupakan reagen penting dalam

sintesis organik. Senyawa ini tidak berwarna, dan berbau cuka karena reaksinya dengan kelembapan di udara membentuk asam asetat.

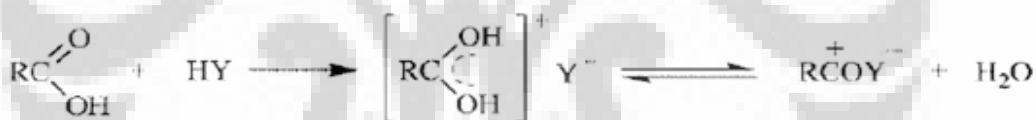
Anhidrida asam asetat mengalami hidrolisis dengan pelan pada suhu kamar, membentuk asam asetat. Persamaan reaksi 2.4 adalah kebalikan dari reaksi kondensasi pembentukan anhidrida asetat.



Anhidrida asam asetat merupakan senyawa korosif, iritan, dan mudah terbakar. Untuk memadamkan api yang disebabkan anhidrida asetat jangan menggunakan air, karena sifatnya yang reaktif terhadap air. Karbon dioksida adalah pemadam yang disarankan (Wikipedia, 2008).

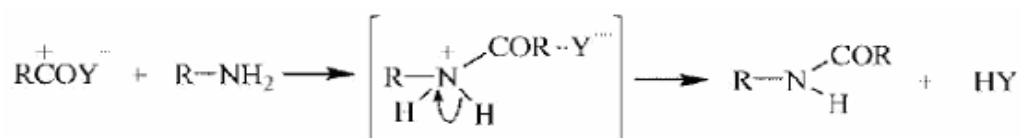
2.5.3. Reaksi Asetilasi dengan Asam Asetat Glasial

Pada tahap awal, terjadi reaksi asam-basa (menurut skema Lewis) antara asam asetat (sebagai Basa Lewis) dan HY (sebagai asam Lewis). Reaksi ini dapat terjadi, terutama karena adanya distribusi elektron yang seimbang dan khas dari gugus karbonil dalam asam asetat, dan berlangsung secara spontan (relatif sangat cepat).



Gambar 2.17. Reaksi Pembentukan Kation Asilium

Selanjutnya terjadi kesetimbangan dalam reaksi dehidrasi dari padatan garam seperti pada Gambar 2.17. Produk yang terjadi bersifat sebagai asam (kuat) dan berfungsi juga sebagai akseptor ligan (pasangan elektron bebas dari basa Lewis) sekaligus sebagai kation asilium akibat adanya induksi aktif permukaan dari Y⁻ (gugus aktif permukaan dari bentonit).

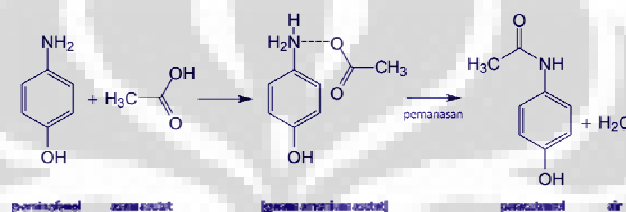


Gambar 2.18. Reaksi Ion Asilium dengan *p*-Aminophenol

Pada Gambar 2.18., ion asilium yang dihasilkan segera diserang oleh PAP atau amina (sebagai elektrofil kuat) sehingga dihasilkan molekul (garam) antara

$R-NH_2COR—Y$. Selanjutnya, dalam kondisi panas (mendekati titik 'supersaturasi' dari H_2O), memicu terjadinya resonansi struktural sehingga lebih jauh berakibat pada terjadinya "penataan-ulang" (*rearrangement*) dari molekul antara tersebut. Akhirnya, dihasilkan suatu molekul yang "lebih stabil" struktur (resonansi) elektronnya. Demikian pula, katalis HY dapat diperoleh kembali (Narender, N, dkk, 2000).

Kemudian, pada tahap akhir, pengujian katalis-katalis yang dihasilkan dalam penelitian ini akan dilakukan melalui proses reaksi "pseudo-asetilasi" (reaksi 2 tahap, yaitu penggaraman yang diikuti dengan kondensasi katalitik), antara *p*-aminofenol dan asam asetat glasial.

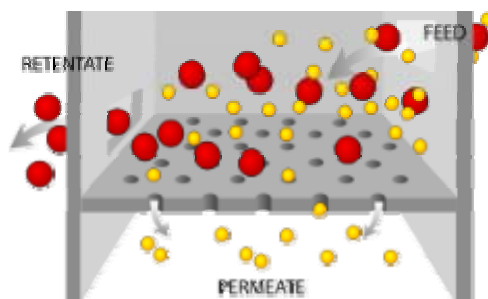


Gambar 2.19. Reaksi Asetilasi *p*-Aminophenol dengan Asam Asetat Glasial

Pada Gambar 2.19., reaksi tahap pertama adalah reaksi asam-basa antara *p*-aminofenol (bertindak sebagai basa) dan asam asetat glasial (bertindak sebagai asam) akan menghasilkan senyawa garam *N*-(4-hidroksifenil) ammonium-asetat (suatu garam ammonium asetat). Kemudian, dengan bantuan katalis sekaligus adsorben bentonit, senyawa garam ammonium tersebut akan mengalami kondensasi dengan relatif spontan pada suhu sekitar 92 – 120 °C.

2.6. Pemisahan (Filtrasi)

Filtrasi adalah operasi secara mekanik dan fisik yang memisahkan padatan dari fluida (cair atau gas) dengan menempatkan media ke dalam aliran fluida yang dapat dilalui fluida, tetapi padatan (atau bagian padatan) dalam fluida ditahan. Ini menegaskan bahwa pemisahan tidak sempurna, dan akan tergantung pada ukuran partikel dan ketebalan media yang baik untuk terjadinya mekanisme filtrasi. Gambar 2.20. di bawah ini adalah diagram sederhana dari mekanisme filtrasi.



Gambar 2.20. Diagram Sederhana Filtrasi
(Wikipedia, 2008)

Filtrasi digunakan untuk memurnikan fluida: sebagai contoh untuk memisahkan debu dari atmosfer untuk membersihkan udara ambien. Filtrasi merupakan operasi fisik yang sangat penting dalam kimia untuk memisahkan material dengan komposisi yang berbeda dalam larutan (atau padatan yang dapat larut) diawali dengan menggunakan pereaksi untuk mengendapkan salah satu material dan digunakan filter untuk memisahkan padatan dari material lainnya (Wikipedia, 2008).

2.7. Rekrystalisasi dan Pemurnian

Sebagai metode pemurnian padatan, rekrystalisasi memiliki sejarah yang panjang seperti distilasi. Walaupun beberapa metode yang lebih rumit telah dikenalkan, rekrystalisasi adalah metode yang paling penting untuk pemurnian suatu kristal karena kemudahannya (tidak perlu alat khusus). Metode ini cukup sederhana, karena material padatan ini terlarut dalam pelarut yang cocok pada suhu tinggi (pada atau dekat titik didih pelarutnya) untuk mendapatkan larutan jenuh atau dekat jenuh. Ketika larutan panas didinginkan perlahan, kristal akan mengendap karena kelarutan padatan biasanya menurun bila suhu diturunkan. Diharapkan bahwa pengotor tidak akan mengkristal karena konsentrasinya dalam larutan tidak terlalu tinggi untuk mencapai jenuh. Walaupun rekrystalisasi adalah metode yang sangat sederhana, dalam praktek, bukan berarti mudah dilakukan. Faktor-faktor penting yang mempengaruhi rekrystalisasi, adalah sebagai berikut:

- a. Kelarutan material yang akan dimurnikan harus memiliki kebergantungan yang besar pada suhu. Misalnya, kebergantungan pada suhu kristalisasi NaCl

hampir dapat diabaikan. Jadi pemurnian NaCl dengan rekristalisasi tidak dapat dilakukan.

- b. Kristal tidak harus mengendap dari larutan jenuh dengan pendinginan karena mungkin terbentuk super jenuh. Pada beberapa kasus, penambahan kristal bibit, mungkin akan efektif. Bila tidak ada kristal bibit, menggaruk dinding akan lebih berguna.
- c. Untuk mencegah reaksi kimia antara pelarut dan zat terlarut digunakan pelarut non-polar. Namun, pelarut non-polar cenderung merupakan pelarut yang buruk untuk senyawa polar. Penggunaan pelarut polar harus diperhatikan karena reaksi antara pelarut dan zat terlarut dapat membentuk kompleks antara pelarut-zat terlarut.
- d. Umumnya, pelarut dengan titik didih rendah umumnya lebih diinginkan. Namun, pelarut dengan titik didih lebih rendah biasanya non-polar.

2.8. Analisis Kadar *p*-Aminophenol (PAP) menggunakan Spektrofotometer UV-Vis

Ada berbagai macam metode penetapan kadar/kandungan bahan aktif dalam sediaan obat, mulai dari metode konvensional menggunakan titrasi volumetri sampai menggunakan instrumen elektronik seperti spektrofotometri UV-Vis. Penggunaan spektrofotometri UV-Vis untuk analisis kualitatif sediaan obat mempunyai beberapa keuntungan, yaitu: sensitif, selektif, akurat, teliti, dan cepat bila dibandingkan metode konvensional lainnya seperti titrimetri dan gravimetri.

Umumnya spektroskopi dengan sinar ultraviolet (UV) dan sinar tampak (Vis) dibahas bersama karena sering kedua pengukuran dilakukan pada waktu yang sama. Karena spektroskopi UV-Vis berkaitan dengan proses berenergi tinggi, yakni transisi elektron dalam molekul, maka informasi yang didapat cenderung untuk molekul keseluruhan bukan bagian-bagian molekulnya. Metode ini sangat sensitif, sehingga sangat cocok untuk tujuan analisis. Penggunaan untuk analisis kuantitatif didasarkan pada hukum **Lambert-Beer** pada persamaan 2.5., yang menyatakan hubungan empirik antara absorpsi radiasi dan panjang jalur

melalui medium yang menyerap (Hukum **Lambert/Bouguer**), dan hubungan antara konsentrasi macam zat penyerap dan besarnya absorpsi (Hukum Beer).

$$A = \frac{\log I_0}{\log I_t} = \varepsilon \times b \times c = a \times b \times c \quad (2.5)$$

Dengan :

- A : serapan (*absorbans*)
 I₀ : intensitas sinar yang datang
 I_t : intensitas sinar yang diteruskan (ditransmisikan)
 ε : absorptivitas molar/konstanta ekstingsi (L.mol⁻¹.cm⁻¹)
 a : daya serap (L.g⁻¹.cm⁻¹)
 b : tebal larutan/kuvet (cm)
 c : konsentrasi solut yang menyerap (g.L⁻¹), (Underwood, 1980).

Pengukuran menggunakan alat spektrofotometer UV-Vis ini didasarkan pada hubungan antara berkas radiasi elektromagnetik yang ditansmisikan (diteruskan) atau yang diabsorpsi dengan tebalnya cuplikan dan konsentrasi dari komponen penyerap. Konsentrasi sampel diketahui berdasarkan data serapan sampel dengan membuat suatu kurva kalibrasi yang menyatakan hubungan antara berkas radiasi yang diabsorpsi dengan konsentrasi dari serangkaian zat standar yang telah diketahui.

2.9. Perolehan (*Yield*)

Dalam reaksi kimia, yield juga dapat diartikan sebagai yield kimia dan yield reaksi, yaitu jumlah produk yang diperoleh dalam reaksi kimia. Yield absolut dinyatakan sebagai berat dalam gram atau mol (yield mol). Fraksi yield atau yield relatif menyatakan perhitungan terhadap efektivitas suatu prosedur sintetis, dihitung dengan membagi jumlah produk yang diperoleh dalam mol dengan yield teoritis dalam mol seperti persamaan berikut:

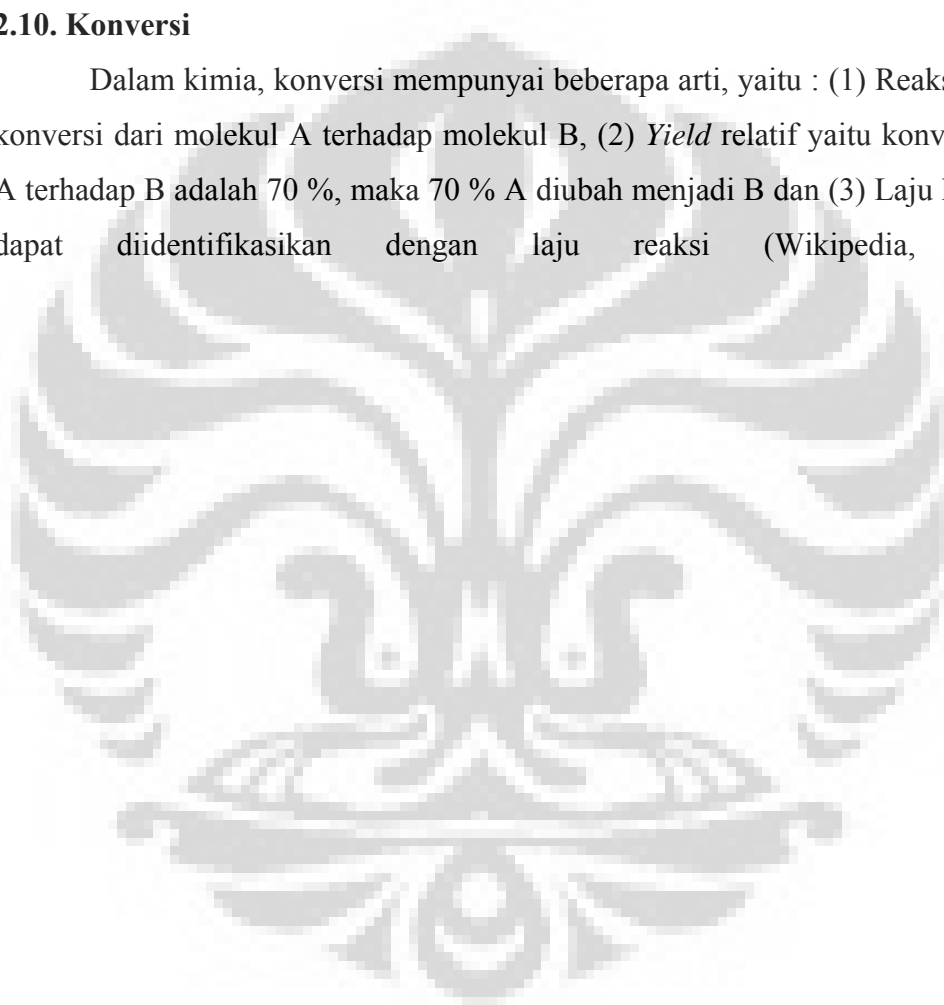
$$\text{Fraksi yield} = \frac{\text{yield aktual}}{\text{yield teoretis}} \quad (2.6)$$

Satu atau lebih reaktan dalam reaksi kimia sering digunakan dalam jumlah berlebih. Yield teoretis dihitung berdasarkan jumlah mol dalam reaktan pembatas,

dihitung berdasarkan stoikiometri reaksi. Yield teoretis ideal dari reaksi kimia adalah 100 %, nilai yang tidak mungkin diperoleh dalam praktek. Berdasarkan *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*, yield sekitar 100 % disebut kuantitatif, di atas 90 % disebut paling baik, di atas 80 % disebut sangat baik, di atas 70 % disebut baik, di bawah sekitar 50 % disebut cukup, dan di bawah 40 % disebut rendah (Wikipedia, 2008).

2.10. Konversi

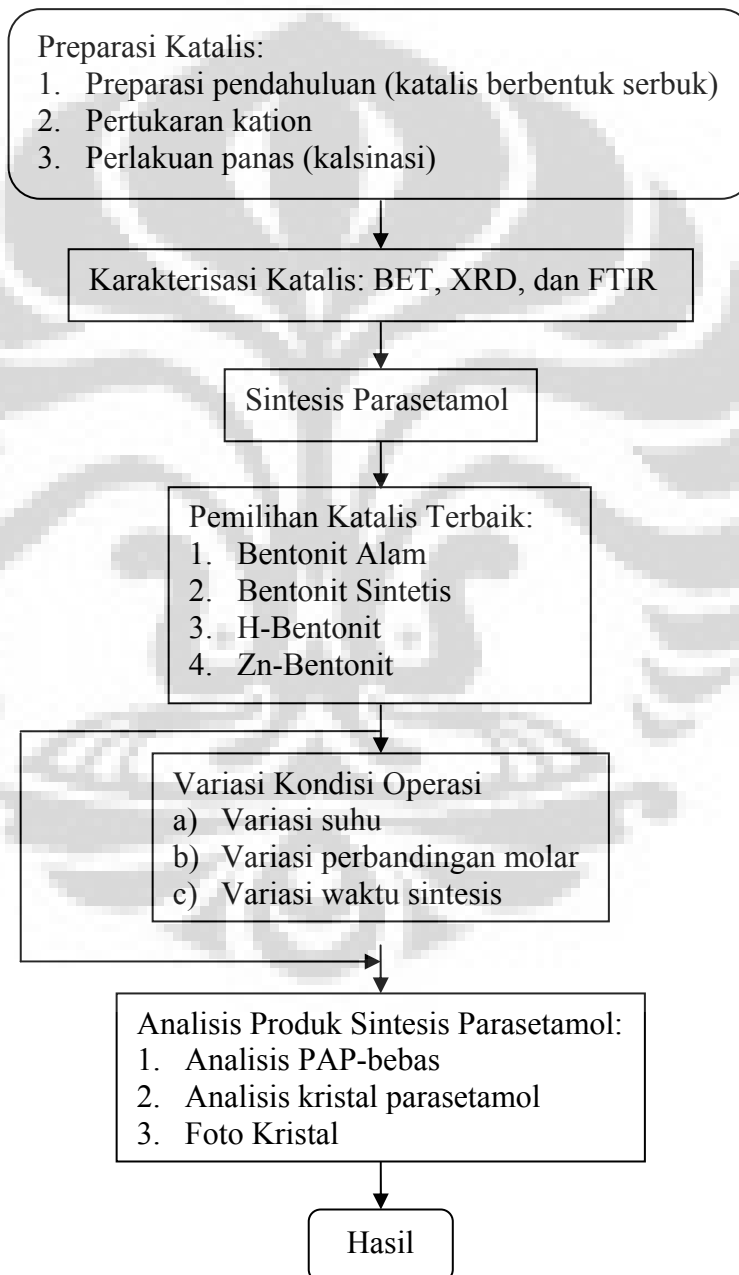
Dalam kimia, konversi mempunyai beberapa arti, yaitu : (1) Reaksi kimia, konversi dari molekul A terhadap molekul B, (2) *Yield* relatif yaitu konversi dari A terhadap B adalah 70 %, maka 70 % A diubah menjadi B dan (3) Laju konversi dapat diidentifikasi dengan laju reaksi (Wikipedia, 2008).



BAB III METODE PENELITIAN

3.1. Prosedur Kerja Penelitian

Gambaran tentang prosedur kerja dari penelitian ini dapat dilihat pada diagram alir penelitian berikut ini:



Gambar 3.1. Diagram Alir Penelitian

Secara garis besar, rangkaian penelitian dapat dibagi menjadi 4 (empat) tahap, yaitu:

a. Preparasi katalis

Pada tahap ini dilakukan preparasi katalis berbasis mineral alam (bentonit) untuk mendapatkan beberapa jenis bentonit yang dapat digunakan dalam sintesis parasetamol. Preparasi katalis yang dilakukan terdiri dari preparasi pendahuluan, preparasi katalis padatan asam (H-bentonit), dan preparasi katalis Zn-bentonit. Pada tahap preparasi pendahuluan dilakukan perlakuan yang meliputi: penghalusan, pengayakan, pencucian, dan pengeringan. Hal ini bertujuan untuk mendapatkan ukuran yang seragam dari katalis dan mengaktivasi katalis bentonit.

Sebagai catatan, padatan-padatan asam yang berasal dari pabrik-pabrik pengolahan bentonit alam atau *bleaching earth* dapat langsung dilakukan proses pengeringan di dalam *oven* pada suhu 140 °C, selama 12 – 16 jam, dan kemudian didinginkan perlahan-lahan (alamiah) dalam ruangan kering atau ruangan yang tidak lembab selama 16 jam (minimal).

Bentonit sintetis yang telah teraktivasi akan mengalami beberapa tahapan perlakuan untuk mendapatkan katalis padatan asam (H-bentonit). Tahapan yang dilakukan meliputi; pertukaran ion (*ion exchange*) dan kalsinasi. Setelah diperoleh katalis H-bentonit, dilanjutkan dengan melakukan preparasi untuk mendapatkan katalis Zn-bentonit. Preparasi ini dilakukan dengan mempertukaran ion H⁺ menjadi Zn²⁺ sambil dilakukan pemanasan. Katalis yang diperoleh setelah dilakukan preparasi katalis terdiri dari: bentonit alam, bentonit sintetis, H-bentonit, dan Zn-bentonit.

b. Karakterisasi Katalis

Katalis yang diperoleh meliputi bentonit alam, bentonit sintetis, H-bentonit, dan Zn-bentonit, akan dikarakterisasi menggunakan BET, XRD, dan FTIR.

c. Pemilihan Katalis Terbaik

Merupakan tahap menentukan dua katalis terbaik dari empat jenis bentonit, diantaranya bentonit alam, bentonit sintetis, H-bentonit, dan Zn-bentonit. Penentuan ini diawali dengan mensintesis parasetamol melalui reaksi asetilasi *p*-aminophenol dengan asam asetat glasial menggunakan empat jenis katalis

bentonit tersebut. Kondisi operasi yang digunakan dalam menentukan katalis terbaik adalah pada suhu reaksi ± 95 °C, kecepatan putaran ± 66 rpm, tekanan atmosferik, perbandingan molar PAP dan AAG adalah 1:5, dan waktu reaksi selama 3 jam.

d. Variasi kondisi operasi

Tahap ini bertujuan untuk mencari kondisi optimum dalam sintesis parasetamol dengan bervariasi kondisi operasi seperti: suhu, perbandingan molar PAP terhadap AAG, dan waktu sintesis.

e. Analisis produk sintesis parasetamol

Analisis parasetamol meliputi analisis PAP-bebas, analisis perolehan produk (*yield*) dalam menetapkan katalis terbaik, variasi kondisi yang dilakukan, foto kristal parasetamol, dan analisis kristal parasetamol sebagai produk akhir.

3.2. Lokasi Penelitian

Penelitian dilakukan di beberapa laboratorium di antaranya:

1. Laboratorium Dasar Proses Kimia (DPK) di departemen Teknik Kimia FT-UI
2. Laboratorium Separasi di departemen Teknik Kimia FT-UI
3. Laboratorium Rekayasa Produk Kimia dan Alam (RPKA) di departemen Teknik Kimia FT-UI
4. Laboratorium Analisis di *Center for Materials Processing and Failure Analysis* (CMPFA) Departemen Teknik Metalurgi FTUI.
5. Laboratorium *Quality Control* PT Riasima Abadi Farma yang terletak di Gunung Putri, Jawa Barat.
6. Foto kristal parasetamol di Laboratorium Teknik Metalurgi FTUI.

3.3. Bahan dan Alat Penelitian

Sebelum memulai penelitian, bahan-bahan dan alat-alat penelitian disediakan terlebih dahulu. Katalis yang digunakan berupa katalis bentonit yang berasal dari daerah Nanggung, Kabupaten Bogor, Jawa Barat sedangkan bahan lainnya sebagian besar tersedia di laboratorium DPK. Untuk alat-alat penelitian tersedia di Laboratorium DPK dan Laboratorium Separasi.

3.3.1. Bahan Penelitian

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian terdiri dari:

1. Bentonit dibuat dari mineral alam yang berasal dari daerah Nanggung, Kabupaten Bogor, Jawa Barat.
2. *p*-Aminophenol, dari PT. Riasima Abadi Farma
3. Asam asetat glasial, dari PT. Riasima Abadi Farma
4. Aquades atau air bersih
5. Ammonium sulfat ((NH₄)₂SO₄) 1,0 N, Pro-Analisis, Merck, Jerman
6. Larutan garam ZnCl₂ 1,0 N, Pro-Analisis, Merck, Jerman
7. Larutan metanol 50 %, dari metanol teknis 96 %
8. Na – Nitroferisianida (*sodium nitroprusside*) , Pro-Analisis, dari PT. Riasima Abadi Farma
9. Natrium karbonat (Na₂CO₃) anhidrous, Pro-Analisis, Merck, Jerman
10. Larutan AgNO₃ 0,1 M, Pro-Analisis, Merck, Jerman

3.3.2 Alat-alat Penelitian

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini terdiri dari:

1. Neraca elektronik
2. Pengaduk listrik (agitator)
3. Pompa vakum, di Laboratorium DPK
4. Corong Büchner
5. Alat sentrifugasi (*centrifuge*)
6. Kertas dan kain penyaring
7. Cawan porselen
8. *Oven*
9. Tungku udara digital (*furnace*)
10. Labu gelas dasar bulat dengan 2-leher (*two-necked round bottom flask*) ukuran 1000 mL, yang dapat dilihat pada Lampiran 6
11. Kondensor refluks
12. Termokopel
13. Tabung reaksi atau wadah kaca
14. Gelas ukur 1000 mL
15. Kaca arloji

16. Pipet ukur 10 mL dan 5 mL
17. Labu volumetrik 100 mL dan 1000 mL
18. Spektrofotometer UV-Vis
19. Kuvet spektrofotometer

3.4. Pelaksanaan Penelitian

Pelaksanaan penelitian diawali dengan preparasi katalis, kemudian dilanjutkan dengan sintesis parasetamol untuk menentukan katalis terbaik, setelah itu dilakukan penentuan kondisi operasi optimum dan analisis produk (kristal parasetamol).

3.4.1. Preparasi Katalis

Pada tahap ini, katalis mengalami perlakuan awal (preparasi pendahuluan) sebelum dilakukan perlakuan lebih lanjut untuk mendapatkan beberapa jenis katalis yang dianggap sesuai untuk reaksi sintesis ini. Preparasi katalis ini dilakukan di Laboratorium DPK FT-UI.

3.4.1.1. Preparasi Pendahuluan

Pada tahap ini, katalis mengalami preparasi pendahuluan untuk aktivasi katalis berbasis mineral alam (bentonit). Prosedur yang diterapkan pada preparasi pendahuluan katalis adalah:

- a. Tahap ini diawali dengan penghalusan partikel berupa *grinding* (penggerusan) dan *screening* (pengayakan) sedemikian rupa sehingga didapatkan ukuran partikel-partikel (padatan katalis dasar) yang hampir seragam pada kisaran 60 – 200 mesh (0,250 mm – 0,076 mm).
- b. Terhadap padatan katalis dasar yang diperoleh pada tahapan seperti diatas, dilakukan pencucian dengan menggunakan aquades atau air bersih yang memiliki TDS (*total dissolved solid*) maksimal sebesar 10 ppm, dengan pH antara 6,0 – 7,3, pada suhu di atas 95 °C selama 4 jam (minimal) dan diaduk secara terus-menerus dengan putaran 60 – 120 rpm. Volume air yang digunakan untuk proses pencucian ini minimal sebanyak 2 kali volume padatan kosong terukur secara merata.

- c. Setelah pencucian, padatan katalis dasar di atas kemudian ditiriskan dan dikeringkan dalam kondisi ruangan (diangin-anginkan) selama 24 jam.
- d. Setelah penirisan, kemudian padatan katalis di atas dikeringkan di dalam *oven* pada suhu 140 °C, selama 12 – 16 jam, dan kemudian didinginkan perlahan-lahan (alamiah) dalam ruangan kering atau ruangan yang tidak lembab selama semalaman (minimal 16 jam).

Dengan menggunakan padatan katalis yang sudah mengalami preparasi pendahuluan, maka dilakukan preparasi katalis untuk mendapatkan beberapa jenis katalis bentonit, diantaranya:

- a. Katalis padatan asam (H-Bentonit)
- b. Zn-Bentonit

3.4.1.2. Preparasi Katalis Padatan Asam (H-Bentonit)

Penyiapan atau pembuatan katalis padatan asam (H-Bentonit) meliputi dua tahap yaitu:

- a. Pertukaran kation (*cationic exchange*)

Pada tahap pertukaran kation, basis volume yang digunakan adalah 6,25 liter larutan $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1,0 N. Sebanyak 800 gram padatan bentonit direndam dalam larutan $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ sambil diaduk dengan pengaduk listrik selama 12 jam dengan kecepatan putaran 325 rpm.

Selanjutnya, padatan hasil dibersihkan dengan aquades yang dibantu dengan pengering vakum dan diletakkan dalam cawan porselin. Volume air yang digunakan untuk proses pencucian ini sebanyak (minimal) 2 kali volume padatan kosong terukur secara rerata. Pencucian ini dilakukan sebanyak 2 kali. Kemudian sampel dikeringkan di dalam tungku digital pada temperatur 140 °C selama 16 jam.

- b. Proses kalsinasi.

Sampel hasil dimasukkan ke dalam cawan untuk dipanaskan dalam tungku udara digital, pada temperatur 400 °C selama 5 jam. Padatan hasil kalsinasi tersebut kemudian didinginkan dalam udara terbuka (diangin-angin).

3.4.1.3. Preparasi Katalis Zn-Bentonit

Katalis yang berasal dari preparasi katalis padatan asam (H-Bentonit) digunakan sebagai bahan dasar dalam preparasi katalis Zn-Bentonit. Ion hidrogen

yang terikat dalam H-Bentonit ditukarkan dengan Zn. Tahapan-tahapan yang dilakukan untuk memperoleh katalis Zn-Bentonit ini sebagai berikut:

- a. Basis volume yang digunakan untuk larutan garam $ZnCl_2$ adalah 4 liter dengan konsentrasi 1,0 N.
- b. Selanjutnya, sebanyak 320 gram padatan H-bentonit direndam dalam larutan $ZnCl_2$ pada kisaran suhu sekitar 45 – 50 °C, sambil dilakukan pengadukan secara terus-menerus dengan kecepatan putaran sebesar 280 rpm selama 12 jam atau sampai terjadi kejenuhan dalam proses pertukaran kation Zn^{2+} .
- c. Tahap selanjutnya adalah tahap penirisan terhadap suspensi padatan bentonit atau dapat juga dilakukan dengan menggunakan alat sentrifugasi (*centrifuge*).
- d. Setelah ditiriskan, cuci dan bilas beberapa kali padatan katalis Zn-Bentonit yang diperoleh dengan menggunakan aquades atau air TDS rendah (maksimal 10 ppm). Lakukan tahap pencucian ini dengan cermat dan hati-hati sampai tidak diperoleh lagi kandungan ion Cl^- dalam larutan (air) pencuci.

Analisis kandungan ion Cl^- dapat dilakukan dengan uji kualitatif menggunakan $AgNO_3$ 0,1 M. Air pencucian sebanyak 50 mL ditetesi dengan larutan $AgNO_3$ 0,1 M. Air pencucian bebas ion Cl^- , ditandai dengan tidak terbentuknya endapan putih dadih.

- e. Setelah dilakukan pencucian seperti di atas, padatan katalis Zn-Bentonit ditiriskan sekaligus dikeringkan dalam kondisi ruangan (diangin-anginkan) selama 24 jam.
- f. Setelah penirisan, dilakukan pengeringan *oven* pada suhu 140 °C, selama 16 jam, dan kemudian didinginkan perlahan-lahan (alamiah) dalam ruangan kering selama minimal 16 jam (semalaman).

3.4.2. Karakterisasi Katalis Berbasis Bentonit Alam

Sampel yang telah dimodifikasi melalui perlakuan fisik dan perlakuan kimia. Karakterisasi ini dilakukan untuk mengetahui data spesifik dari bentonit, meliputi: metode BET untuk mengetahui luas permukaan, metode XRD untuk melihat kristalinitas dari bentonit, dan metode FTIR untuk mengetahui keadaan molekul suatu zat.

Karakterisasi tersebut dilakukan di Laboratorium RPKA FT-UI sedangkan untuk analisis XRD dilakukan di *Center for Materials Processing and Failure*

Universitas Indonesia

Analysis (CMPFA) Departemen Teknik Metalurgi FTUI. Bentonit yang dikarakterisasi terdiri dari sebagai berikut:

- a. Bentonit alam
- b. Bentonit Sintetis
- c. H-bentonit
- d. Zn-bentonit

3.4.2.1. Pengukuran Luas Permukaan dengan Metode BET

Karakterisasi yang dilakukan terhadap bentonit yang telah diaktivasi merupakan pengukuran luas permukaan. Prosedur yang diawali dengan sistem BET yang divakumkan, kemudian sampel katalis sebanyak $\pm 0,3$ gram dimasukkan dalam tabung sampel dan dipanaskan pada temperatur 200 °C selama 1 jam. Selanjutnya tabung sampel tersebut didinginkan oleh nitrogen cair (titik didih = -196 °C) untuk mengkondensasikan gas nitrogen di permukaan katalis. Tekanan gas nitrogen sebelum dan sesudah masuk reaktor diukur oleh manometer air raksa. Dengan menggunakan persamaan gas ideal, perbedaan tekanan yang digunakan untuk menghitung volume gas nitrogen yang teradsorb di permukaan katalis.

3.4.2.2. Analisis Difraksi Sinar X (XRD)

Analisis XRD bertujuan untuk menganalisis struktur padatan (komposisi mineral) secara kuantitatif. Analisis XRD diawali dengan identifikasi keseluruhan (*bulk identification*), yang bertujuan untuk mengetahui kandungan mineral tanah liat (*clay*) atau tidak berdasarkan puncak-puncak respon yang dihasilkan. Jika pada tahap awal sampel yang telah diidentifikasi mengandung puncak-puncak respon dari mineral clay, maka dilakukan tahapan selanjutnya. Tahapan selanjutnya adalah sampel dikeringkan pada temperatur kamar. Kemudian sampel disinari dengan sinar X menghasilkan puncak-puncak respon yang akan dijadikan acuan untuk analisis tahap berikutnya. Sampel dilarutkan dalam glikol. Selanjutnya, sampel disinari oleh berkas sinar X. Pada tahap ini, puncak respon dari *clay* akan bergeser ke arah kiri. Kemudian, sampel dipanaskan pada temperatur 550 °C, yang dilanjutkan dengan menyinari sampel menggunakan berkas sinar X. Puncak-puncak respon *clay* yang dihasilkan akan bergeser ke arah

kanan. Puncak-puncak respon ini dibandingkan dengan kartu standar untuk mengetahui kandungan dan komposisi strukturnya.

3.4.2.3. Analisis FTIR

Karakterisasi bentonit dengan menggunakan metode FTIR bertujuan untuk mengetahui keadaan molekul (zat) yang terdapat dalam bentonit. Karakterisasi ini terdiri dari tiga tahapan, meliputi:

1. Preparasi sampel:

Sebanyak 200 mg bubuk KBr dan ± 3 mg sampel dimasukkan ke dalam *sample holder* dan digerus sampai halus dan tercampur homogen. Kemudian sedikit campuran homogen sampel diletakkan ke dalam cetakan sampel secara merata dan ditekan 6-8 ton selama 6 menit.

2. *Start up*

Komputer dan FTIR dinyalakan dan memilih metode yang dibutuhkan dari beberapa pilihan program yang ada.

3. *Running sample*

Layar monitor dibersihkan dengan cara membuat *background*. Kemudian sampel yang telah dipreparasi diletakkan pada tempatnya kemudian mulai scanning.

3.4.3. Prosedur Proses Sintesis dengan Katalis

Pada tahap ini akan dilakukan proses sintesis dengan katalis dengan beberapa jenis katalis, yaitu: bentonit alam, bentonit sintetis, H – bentonit, dan Zn – bentonit. Secara garis besar, prosedur sintesis yang diterapkan pada penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. Gunakan gelas reaktor *batch* dengan pemanas *jacket*, hasil rancangan dari Laboratorium DPK, dengan volume 1000 mL. Jika belum memungkinkan, maka dapat juga digunakan labu gelas dengan dasar bulat dengan 2-leher (*two-necked round bottom flask*) ukuran 1000 mL, dengan menggunakan pemanas jaket-mangkuk.
2. Kemudian, timbang dengan teliti, 225 gram atau 2,067 mol PAP (*p*-aminophenol).

3. Larutkan PAP di atas ke dalam reaktor yang berisi 620 gram atau 10,3 mol (atau sekitar 60 % volume reaktor) AAG (asam asetat glasial) yang telah dipanaskan sampai suhu sekitar 70 – 88 °C menggunakan *water bath*. Pada pelarutan PAP ke dalam AAG dilakukan pengadukan terus-menerus secara manual sampai seluruh PAP masuk ke dalam reaktor.
4. Kemudian, dilakukan pengadukan secara terus-menerus pada putaran 50 – 100 rpm sampai PAP larut dalam AAG selama ± 60 menit dengan pengaduk elektrik dan meningkatkan suhu pemanasan reaktor sintesis sampai suhu sintesis yang diinginkan, ± 95 °C (maksimum sampai 110 °C). Setelah PAP larut, dilakukan pengambilan sampel sebanyak 20 mL (sebelum penambahan katalis).
5. Padatan katalis dasar (bentonit) ditambahkan ke dalam reaktor sebanyak 1,5 % dari berat PAP, dengan tetap melakukan pengadukan terus-sampai akhir proses sintesis pada kecepatan ± 66 rpm. Waktu sintesis yang akan dilakukan adalah 3 jam.
6. Setelah reaksi dianggap selesai, dilakukan pengambilan sampel sebanyak 20 mL. Campuran hasil reaksi ini disebut *mother liquor*, yaitu campuran PAP dan AAG yang telah direaksikan selama 3 jam menggunakan katalis.
7. *Mother liquor* disaring (difiltrasi) menggunakan penyaring vakum dan corong Büchner. Hal ini dilakukan untuk memisahkan katalis dari PAP dan *mother liquor*. Cairan yang tersaring (*mother liquor*) dimasukkan ke dalam wadah kaca dan disimpan dalam lemari pendingin.
8. Setelah beberapa waktu terbentuk kristal, kristal ini dapat berupa campuran PAP dan kristal parasetamol, sehingga perlu dilakukan pemisahan antara padatan dan cairan yang terbentuk menggunakan penyaring vakum dan corong Büchner.
9. Kemudian padatan dilarutkan dalam 300 mL larutan Na₂CO₃ 3 % dengan pemanasan selama ± 30 menit (PAP dan kristal parasetamol larut dalam larutan Na₂CO₃ 3 % dalam kondisi panas) dan disimpan dalam lemari pendingin untuk pembentukan kristal.

10. Setelah terbentuk kristal, dilakukan pemisahan kembali antara cairan (PAP yang larut dalam larutan Na_2CO_3 3 %) dan kristal parasetamol yang terbentuk menggunakan penyaring vakum dan corong Büchner.
11. Kristal yang diperoleh dicuci menggunakan aquades sebanyak 100 mL. Kristal parasetamol (sekitar 37 gram dasar kering) disimpan dalam botol kaca pada kondisi ruangan.

3.4.4. Variasi Kondisi Operasi

Pada tahap ini dilakukan variasi terhadap suhu, perbandingan molar dan waktu sintesis untuk memperoleh kondisi operasi yang optimum dengan perolehan (*yield*) dan konversi parasetamol yang optimum.

3.4.4.1. Variasi Suhu

Untuk mendapatkan suhu operasi optimum, maka dilakukan prosedur proses sintesis parasetamol dengan katalis (bagian 3.4.3.) dengan variasi suhu reaksi. Variasi peningkatan suhu pemanasan reaktor sintesis yang akan dilakukan yaitu 85 °C, 90 °C, dan 95 °C. Kemudian, ditentukan suhu sintesis optimum, yaitu saat diperoleh perolehan terbesar atau *yield* tertinggi.

3.4.4.2. Variasi Perbandingan Molar PAP terhadap AAG

Untuk mendapatkan perbandingan molar optimum, maka dilakukan prosedur proses sintesis parasetamol dengan katalis (bagian 3.4.3.) dengan variasi perbandingan molar *p*-aminophenol (PAP) terhadap asam asetat glasial. Perbandingan molar PAP terhadap AAG yang akan divariasikan adalah 1:4, 1:5, dan 1:10. Kemudian, ditentukan perbandingan molar PAP terhadap AAG optimum, yaitu saat diperoleh perolehan terbesar atau *yield* tertinggi. Jumlah PAP, AAG, dan katalis yang akan digunakan dapat dilihat pada Tabel 3.1. di bawah ini.

Tabel 3.1. Jumlah PAP, AAG, dan Katalis pada Variasi Perbandingan Molar

No.	Parameter	Jumlah (gram)		
		1:4	1:5	1:10
1	PAP	280	225	110
2	AAG	620	620	620
3	Katalis	4,20	3,35	1,68

3.4.4.3. Variasi Waktu Sintesis

Untuk mendapatkan waktu reaksi optimum, maka dilakukan prosedur proses sintesis parasetamol menggunakan katalis pada bagian 3.4.3. dengan beberapa variasi beberapa waktu reaksi suhu reaksi. Waktu sintesis divariasikan sampai 10 jam. Kemudian, ditentukan waktu reaksi optimum, yaitu saat diperoleh perolehan terbesar atau *yield* tertinggi.

3.4.5. Analisis Produk Sintesis Parasetamol

Pada penelitian ini analisis yang dilakukan meliputi analisis pendahuluan terhadap *mother liquor* yaitu dengan menganalisis PAP-bebas atau PAP yang tidak bereaksi (PAP sisa) dan analisis kristal parasetamol sebagai produk akhir. Dengan mengetahui jumlah PAP pada awal reaksi, maka jumlah persentase PAP yang bereaksi dapat diketahui. Persentase PAP yang terkonversi sebanding dengan perolehan (*yield*) produk akhir parasetamol. Analisis PAP-bebas dalam *mother liquor* melalui dua tahap yaitu: penetapan kurva kalibrasi PAP standar dan penetapan kadar PAP-bebas dalam *mother liquor*. Analisis PAP-bebas dan foto kristal dilakukan di laboratorium FT-UI, sedangkan analisis untuk kristal parasetamol dilakukan di laboratorium pengujian PT. Riasima Abadi Farma.

3.4.5.1. Penetapan Kurva Kalibrasi *p*-Aminophenol (PAP) Standar

Penetapan kurva kalibrasi untuk PAP standar menggunakan spektrofotometer UV-Vis yang dilakukan sebagai berikut:

1. Dengan PAP standar dibuat larutan induk 1000 ppm. Kemudian dari larutan induk 1000 ppm diencerkan untuk mendapatkan larutan PAP standar 100 ppm.
2. Larutan PAP standar 100 ppm dipipet untuk mendapatkan larutan 1 ppm, 2 ppm, 3 ppm, 4 ppm, dan 5 ppm ke dalam labu ukur masing-masing berukuran 100 mL.
3. Setelah melakukan pipet tambahkan 75 mL larutan metanol dan air, dengan perbandingan volume yang sama (metanol 50 %) dan dikocok.
4. Kemudian ditambahkan 5 mL larutan *alkaline nitroferricyanide* (dibuat dengan melarutkan 1 gram *sodium nitroferricyanide* dan 1 gram *sodium carbonate anhydrous* dalam labu ukur 100 mL) dan dikocok.

5. Setelah itu, ditera dengan metanol 50 % sampai 100 mL, kocok dan diamkan selama 30 menit.
6. Sebagai blanko, dipipet 5 mL larutan *alkaline nitroferricyanide* ke dalam labu ukur 100 mL kemudian ditera dengan metanol 50 %, dikocok dan didiamkan selama 30 menit.
7. Larutan blanko dan larutan PAP standar dalam setiap labu ukur (5 titik) diukur absorbansinya menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang maksimum 710 nm.
8. Kemudian dibuat kurva kalibrasi antara absorbansi yang terbaca pada alat dan konsentrasi (ppm).

3.4.5.2. Penetapan Kadar *p*-Aminophenol (PAP)-bebas dalam *Mother liquor*

Pada *mother liquor* perlu dilakukan analisa kadar PAP-bebas untuk mengetahui jumlah PAP sisa menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Analisa kadar PAP-bebas dilakukan sebagai berikut:

1. Larutan *mother liquor* ditimbang teliti sebanyak 0,05 gram ke dalam labu ukur 100 mL.
2. Kemudian larutan di atas ditambahkan dan ditera sampai 100 mL dengan larutan metanol dan air, dengan perbandingan volume yang sama (metanol 50 %).
3. Dari larutan tersebut, dipipet sebanyak 2,5 mL ke dalam labu ukur 100 mL, kemudian ditambahkan 75 mL larutan metanol 50 %.
4. Selanjutnya, ditambahkan 5 mL larutan *alkaline nitroferricyanide* (dibuat dengan melarutkan 1 gram *sodium nitroferricyanide* dan 1 gram *sodium carbonate anhydrous* dalam labu ukur 100 mL) dan dikocok.
5. Kemudian larutan di atas ditera sampai 100 mL dengan metanol 50 %, dikocok dan diamkan selama 30 menit.
6. Sebagai blanko, dipipet 5 mL larutan *alkaline nitroferricyanide* ke dalam labu ukur 100 mL, kemudian ditera dengan metanol 50 %, dikocok dan didiamkan selama 30 menit.
7. Larutan blanko dan larutan sampel diukur absorbansinya menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang maksimum 710 nm.

BAB IV

HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN

Penelitian diawali dengan preparasi katalis, kemudian dilakukan penetapan katalis terbaik dari beberapa jenis katalis bentonit meliputi bentonit alam, bentonit sintetis, H – bentonit, dan Zn - bentonit. Variasi katalis bentonit ini diharapkan dapat memberikan pilihan akan jenis katalis yang dapat digunakan dalam reaksi asetilasi *p*-aminophenol dengan asam asetat glasial (sintesis parasetamol) dan dapat memberikan hasil yang optimum dalam sintesis parasetamol. Setelah memperoleh dua jenis katalis bentonit terbaik maka dilakukan penentuan kondisi optimum sintesis parasetamol menggunakan dua jenis katalis bentonit terbaik.

Parameter yang digunakan dalam setiap penentuan baik penentuan katalis terbaik maupun penentuan kondisi optimum adalah persentase *p*-aminophenol yang terkonversi. Persentase *p*-aminophenol yang terkonversi ini berbanding lurus dengan perolehan (*yield*) parasetamol yang terbentuk.

4.1. Preparasi dan Karakterisasi Katalis Berbasis Bentonit Alam

Pada tahapan preparasi katalis meliputi preparasi pendahuluan, preparasi padatan asam (H-bentonit), dan preparasi Zn-bentonit. Setelah diperoleh katalis yang telah termodifikasi, maka dilakukan karakterisasi BET, XRD, dan FTIR

4.1.1. Preparasi Pendahuluan

Preparasi katalis diawali dengan penghalusan partikel berupa *grinding* (penggerusan) dan *screening* (pengayakan) untuk mendapatkan ukuran partikel-partikel (padatan katalis dasar) yang hampir seragam pada kisaran 60 – 200 mesh (0,250 mm – 0,076 mm). Pemanasan yang dilakukan bertujuan untuk mengeluarkan air yang terdapat dalam rongga-rongga atau saluran bentonit, sehingga larutan kation, gas, ataupun molekul-molekul yang mempunyai ukuran lebih kecil dari diameter saluran dapat masuk ke bagian dalam rongga bentonit.

4.1.2. Preparasi Padatan Asam (H-Bentonit)

Preparasi katalis padatan asam dibagi menjadi dua tahapan. Pertama, pertukaran kation atau *cationic exchange* yang bertujuan untuk mengurangi unsur-unsur alkali. Bentonit memiliki sifat sebagai penukar ion karena adanya kation logam alkali dan alkali tanah. Pada tahap pertukaran kation, padatan bentonit sintetis direndam dalam larutan $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ sambil diaduk dengan pengaduk listrik selama 12 jam dengan kecepatan putaran 325 rpm.

Selanjutnya, padatan hasil dibersihkan dengan aquades yang dibantu dengan pengering vakum dan diletakkan dalam cawan porselin. Volume air yang digunakan untuk proses pencucian ini sebanyak (minimal) 2 kali volume padatan kosong terukur secara rerata. Kemudian sampel dikeringkan di dalam tungku digital pada temperatur $140\text{ }^\circ\text{C}$ selama 16 jam.

Tahapan kedua adalah pemanasan pada temperatur kalsinasi bertujuan untuk memperoleh katalis yang stabil pada temperatur yang relatif tinggi. Selain itu, proses pemanasan pada temperatur kalsinasi bertujuan untuk meningkatnya rasio Si/Al karena Al akan terhidrolisis dalam kerangka.

4.1.3. Preparasi Zn-Bentonit

Katalis yang berasal dari preparasi katalis padatan asam (H-Bentonit) digunakan sebagai bahan dasar dalam preparasi katalis Zn-Bentonit. Ion hidrogen yang terikat dalam H-Bentonit ditukarkan dengan Zn. Pertukaran kation dilakukan dengan merendam padatan H-bentonit dalam larutan ZnCl_2 pada kisaran suhu sekitar $45 - 50\text{ }^\circ\text{C}$, sambil dilakukan pengadukan secara terus-menerus selama 12 jam atau sampai terjadi kejenuhan dalam proses pertukaran kation Zn^{2+} .

Tahap selanjutnya adalah tahap penirisan terhadap suspensi padatan bentonit. Setelah ditiriskan, cuci dan bilas beberapa kali padatan katalis Zn-Bentonit yang diperoleh dengan menggunakan aquades atau air TDS rendah (maksimal 10 ppm). Tahapsn pencucian dilakukan dengan cermat dan hati-hati agar tidak diperoleh lagi kandungan ion Cl^- dalam larutan (air) pencuci. Analisis kandungan ion Cl^- dapat dilakukan dengan uji kualitatif menggunakan AgNO_3 0,1 M. Air pencucian bebas ion Cl^- , ditandai dengan tidak terbentuknya endapan putih dadih. Setelah penirisan, dilakukan pengeringan *oven* pada suhu $140\text{ }^\circ\text{C}$, selama 16 jam.

Katalis yang telah dimodifikasi akan dikarakterisasi menggunakan metode BET, XRD, dan FTIR. Secara ringkas, preparasi-preparasi yang telah dilakukan terhadap bentonit alam, mulai dari preparasi pendahuluan, preparasi padatan asam (H-bentonit) dan preparasi Zn-bentonit, dapat dilihat pada Tabel 4.1. di bawah ini.

Tabel 4.1. Kode Katalis Bentonit

No.	Preparasi Katalis	Metode	Kode
1.	Bentonit Alam	Perlakuan panas	BA
2.	Bentonit Sintetis	Perlakuan panas	BS
3.	H-bentonit	1. Pertukaran kation 2. Perlakuan panas (kalsinasi)	HB
4.	Zn-bentonit	1. Pertukaran kation 2. Perlakuan panas	ZnB

4.2. Karakterisasi Katalis Berbasis Mineral Alam (Bentonit)

Karakterisasi yang dilakukan untuk masing-masing katalis adalah BET, XRD, dan FTIR. Katalis yang akan dikarakterisasi meliputi katalis BA, BS, HB, dan ZnB

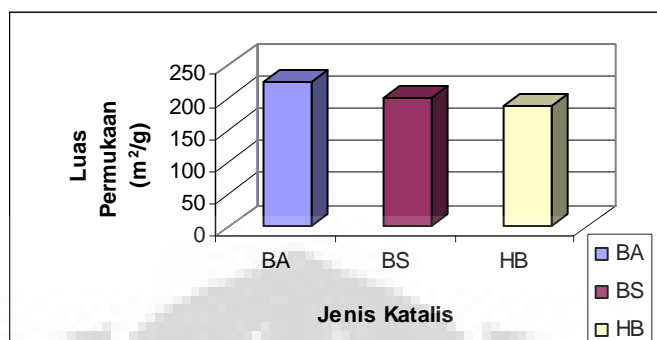
4.2.1. Luas Permukaan Menggunakan BET

Karakterisasi dengan metode BET yang dilakukan terhadap bentonit bertujuan untuk mengukur luas permukaan katalis. Luas permukaan menggambarkan permukaan aktif yang dapat kontak dengan reaktan sehingga berfungsi sebagai jembatan dalam proses reaksi. Semakin besar permukaan aktif dari suatu katalis diharapkan aktivitas katalis akan semakin baik. Luas permukaan katalis sebagai hasil karakterisasi menggunakan metode BET dapat dilihat pada Tabel 4.2.

Tabel 4.2. Luas Permukaan Bentonit

No.	Jenis Katalis	Luas Permukaan (m ² /g)
1.	BA	225,4
2.	BS	200,1
3.	HB	187,6

Untuk memperoleh gambaran yang lebih jelas dapat dilihat pada gambar di bawah ini.



Gambar 4.1. Karakterisasi Bentonit Menggunakan Metode BET

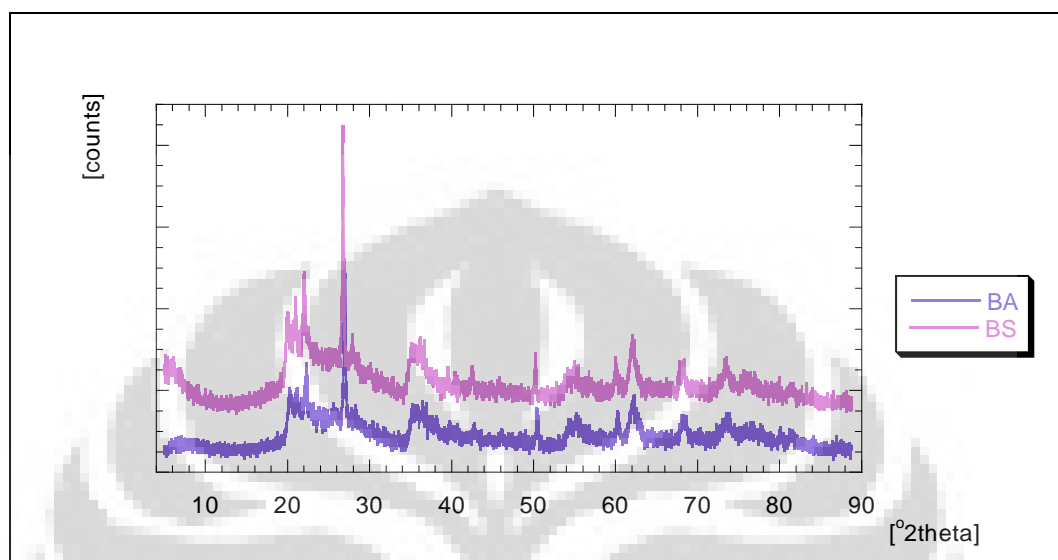
Dari gambar di atas dapat dilihat luas permukaan antara BA dan BS menunjukkan bahwa luas permukaan BA (225,4 m²/g) lebih besar daripada BS (200,1 m²/g) dan HB (187,6 m²/g). Penurunan luas permukaan bentonit ini dapat disebabkan oleh sifat dari kation yang dimiliki oleh bentonit. Dalam hal ini jenis bentonit yang digunakan adalah jenis Ca-bentonit.

Proses pertukaran kation (*ion exchange*) dipengaruhi oleh kapasitas pertukaran kation (*Cation Exchange Capacity*, CEC) dari lempung (bentonit) atau jumlah kation dalam bentonit yang dapat terikat. Tetapi secara umum, seluruh lempung (*clay*) mengandung garam yang banyak, meliputi K⁺, Mg²⁺, dan Al³⁺. Kation yang paling disukai dalam proses pertukaran kation untuk jenis Na-bentonit adalah kation polivalen, yang memiliki muatan 2+ atau lebih. Dari kation yang terdapat dalam bentonit, kalsium cenderung memiliki sifat yang sangat berlawanan dalam bentonit (Thiel, 2001).

Luas permukaan bentonit yang menurun dapat diakibatkan oleh tertutupnya mulut pori dan saluran pori katalis oleh ion-ion yang dipertukarkan sehingga luas permukaan katalis akan menjadi menurun, dengan demikian pusat aktif pada permukaan padatan akan menjadi semakin sedikit. Hal ini dapat juga terjadi karena proton dari gugus hidroksil pada ujung-ujung oktahedron menyebabkan ketidakstabilan sebagai hasil dari deformasi struktur akibat adanya pengasaman.

4.2.2. Karakterisasi Bentonit Menggunakan XRD

Hasil karakterisasi dengan XRD terhadap sampel BA dan BS memperlihatkan puncak-puncak respon kandungan mineral yang terdapat di dalam masing-masing sampel, seperti yang dapat dilihat pada Gambar 4.2.



Gambar 4.2. Hasil Karakterisasi BA dan BS Menggunakan XRD

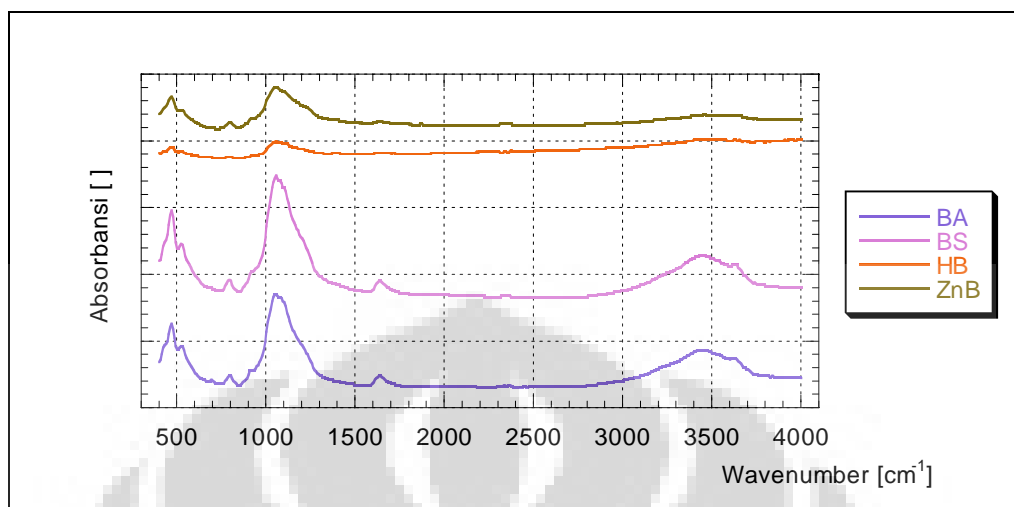
Dari hasil analisis XRD di atas tidak terjadi perubahan komposisi penyusun dari BA maupun BS dan tidak terjadi kerusakan terhadap struktur dasar kristal atau pori-porinya. Ini dapat dilihat pada grafik hanya terdapat pergeseran dan perubahan ketinggian peak. BS merupakan BA yang mengalami perlakuan penghalusan dan pengasaman dengan konsentrasi tinggi. Dari grafik di atas terlihat perubahan ketinggian peak menjadi lebih tajam. Peningkatan tinggi peak dapat terjadi karena adanya perubahan ukuran dari kristal atau kekuatan kristal yang meningkat, sebagai akibat adanya perlakuan fisik maupun kimia. Dari difraktogram terlihat bahwa sampel mempunyai puncak pada $2\theta = 6,12$ ($d_{001} = 14,41 \text{ \AA}$) $2\theta = 19,92$ ($d_{001} = 4,45 \text{ \AA}$) yang merupakan daerah karakteristik mineral montmorilonit. Dari difraktogram tersebut, dapat dikatakan bahwa mineral utama dari bentonit ini adalah montmorilonit. Senyawa penyusun utama dari kristal bentonit ini adalah SiO_2 dan Al_2O_3 .

4.2.3. Karakterisasi Bentonit Menggunakan FTIR

Spektroskopi Inframerah merupakan metoda analisis yang sangat mudah dan cepat untuk mengkaji perubahan struktur lempung terpilas dan senyawa

Universitas Indonesia

organik yang terinterkalasi didalamnya. Hasil karakterisasi menggunakan FTIR pada BA dan BS dapat dilihat pada Gambar 4.3.



Gambar 4.3. Hasil Karakterisasi Bentonit Menggunakan FTIR

Puncak serapan interaksi piridin dengan situs asam Bronsted muncul pada daerah bilangan gelombang 1485-1500, 1540, ~ 1620 , dan ~ 1640 cm^{-1} , interaksi piridin dengan situs asam Lewis muncul di 1447-1460, 1488- 1503, ~ 1580 , dan 1600-1633 cm^{-1} dan interaksi piridin dalam bentuk ikatan hidrogen, muncul di 1400-1447, 1485-1490 dan 1580-1600 cm^{-1} (Rodiansono, 2007).

Dari hasil karakterisasi FTIR pada Gambar 4.3 untuk BA dan BS, dapat dilihat dari puncak-puncak respon yang muncul di bilangan gelombang yang sama. Walaupun ada beberapa puncak-puncak respon memiliki panjang gelombang yang berbeda tetapi perbedaan itu tidak begitu besar dan dapat dikatakan adanya pergeseran panjang gelombang.

Spektra untuk montmorilonit memperlihatkan adanya serapan pada bilangan gelombang 1056.79 cm^{-1} , yang diakibatkan oleh vibrasi regang Si-O-Si (stretching) oktahedral yang teramati sebagai puncak serapan yang lebar dengan intensitas yang jelas. Pita serapan ini tetap terdeteksi, baik untuk bentonit BA maupun untuk bentonit yang termodifikasi seperti pada BS, HB, dan ZnB. Hal ini menunjukkan proses modifikasi tidak merusak struktur dasar bentonit. Selanjutnya serapan pada bilangan gelombang 1635,33 cm^{-1} merupakan serapan dari H_2O secara lengkung (O-H tekuk). Serapan gugus OH yang cukup kuat

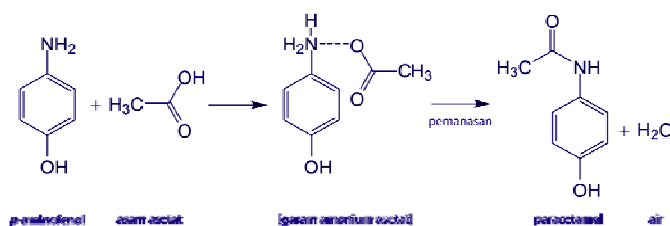
menunjukkan kuatnya ikatan OH dengan kation-kation yang ada pada antar lapis montmorilonit, sesuai dengan penelitian Madejová (2003).

Hasil analisis dengan FTIR yang ditunjukkan pada Gambar 4.3 juga memperlihatkan adanya serapan yang merupakan vibrasi regang dan tekuk H₂O yaitu pada bilangan gelombang 3400 cm⁻¹ yang merupakan serapan dari OH oktahedral atau air yang terserap (O-H regang) dan pada 1600 cm⁻¹ yang merupakan serapan dari H₂O secara lengkung (O-H tekuk). Serapan gugus O-H yang cukup kuat menunjukkan kuatnya ikatan OH dengan kation-kation yang ada pada antar lapis lempung serta jumlah molekul air yang terserap. Ikatan yang kuat ini diasumsikan merupakan ikatan yang terjadi antara Ca²⁺ dengan molekul air karena kation Ca²⁺ mempunyai kemampuan mengikat molekul air relatif lebih kuat dari kation yang lainnya pada antar lapis lempung (Tahir, 2004).

4.3. Pemilihan Katalis Bentonit Terbaik

Pemilihan katalis terbaik dilakukan untuk mendapatkan katalis terbaik dari beberapa pilihan katalis bentonit yang telah dimodifikasi. Katalis yang digunakan untuk bentonit meliputi: BA, BS, HB dan ZnB. Katalis terbaik ditentukan dari persentase optimum PAP yang bereaksi dalam sintesis parasetamol menggunakan suhu, perbandingan molar PAP : AAG, berat katalis, waktu sintesis dan kecepatan pengadukan yang hampir sama.

Persentase PAP yang terkonversi menunjukkan jumlah PAP yang bereaksi dalam sintesis parasetamol. Semakin tinggi persentase PAP yang terkonversi maka semakin tinggi jumlah PAP yang bereaksi. dengan AAG untuk menghasilkan parasetamol, sesuai dengan Gambar 4.4. Jadi semakin tinggi jumlah PAP yang bereaksi dengan AAG menunjukkan jumlah parasetamol yang terbentuk.



Gambar 4.4. Reaksi Asetilasi PAP dan AAG

Pada sintesis parasetamol dihindari penambahan air ke dalam reaksi, hal ini disebabkan reaksi akan berlangsung ke arah kiri sehingga terjadi reaksi penguraian bukan pembentukan. Kondisi yang digunakan dalam penentuan katalis terbaik ini adalah kondisi optimum yang umum digunakan dalam industri sintesis parasetamol untuk mensintesis parasetamol yaitu pada suhu ± 95 °C, kecepatan pengadukan ± 66 rpm, waktu sintesis 3 jam dan tekanan atmosfer.

Analisis PAP-bebas pada *mother liquor* dilakukan dengan melarutkan sampel *mother liquor* sebanyak 0,05 gram ke dalam 100 mL metanol 50 %. Kemudian larutan tersebut diencerkan sebesar 40 kali menggunakan larutan metanol 50% dan ditambahkan pereaksi Na-Nitroprusida. Setelah 30 menit, sampel yang telah dipreparasi diukur menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 710 nm. Hasil analisis absorbansi PAP dalam *mother liquor* dapat dilihat pada tabel di bawah ini.

Tabel 4.3. Hasil Absorbansi PAP-bebas pada *Mother liquor*

No.	Jenis Katalis	Berat Sampel (g)	Absorbansi Rata-rata
1.	BA	0,0507	0,2027
2.	BS	0,0502	0,2973
3.	HB	0,0500	0,4653
4.	ZnB	0,0505	0,4460

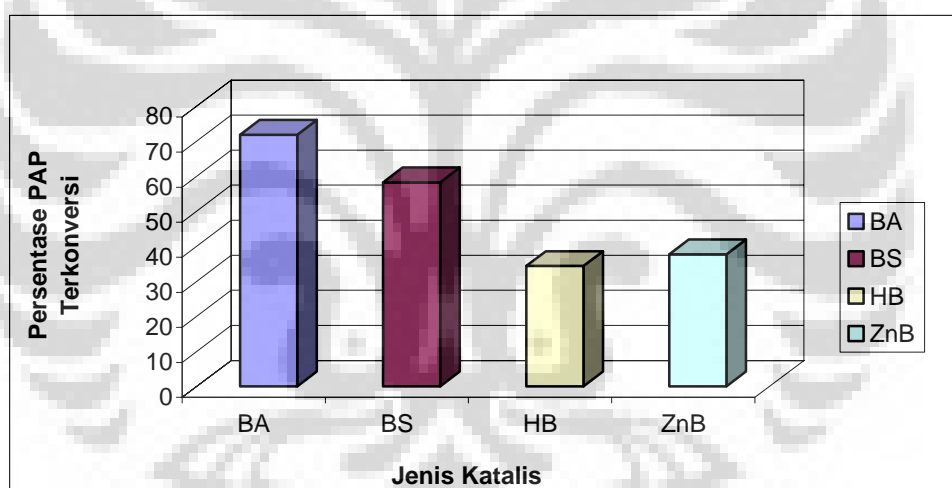
Hasil absorbansi PAP-bebas pada *mother liquor* untuk jenis katalis BA diperoleh nilai absorbansi 0,2027. Untuk memperoleh kadar PAP-bebas dalam contoh yang dilarutkan dalam 100 mL, digunakan kurva kalibrasi PAP standar dengan persamaan garis $y = 4,6979 x$, maka kadar PAP yaitu 0,9523 ppm. Maka dalam 500 ppm *mother liquor* di dalam labu volumetrik 100 ml terdapat PAP sebesar 38,092 ppm. Kadar PAP dalam 50 mg *mother liquor* sebesar 3,8092 mg. *Mother liquor* terdiri dari 225 gram PAP yang dilarutkan dalam 620 gram AAG. Jadi, PAP dalam *mother liquor* total (PAP yang sisa atau tidak bereaksi) adalah 63,4867 gram sedangkan PAP yang bereaksi sebesar 161,5133 gram. Dari hasil tersebut maka diketahui persentase PAP terkonversi sebesar 71,78 %. Untuk perhitungan lebih lengkap dapat dilihat pada Lampiran 4.

Pada Tabel 4.4. dapat dilihat untuk katalis bentonit, berdasarkan persentase PAP yang terkonversi diperoleh dua katalis terbaik dalam mensintesis parasetamol adalah menggunakan BA (71,79 %) dan BS (58,20 %).

Tabel 4.4. Persentase PAP Terkonversi Menggunakan Bentonit

No.	Jenis Katalis	% PAP Terkonversi
1.	BA	71,79
2.	BS	58,20
3.	HB	34,32
4.	ZnB	37,67

Untuk gambaran yang lebih jelas tentang persentase PAP terkonversi dalam menentukan dua katalis terbaik, dapat dilihat pada gambar berikut ini.



Gambar 4.5. Persentase PAP Terkonversi Menggunakan Bentonit

Perolehan persentase PAP terkonversi pada katalis jenis HB dan ZnB lebih kecil jika dibandingkan dengan perolehan % PAP terkonversi pada BA dan BS. Hal ini dapat terjadi karena pengaruh luas permukaan katalis yang mengalami penurunan untuk katalis-katalis termodifikasi. Pernyataan ini sesuai dengan karakterisasi luas permukaan menggunakan metode BET. Luas permukaan menggambarkan permukaan aktif yang dapat kontak dengan reaktan sehingga berfungsi sebagai *jembatan* dalam proses reaksi. Semakin besar permukaan aktif dari suatu katalis diharapkan aktivitas katalis akan semakin baik. Faktor ini dapat berlaku juga pada ZnB yang memperoleh yield hampir sama seperti HB.

Universitas Indonesia

Persentase PAP terkonversi untuk HB sebesar 34,32% dan pada ZnB sebesar 37,67%.

4.4. Penentuan Kondisi Operasi Optimum

Kondisi yang digunakan dalam sintesis parasetamol ini berdasarkan kondisi umum yang digunakan oleh industri parasetamol, yaitu dengan mereaksikan *p*-aminophenol dengan asam asetat anhidrida untuk mensintesis parasetamol. Dalam reaksi ini sintesis parasetamol ini menggunakan bahan baku yang berbeda, yaitu mereaksikan *p*-aminophenol dengan asam asetat glasial menggunakan katalis bentonit, sehingga perlu dilakukan sintesis dengan beberapa variasi kondisi operasi. Variasi kondisi bertujuan untuk mendapatkan kondisi optimum yang akan memberikan hasil yang terbaik. Variasi yang dilakukan meliputi variasi suhu dan variasi perbandingan molar PAP dan AAG.

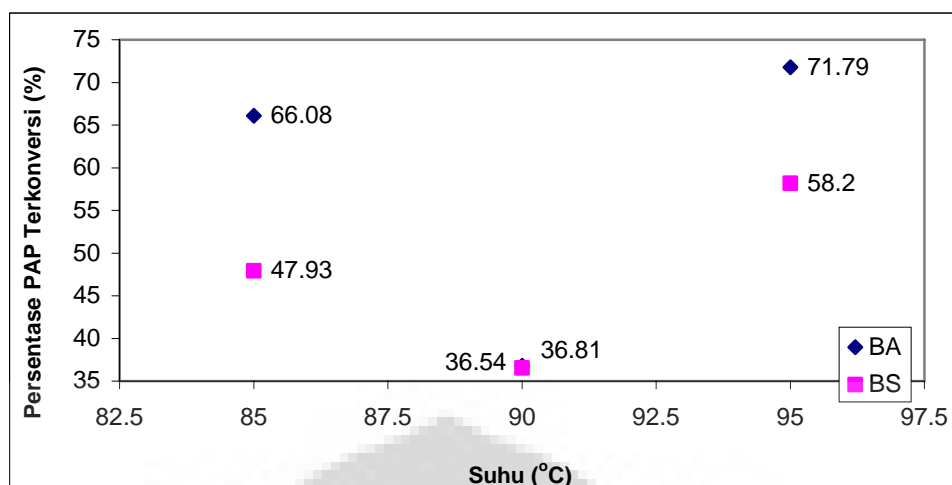
4.4.1. Variasi Suhu

Pada sintesis parasetamol, ketika digunakan suhu yang tinggi ($> 105\text{ }^{\circ}\text{C}$) memberikan kualitas yang tidak baik terutama dari segi warna kristal yang terbentuk. Variasi suhu sintesis yang digunakan adalah $95\text{ }^{\circ}\text{C}$, $90\text{ }^{\circ}\text{C}$, dan $85\text{ }^{\circ}\text{C}$. Kondisi reaksi yang digunakan dalam sintesis ini adalah sama meliputi waktu sintesis selama 3 jam, berat katalis sebesar 1,5 % dari berat PAP, perbandingan molar PAP terhadap AAG adalah 1:5, kecepatan putaran pengadukan $\pm 66\text{ rpm}$, dan tekanan atmosferik. Persentase PAP terkonversi dalam variasi suhu dapat dilihat pada Tabel 4.5.

Tabel 4.5. Persentase PAP Terkonversi Berdasarkan Variasi Suhu

No.	Jenis Katalis	% PAP Terkonversi Berdasarkan Variasi Suhu		
		85 °C	90 °C	95 °C
1.	BA	66,08	36,81	71,79
2.	BS	47,93	36,54	58,20

Parameter yang digunakan dalam menentukan suhu optimum sintesis parasetamol adalah persentase PAP yang terkonversi. Grafik sintesis parasetamol menggunakan beberapa variasi suhu sintesis dapat dilihat pada Gambar 4.6.



Gambar 4.6. Grafik Hubungan Variasi Suhu terhadap % PAP

Katalis bentonit yang digunakan dalam menentukan suhu optimum sintesis parasetamol adalah katalis terbaik, telah ditentukan pada tahap penentuan katalis terbaik, yaitu bentonit alam dan bentonit sintesis. Persentase PAP terkonversi yang diperoleh menggunakan variasi suhu terlihat menurun pada suhu 90 °C dan meningkat kembali pada suhu 85 °C. Tetapi % PAP terkonversi dalam sintesis parasetamol pada suhu 95 °C lebih tinggi daripada suhu 85 °C. Menurut Jeffers, 2002, kelarutan PAP dalam AAG dapat larut secara sempurna ketika temperatur mendekati suhu 110 °C. Sehingga pada *mother liquor* hasil reaksi 85 °C terdapat dua lapisan setelah disimpan dalam lemari pendingin (kristalisasi). Hal ini disebabkan sejumlah PAP yang tidak larut secara sempurna.

Berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh Dunn, 1992, ketika mereaksikan asam asetat anhidrida (AAA) dan PAP, AAA berlebih ditambahkan untuk memurnikan atau pemurnian kembali hasil (rafinat) dengan menggunakan suhu reaksi 80 °C, lebih disukai antara suhu sekitar 85 °C dan sekitar 95 °C. Hal ini dapat dianalogikan untuk reaksi asetilasi menggunakan AAG dan PAP. Ketika digunakan suhu reaksi 85 °C dan 95 °C, hasil yang diperoleh memiliki konversi tinggi, sedangkan pada suhu 90 °C terjadi penurunan karena terdapat pengotor-pengotor yang dapat mengganggu konversi PAP menjadi parasetamol. Dari semua rangkaian variasi suhu yang dilakukan dalam sintesis parasetamol, persentase PAP terkonversi yang paling tinggi adalah pada suhu 95 °C, yaitu untuk BA (71,79 %) dan BS (58,20 %).

4.4.2. Variasi Perbandingan Molar

Perbandingan molar PAP terhadap AAG menentukan efisiensi bahan baku yang digunakan dalam sintesis parasetamol. Variasi perbandingan molar PAP terhadap AAG bertujuan untuk mendapatkan perbandingan molar yang optimum dalam sintesis parasetamol. Variasi perbandingan molar PAP terhadap AAG meliputi 1:4, 1:5, dan 1:10 dengan parameter % PAP yang terkonversi. Kondisi sintesis yang digunakan dalam menentukan perbandingan molar optimum adalah waktu sintesis 3 jam, berat katalis 1,5 % dari berat PAP, suhu sintesis $\pm 95\text{ }^{\circ}\text{C}$, kecepatan pengadukan $\pm 66\text{ rpm}$, dan tekanan atmosferik.

Katalis yang digunakan dalam menentukan perbandingan molar PAP terhadap AAG yang optimum adalah bentonit alam dan bentonit sintesis. Kedua katalis ini merupakan katalis terbaik, telah ditentukan pada tahap sebelumnya. Hasil yang diperoleh dalam sintesis parasetamol menggunakan variasi perbandingan molar PAP terhadap AAG dapat dilihat pada Tabel 4.6.

Tabel 4.6. Persentase PAP Terkonversi Berdasarkan Variasi Perbandingan Molar PAP Terhadap AAG

No.	Jenis Katalis	% PAP Terkonversi (t = 3 jam)		
		1 : 4	1 : 5	1 : 10
1.	BA	34,69	71,79	80,56
2.	BS	39,72	58,20	78,77

Persentase PAP yang terkonversi mengalami peningkatan yang berbanding lurus dengan semakin tingginya perbandingan molar PAP terhadap AAG. Hasil tertinggi diperoleh pada perbandingan molar 1:10. Hasil tertinggi ini tidak dapat dijadikan dasar untuk menentukan perbandingan molar PAP terhadap AAG yang optimum. Walaupun hasil % PAP terkonversi pada 1:10 lebih besar daripada 1:5, tetapi dari jumlah PAP (gram) yang terkonversi paling besar adalah pada perbandingan molar 1:5. Jadi perbandingan molar PAP terhadap AAG yang optimum adalah 1:5 dengan perolehan 71,79 % untuk BA dan 58,20 % untuk BS.

4.4.3. Variasi Waktu Sintesis

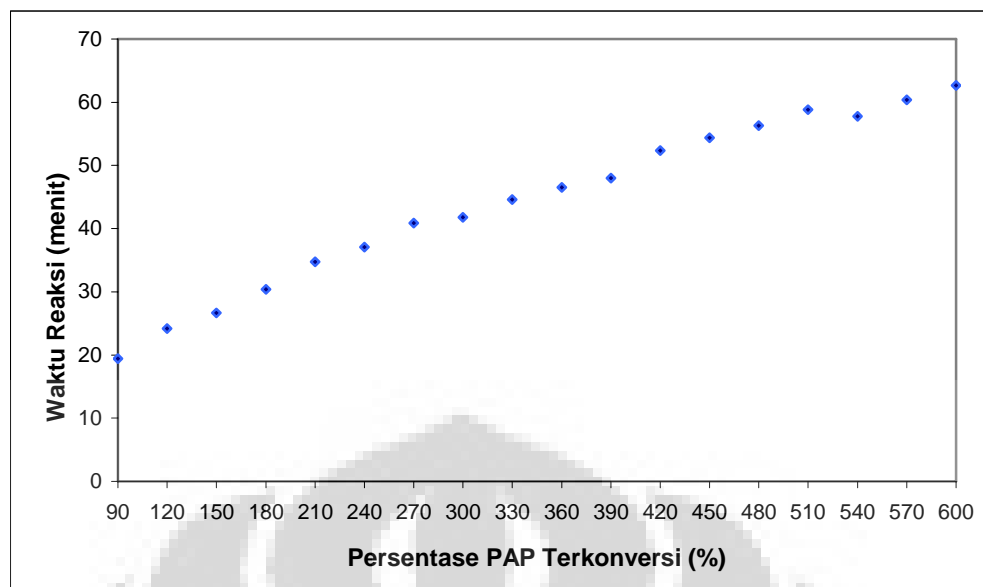
Suatu reaksi kimia memiliki waktu reaksi optimum yang berbeda-beda. Pada umumnya penelitian-penelitian yang melibatkan reaksi asilasi maupun

alkilasi dilakukan selama 3 jam. Waktu reaksi selama 3 jam ini juga dilakukan pada reaksi asetilasi PAP dengan asam asetat anhidrida. Karena penelitian ini menggunakan asam asetat glasial untuk mensintesis parasetamol, maka diperlukan suatu pengujian terhadap waktu reaksi. Untuk variasi waktu reaksi ini menggunakan bentonit alam dan kondisi yang hampir sama ketika dilakukan sintesis parasetamol dalam penentuan katalis terbaik. Persentase PAP terkonversi terhadap waktu dapat dilihat dalam tabel di bawah ini.

Tabel 4.7. Persentase PAP Terkonversi Berdasarkan Variasi Waktu Sintetis

Waktu Reaksi (menit)	% PAP Terkonversi
90	19,42
120	24,18
150	26,66
180	30,41
210	34,74
240	37,09
270	40,87
300	41,76
330	44,63
360	46,55
390	47,98
420	52,35
450	54,39
480	56,31
510	58,83
540	57,76
570	60,40
600	62,68

Kondisi yang digunakan dalam variasi waktu sintetis adalah perbandingan molar PAP:AAG = 1:5, kecepatan putaran pengadukan \pm 66 rpm, suhu sintetis \pm 95 °C, dan tekanan atmosferik. Tabel di atas digambarkan dalam Gambar 4.7.



Gambar 4.7. Kurva Hubungan Variasi Waktu Sintesis terhadap %PAP Terkonversi

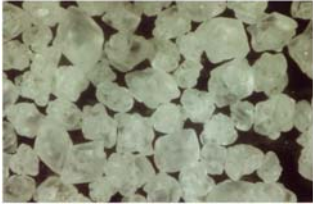



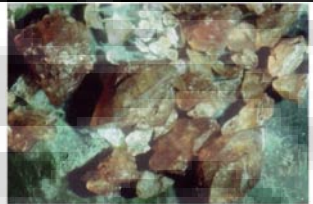
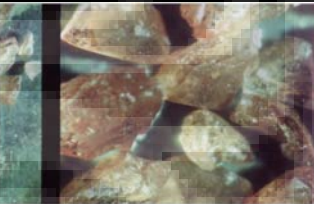


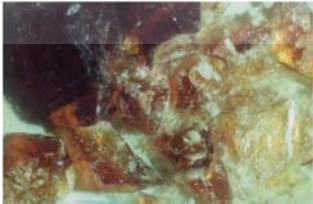
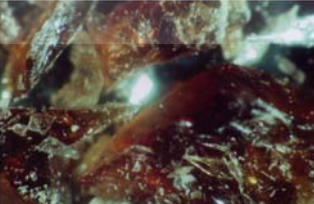
Grafik di atas menunjukkan reaksi tetap berlangsung sampai 10 jam, hal ini diperlihatkan dengan peningkatan %PAP terkonversi. Katalis bentonit yang digunakan mempunyai ketahanan terhadap waktu reaksi dan memungkinkan penggunaan katalis secara berulang (*re-use*). Persentase PAP pada waktu reaksi 3 jam tidak menunjukkan hasil yang sama ketika dilakukan penetapan katalis terbaik. Hal ini terjadi karena ketidakmampuan dalam membuat kondisi yang sama pada sintesis parasetamol tersebut. Pada waktu reaksi 540 menit, persentase PAP terkonversi mengalami penurunan yang terjadi 1,82 %. Penurunan ini dianggap tidak signifikan karena dalam rentang skala yang tergolong rendah.

4.5. Analisis Produk Akhir Parasetamol

Setelah dilakukan sintesis parasetamol maka dihasilkan kristal-kristal parasetamol hasil reaksi alternatif. Analisis yang dilakukan terhadap kristal parasetamol yang diperoleh meliputi: photo kristal parasetamol, analisis kristal baik secara kuantitatif maupun kualitatif yang dilakukan di PT. Riasima Abadi Farma

4.5.1. Photo Kristal Parasetamol

Hasil dari foto terhadap kristal parasetamol yang dihasilkan dari sintesis parasetamol menggunakan beberapa pilihan jenis katalis bentonit dapat dilihat pada Gambar 4.8.

Kristal Parasetamol Murni	
	
Perbesaran 7 x	Perbesaran 20 x
Kristal Parasetamol Menggunakan Katalis BA	
	
Perbesaran 7 x	Perbesaran 20 x
Kristal Parasetamol Menggunakan Katalis BS	
	
Perbesaran 7 x	Perbesaran 20 x
Kristal Parasetamol Menggunakan Katalis HB	
	
Perbesaran 7 x	Perbesaran 20 x
Kristal Parasetamol Menggunakan Katalis ZnB	
	
Perbesaran 7 x	Perbesaran 20 x

Gambar 4.8. Foto Kristal Parasetamol

Dari foto di atas dapat dilihat kristal parasetamol yang dihasilkan masih terdapat pengotor-pengotor di bagian luar dan masih bisa dibersihkan. Dari foto kristal terlihat struktur kristal yang berbeda-beda. Struktur kristal hasil sintesa parasetamol menggunakan bentonit secara visual terlihat lebih besar.

4.5.2. Analisis Kristal Parasetamol

Kristal parasetamol yang dihasilkan dalam penelitian sebagai produk akhir, memerlukan pengujian yang dapat dipercaya dalam menentukan kesamaan senyawa kimia yang dihasilkan. Untuk itu dilakukan beberapa analisis di Laboratorium *Quality Control* PT Riasima Abadi Farma, sebagai salah satu produsen parasetamol di Indonesia. Hasil analisis dapat dilihat pada tabel di bawah ini.

Tabel 4.8. Analisis Pemerian Kristal Parasetamol Hasil Sintesis Menggunakan Katalis BS dan ZnB

No	Jenis Katalis	Analisa						
		Pemerian		Titik leleh	Identifikasi		TLC	%Kadar
		Warna	ML2		FeCl ₃	Λ		
1	BS	Hijau	Hijau	168,8-168,8	(+)	243,5 (+)	Baik	100,44
2	ZnB	Cream kehijauan	Hijau	ND	(+)	243,5 (+)	Baik	100,60

Analisis kristal parasetamol yang diperoleh akan diperbandingkan dengan standar yang ditetapkan oleh Departemen Kesehatan RI dalam Farmakope Indonesia. Dari hasil analisis ini dapat dilihat, senyawa yang dihasilkan adalah sama yaitu parasetamol yang dapat digunakan sebagai obat. Hal ini dapat dilihat dari beberapa pengujian meliputi warna pemerian kristal, titik leleh (*melting point*), analisa kualitatif FeCl₃, penentuan panjang gelombang serapan optimum dari spektrofotometer, TLC, dan persentase kadar parasetamol.

Berdasarkan Farmakope Indonesia, pemerian hablur atau serbuk hablur berwarna putih, sedangkan dari hasil analisis diperoleh warna hijau dan krem kehijauan. Hal ini dapat terjadi karena perbedaan bahan baku yang digunakan dalam sintesis parasetamol ini. Kristal yang dihasilkan dari sintesis menggunakan asam asetat anhidrida berwarna kekuningan, sedangkan kristal yang dihasilkan dari sintesis menggunakan asam asetat glasial berwarna coklat tua hingga gelap

(hitam). Warna yang tidak sama ini terjadi karena keterbatasan kemampuan dan pengetahuan akan teknik pencucian kristal seperti yang diterapkan dalam industri.

Titik leleh dari senyawa murni selalu lebih tinggi dari titik leleh senyawa yang masih memiliki pengotor (Wikipedia, 2008). Berdasarkan standar Farmakope Indonesia, diperoleh titik leleh untuk kristal parasetamol adalah 169 °C dan dari hasil analisis diperoleh sekitar $\pm 168,8$. Untuk reaksi asetilasi menggunakan ZnB titik leleh pemerian tidak dapat diidentifikasi karena titik leleh yang dihasilkan memiliki rentang hasil yang besar, tetapi pada analisis *crude* parasetamol diperoleh titik leleh 168,8 – 168,9, yang dapat dilihat dalam Lampiran 5.

Identifikasi awal menggunakan larutan FeCl_3 dapat dijadikan analisis pendahuluan terhadap senyawa *asetaminophen* (parasetamol). Larutan FeCl_3 merupakan pereaksi penampak untuk identifikasi senyawa polifenol (Santosa, 2005). Berdasarkan Farmakope Indonesia, identifikasi dengan larutan FeCl_3 akan memberikan warna keunguan untuk hasil yang positif terhadap zat yang memiliki kandungan *asetaminophen*. Dari hasil analisis yang diperoleh tanda positif (+) yang berarti senyawa yang dianalisis ini adalah kristal parasetamol.

Spektrofotometri UV-Vis dapat digunakan sebagai analisa kualitatif dan kuantitatif suatu senyawa. Untuk analisis kualitatif dilakukan dengan pengujian panjang gelombang serapan maksimum terhadap senyawa tersebut. Pada penentuan identifikasi panjang gelombang serapan maksimum diperoleh hasil 243,5 nm, hal ini sesuai dengan Farmakope Indonesia yaitu 244 nm. Sedangkan untuk analisa kuantitatif menggunakan spektrofotometer UV-Vis diperoleh kadar parasetamol yang dihasilkan dari reaksi asetilasi PAP dan AAG memenuhi persyaratan yaitu tidak kurang dari 98 % dan tidak lebih dari 101,0 % $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2$.

Pengujian TLC (*Thin Layer Chromatography*) dilakukan untuk melihat pengotor-pengotor yang menempel pada kristal parasetamol. Pada hasil analisis menggunakan metode TLC untuk pemerian kristal parasetamol tidak diidentifikasi adanya pengotor-pengotor pada kristal.

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1. Kesimpulan

Dari semua rangkaian tahapan sintesis parasetamol, maka diperoleh beberapa kesimpulan, yaitu:

1. Penggunaan bahan baku *p*-aminophenol dan asam asetat glasial menggunakan katalis berbasis bentonit alam dapat dijadikan jalur (reaksi) alternatif untuk sintesis parasetamol
2. Berdasarkan persentase PAP terkonversi, urutan katalis terbaik adalah BA (71,79 %), BS (58,20 %), ZnB (37,67 %), dan HB (34,32 %).
3. Karakterisasi bentonit menggunakan BET diperoleh luas permukaan untuk masing-masing jenis bentonit adalah BA (225,4 m²/g), BS (200,1 m²/g), dan HB (187,6 m²/g).
4. Dengan menggunakan katalis bentonit jenis BA dan BS, maka diperoleh kondisi operasi optimum dari jalur (reaksi) alternatif untuk sintesis parasetamol adalah:
 - ❖ Suhu reaksi optimum adalah ± 95 °C yaitu untuk BA sebesar 71,79 % dan BS sebesar 58,20 %.
 - ❖ Perbandingan molar PAP : AAG adalah 1 : 5
 - ❖ Waktu reaksi optimum adalah 3 – 6 jam

5.2. Saran

Dari keseluruhan tahapan yang dilakukan dalam penelitian ini diperoleh kelemahan yaitu warna produk akhir (kristal parasetamol). Warna kristal parasetamol yang diperoleh adalah hijau sampai krem-kehijauan, sedangkan warna tersebut belum dapat diterima dalam dunia industri farmasi. Untuk itu diperlukan beberapa perbaikan-perbaikan yang dapat dijadikan fokus utama dalam penelitian lanjutan sintesis parasetamol, yaitu:

1. Teknik pemisahan

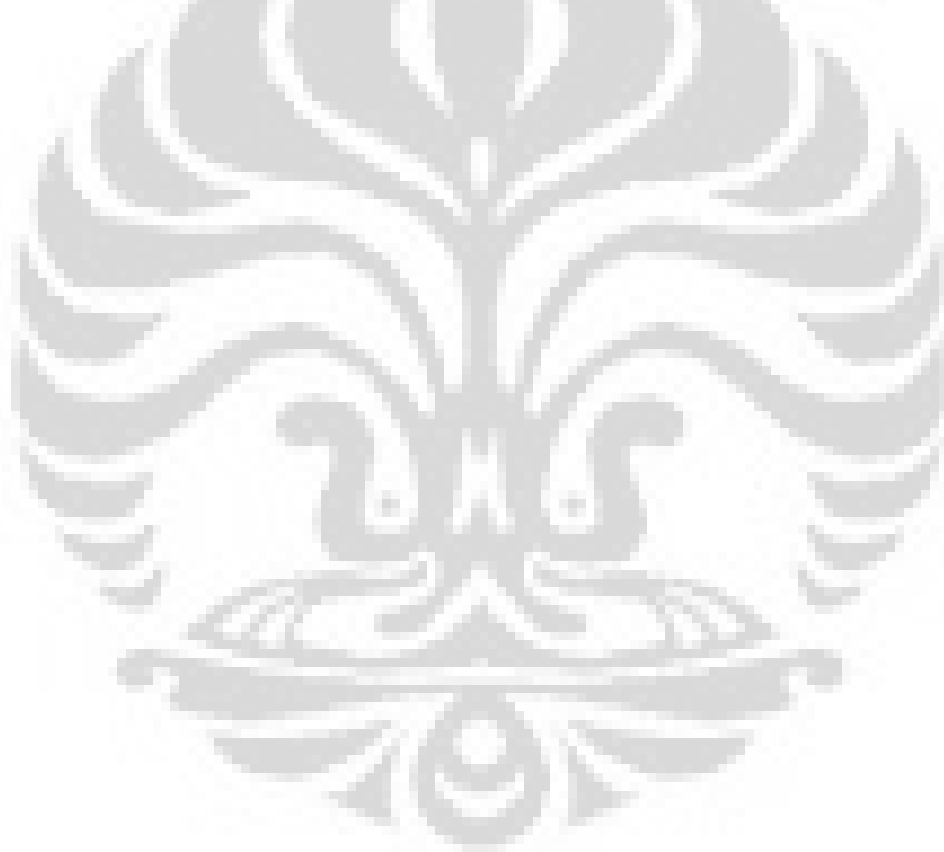
Kristal parasetamol yang terbentuk harus segera dipisahkan dari *mother liquor* untuk mencegah pengotor-pengotor yang dapat menempel di permukaan kristal akibat penyimpanan yang terlalu lama.

2. Pembibitan (*seeding*) Kristal parasetamol

Setelah reaksi sintesis selesai, *mother liquor* dapat di-*seeding* (pembibitan) untuk memicu pembentukan kristal lebih cepat.

3. Senyawa-senyawa dalam *mother liquor*

Senyawa-senyawa di dalam *mother liquor* yang dapat menyebabkan warna hijau sampai krem-kehijauan pada kristal parasetamol.



DAFTAR PUSTAKA

- Dunn, Thomas J., dan Jovanovic, Vojko B. (1992). *Purification of p-Aminophenol Composition and Direct Conversion to N-Acetyl-P-Aminophenol*. US Patent dengan nomor 5,155,269.
- Farmakope Indonesia (FI). (1995). *Farmakope Indonesia*, edisi IV. Jakarta: Departemen Kesehatan Republik Indonesia.
- Gunarwan. (1998). *Modifikasi dan Aktivasi Bentonit Alam sebagai Adsorben Pembersih Wax*. Depok: Departemen Teknik Gas dan Petrokimia, Fakultas Teknik Universitas Indonesia.
- Hidayat, Wahyu. (2007). *Katalis dan Produksinya di Indonesia*. <http://www.majarikanayakan.com/>.
- Hendra. (2001). *The Internet Journal of Vibrational Spectroscopy*. Volume 5 Edition 5.
- Jeffers, Joe. (2002). *Acetaminophen: The Acetylation of p-Aminophenol*. Quachita Baptist University.
- Kusuma, Dona Sulistia, dkk. (2005). *Simposium dan Kongres Teknologi Katalis Indonesia 2005*. MKICS.
- Labaik, Ganjar. (2006). *Kajian Terhadap Bentonit di Kabupaten Taksimalaya dan Kemungkinannya Dijadikan Bahan Pembersih Minyak Sawit (CPO)*.
- Lowell, S. and Shild, J. E. (1984). *Powder Surface Area and Porosity*, 2nd ed, London.
- Madejová, J. (2003). *FTIR Techniques in Clay Mineral Studies, Vibrational Spectroscopy*, 31, 1-10.
- Manion, Jerry. (1998). *Friedel-Crafts Acylation: Synthesis of 4-Metoxyacetophenone*. University of Central Arkansas.
- Masel, R. I. (1996). *Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces*, Edisi Pertama. Illionis: John Wiley and Sons Inc.
- Michot, L. J., dkk. (1998). *Surface Heterogenity in Micropores of Pillared Clays : The Limits of Classical Pore-Filling Mechanisms*, J .Phys. Chem. B., 102 : 3466-3476 dalam Calarge, 2007.

- Narender, N, dkk. (2000) Jurnal : *Liquid Phase Acylation of Amines with Acetic Acid Over HY Zeolit*. Diterbitkan pada 17 Mei 2000.
- Petit S., Righi D., Madejova J. & Decarreau A. (1998). *Layer Charge Estimation of Smectites Using Infrared Spectroscopy*. *Clay Minerals*, 33, 579-591.
- Petri, Hans-Michael. (2005). *Solving a Quality Control Problem Pharmaceutical Industry: Solvent Content and Different Crystalline Phases in Paracetamol*. Thermal Analysis & Surface Solutions – THASS-Jerman.
- Rodiansono, dkk. (2007). *Pembuatan Karakterisasi dan Uji Aktivitas Katalis dan NiMo/Z DAN NiMo/Z-Nb2O5 pada reaksi Hidrorengkah Fraksi Sampah Plastik Menjadi Fraksi Bensin*. Program Studi Kimia FMIPA Universitas Lambung Mangkurat Banjarbaru.
- Santosa, Christin Marganingsih. (2005). *Majalah Farmasi Indonesia*, 16 (3), 141-148, 2005.
- Sapto. (2007). PPSDMS Regional III, Yogyakarta, dalam artikel IPTEK, August 10th, 2007.
- SCCP. (2005). *Opinion on para-Aminophenol in Scientific Committee on Consumer Products (SCCP)*. Disampaikan saat plenary meeting pada 15 Maret 2005.
- Slamet, Lucky S. (2003). Deputi Bidang Pengawasan Produk Terapeutik dan Napza, Badan POM. Dimuat di *Harian Media Indonesia*, 10 Januari 2003
- Tanabe, K. 1989. *New Solid Acids and Bases*. Kodansha, Tokyo.
- Triyono, Heru. (2003). *Preparasi Katalis Cr₂O₃-H5NZA untuk Reaksi Perengkahan Pelumas Cair Bekas pada Temperatur 450°C*. Universitas Jember.
- Muserref, Onal, Sarikaya Yuksel, Alemdaro Tulay Glu. (2002). 409. *The Effect of Acid Activation on Some Physicochemical Properties of a Bentonite*. *Turk J Chem* 26: Ankara University.
- Underwood, A. L. dan R.A. Day diterjemahkan oleh R. Soendoro. (1980). *Analisa Kimia Kuantitatif*. Edisi Keempat. Jakarta: Penerbit Airlangga.
- Wijaya, K. (2005). *Sintesis Lempung Terpillar Cr₂O₃ dan Pemanfaatannya sebagai Inang Senyawa p-nitroanilin*. Yogyakarta: Departemen Kimia-FMIPA, UGM.

www.chemistry.mtu.edu/%7Ekmsmith/Organic/Manuals/2421/FriedelCrafts/Friedel.htm. Retrieved 11 Juni 2008.

www.ima-na.org. Retrieved 23 Mei 2008.

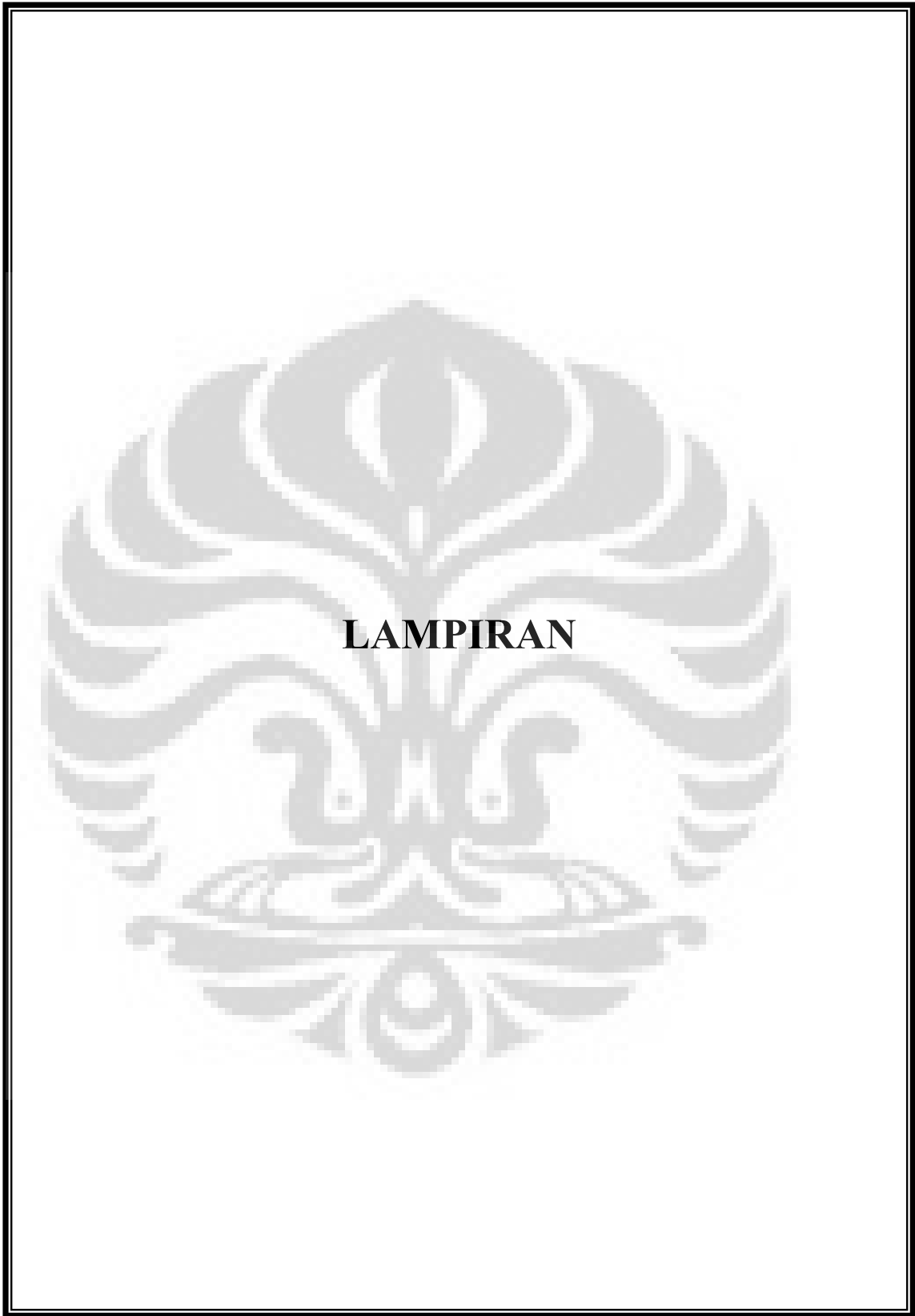
www.en.wikipedia.org/wiki/Montmorillonite. Retrieved 23 Mei 2008.

www.en.wikipedia.org/wiki/Paracetamol. Retrieved 20 April 2008.

www.en.wikipedia.org/wiki/Anhidride_Acetat. Retrieved 20 April 2008.

www.en.wikipedia.org/wiki/Yield_%28chemistry%29. Retrieved 23 Mei 2008.





Lampiran 1. Karakterisasi Katalis Menggunakan Metode BET

1.1. Karakterisasi BA Menggunakan Metode BET

Quantachrome Corporation
Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report
Autosorb for Windows® for AS-3 and AS-6 Version 1.33

Sample ID	Bentonit Alam Oven				
Description	P Hiaso				
Comments					
Sample Weight	0.5220 g	Outgas Temp	250.0 °C	Operator	Jajat
Absorbate	NITROGEN	Outgas Time	2.0 hrs	Analysis Time	49.7 min
Cross-Sec Area	16.2 Å ² /molecule	P/Po Toler	3	End of Run	07/08/2008 12:04
Kn Ideality	6.580E-05	Equil Time	2	File Name	A8708015.raw
Molecular Wt	28.0134 g/mol	Bath Temp.	77.40	PC SW Version	Pre-1.20
Location #	5				

AREA-VOLUME-PORE SIZE SUMMARY

SURFACE AREA DATA

Multipoint BET	2.254E+02	m ² /g
Langmuir Surface Area	3.506E+02	m ² /g
t-Method External Surface Area	2.094E+02	m ² /g
t-Method Micro Pore Surface Area	1.602E+01	m ² /g
DV Method Micro Pore Area	3.046E+02	m ² /g

PORE VOLUME DATA

t-Method Micro Pore Volume	7.066E-03	cc/g
DV Method Micro Pore Volume	1.088E-01	cc/g
HK Method Cumulative Pore Volume	9.200E-02	cc/g
SF Method Cumulative Pore Volume	9.403E-02	cc/g

PORE SIZE DATA

DV Method Micro Pore Width	1.045E+02	Å
DA Method Pore Diameter (Mode)	1.780E+01	Å
HK Method Pore Width (Mode)	1.398E+01	Å
SF Method Pore Diameter (Mode)	2.621E+01	Å

DATA REDUCTION PARAMETERS

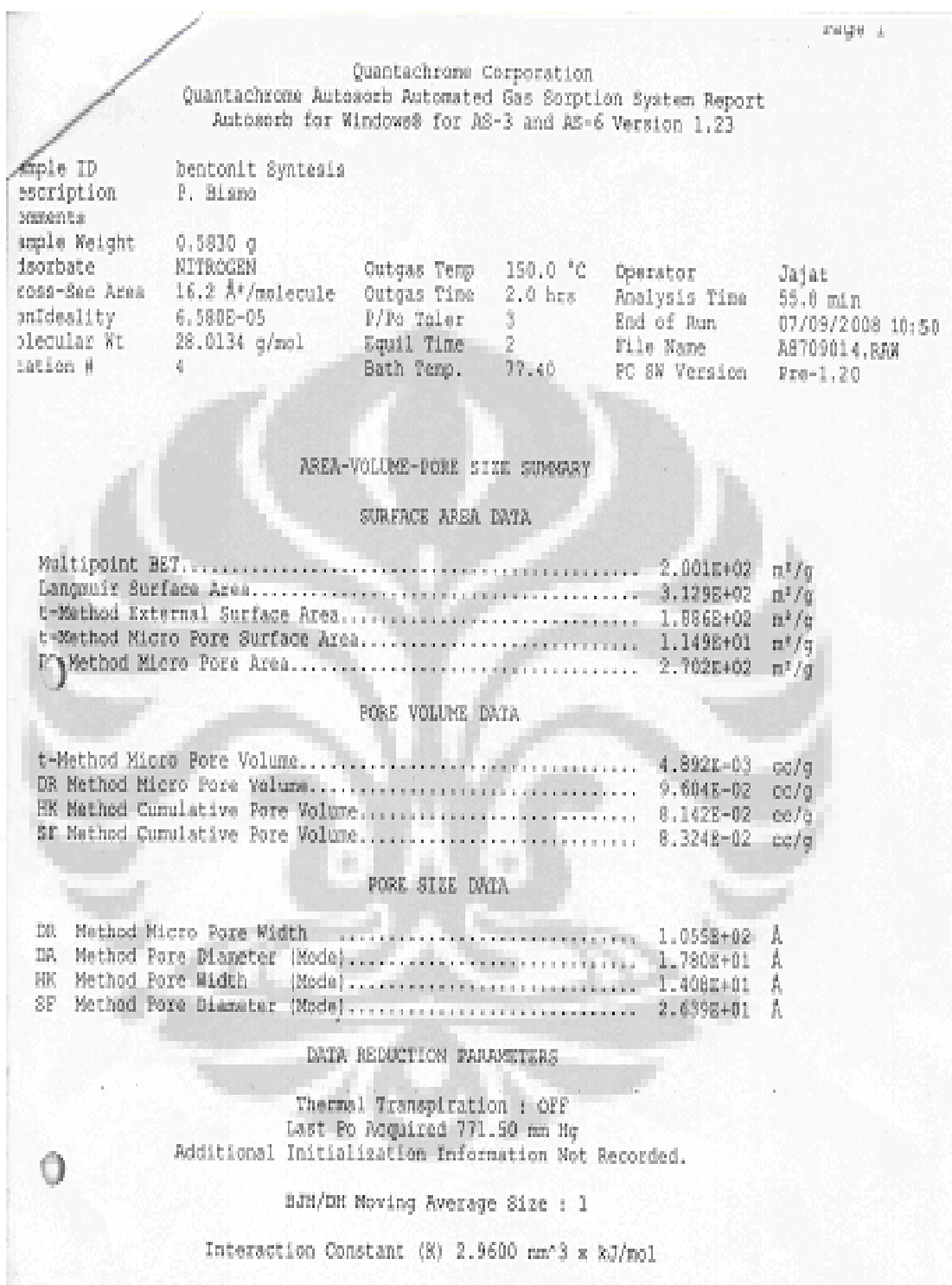
Thermal Transpiration : OFF
Last Po Acquired 765.93 mm Hg
Additional Initialization Information Not Recorded.

BJH/DK Moving Average Size : 1
Interaction Constant (K) 2.9600 nm³ x kJ/mol

Gambar 1.1. Karakterisasi BA Menggunakan Metode BET

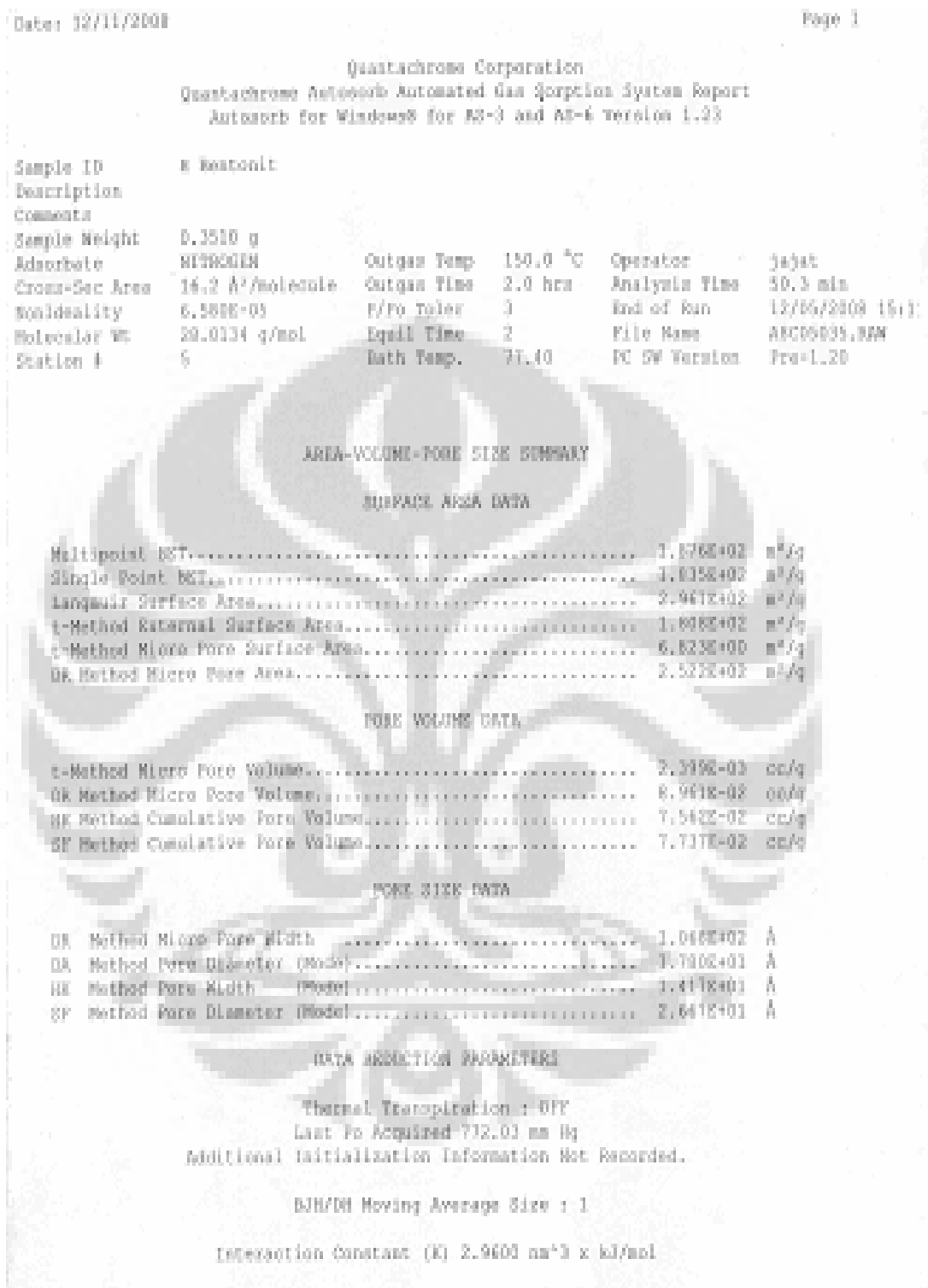
Karakterisasi Katalis Menggunakan Metode BET

1.2. Karakterisasi BS Menggunakan Metode BET



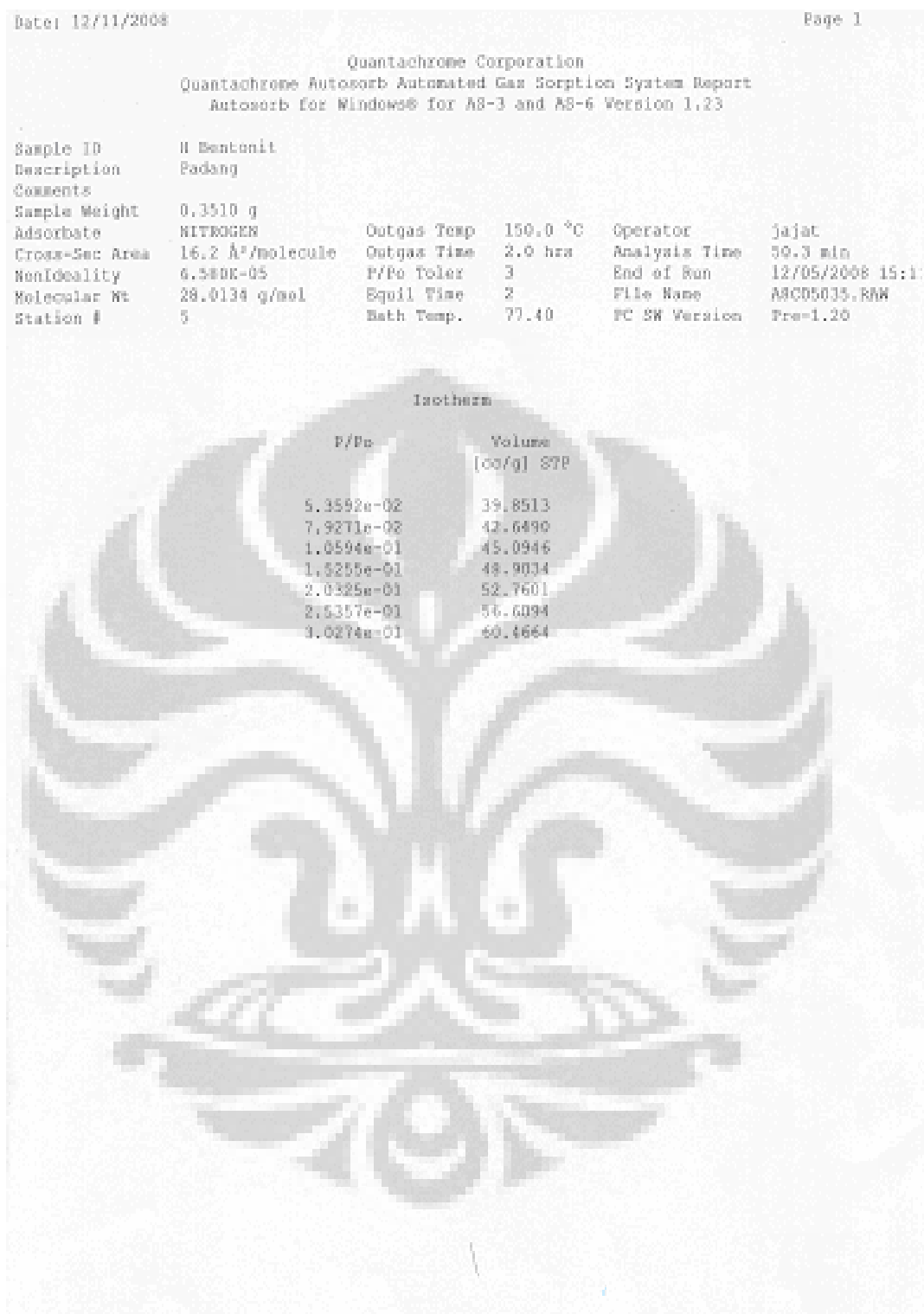
Gambar 1.2. Karakterisasi BS Menggunakan Metode BET

1.3. Karakterisasi HB Menggunakan Metode BET



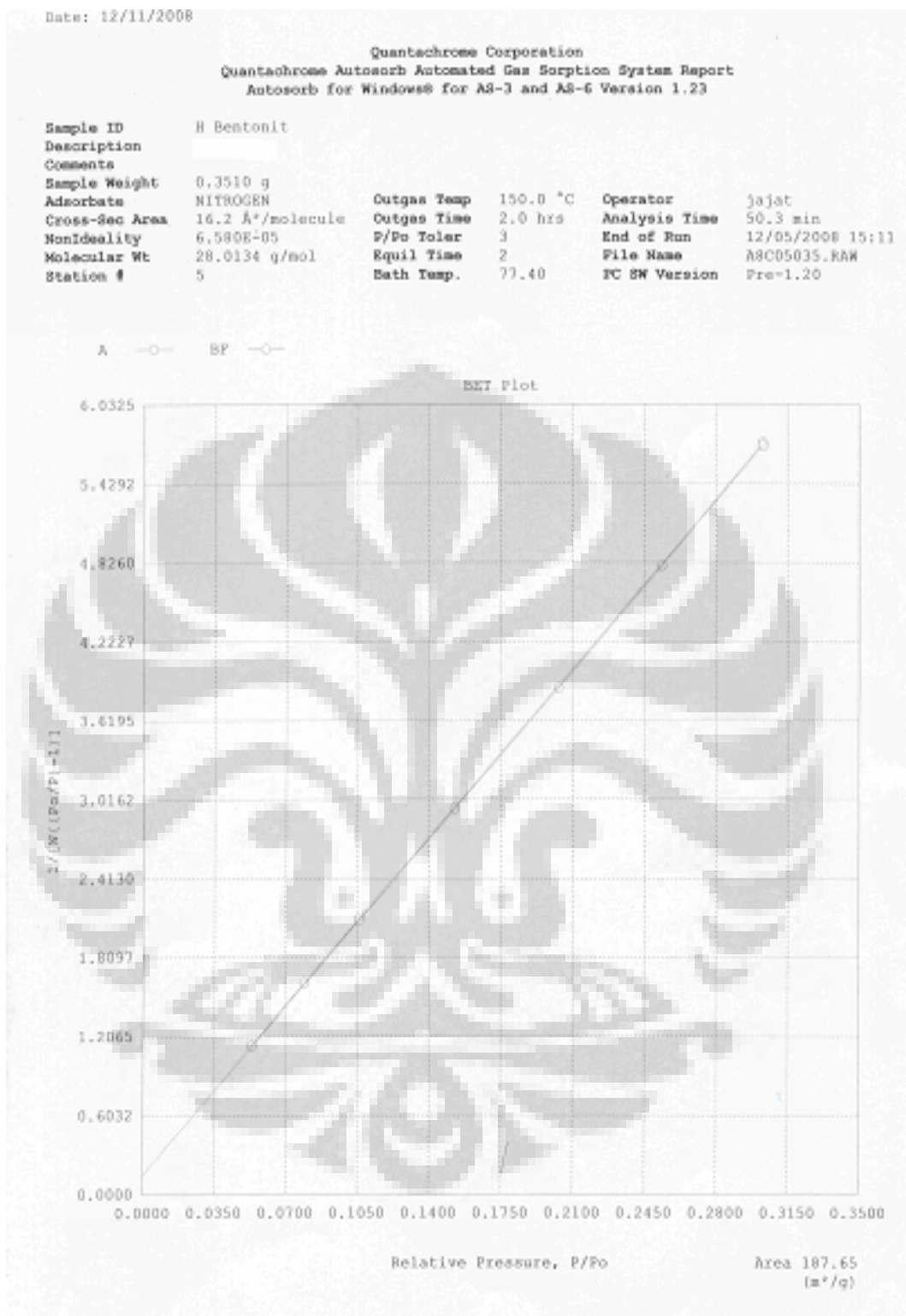
Gambar 1.3. Karakterisasi HB Menggunakan Metode BET

Karakterisasi Katalis Menggunakan Metode BET



Gambar 1.4. Karakterisasi HB Menggunakan Metode BET

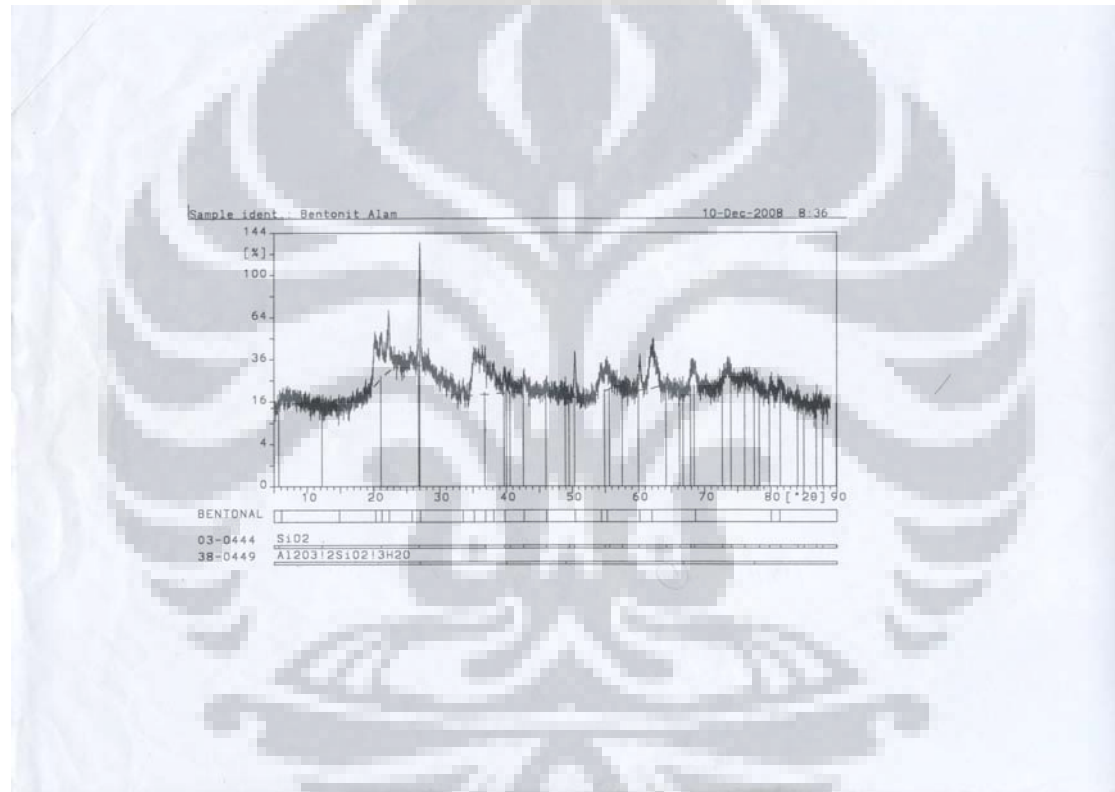
Karakterisasi Katalis Menggunakan Metode BET



Gambar 1.5. Karakterisasi HB Menggunakan Metode BET

Lampiran 2. Karakterisasi Katalis Menggunakan XRD

2.1. Karakterisasi BA Menggunakan XRD



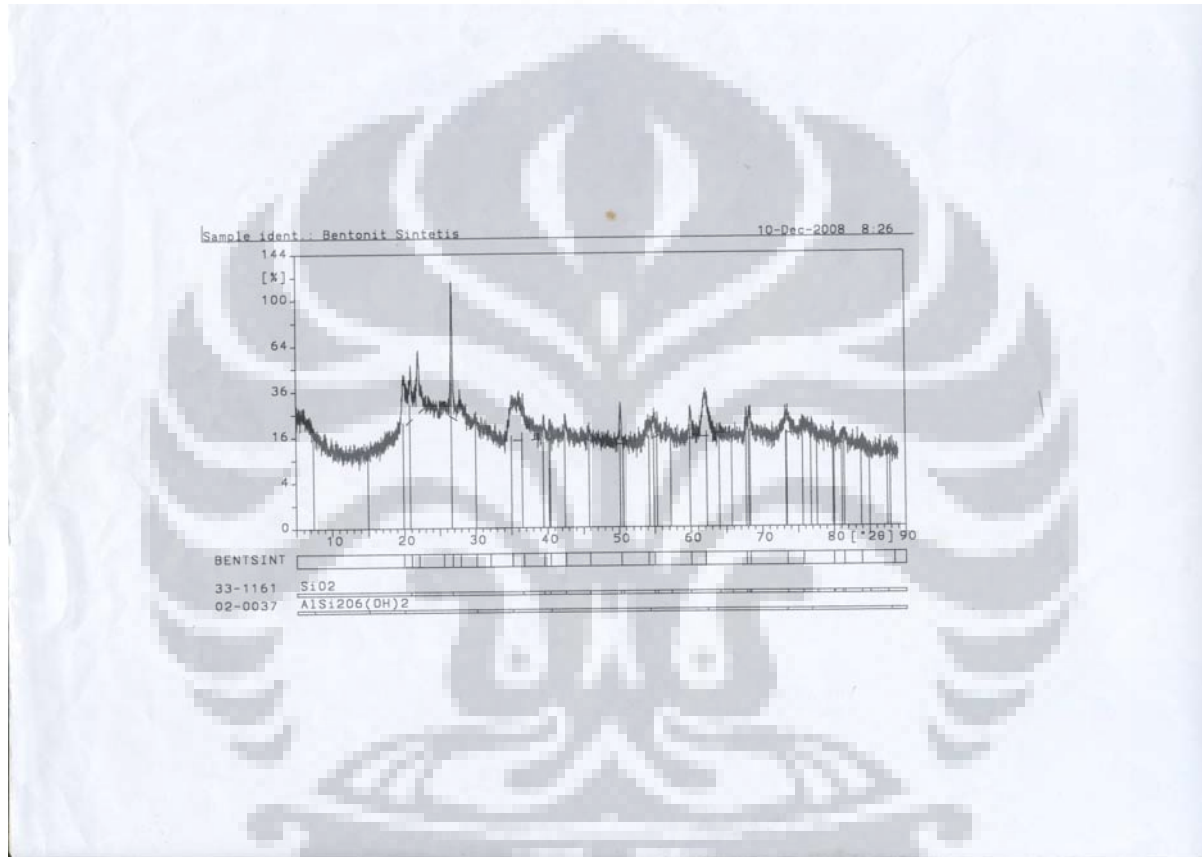
Gambar 2.1. Karakterisasi BA Menggunakan XRD

Karakterisasi Katalis Menggunakan XRD

BentonAl.DI	2-Dec-2008 16:10																																																																																																																																																																																								
=====																																																																																																																																																																																									
Philips Analytical X-Ray B.V.	Department of Metallurgy UI																																																																																																																																																																																								
Sample identification: Bentonit Alam Data measured at: 2-Dec-2008 15:00:00																																																																																																																																																																																									
Diffractometer type: PW1710 BASED Tube anode: Cu Generator tension [kV]: 40 Generator current [mA]: 30 Wavelength Alpha1 [Å]: 1.54056 Wavelength Alpha2 [Å]: 1.54439 Intensity ratio (alpha2/alpha1): 0.500 Divergence slit: AUTOMATIC Irradiated length [mm]: 12 Receiving slit: 0.2 Monochromator used: YES																																																																																																																																																																																									
Start angle [°2θ]: 5.000 End angle [°2θ]: 89.000 Step size [°2θ]: 0.020 Maximum intensity: 384.1600 Time per step [s]: 1.000 Type of scan: CONTINUOUS Intensities converted to: FIXED																																																																																																																																																																																									
Minimum peak tip width: 0.00 Maximum peak tip width: 1.00 Peak base width: 2.00 Minimum significance: 0.75 Number of peaks: 22																																																																																																																																																																																									
<table style="width: 100%; border-collapse: collapse; margin-top: 10px;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left;">Angle [°2θ]</th> <th style="text-align: left;">d-value α1 [Å]</th> <th style="text-align: left;">d-value α2 [Å]</th> <th style="text-align: left;">Peak width [°2θ]</th> <th style="text-align: left;">Peak int [counts]</th> <th style="text-align: left;">Back. int [counts]</th> <th style="text-align: left;">Rel. int [%]</th> <th style="text-align: left;">Signif.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>6.125</td><td>14.4179</td><td>14.4537</td><td>0.640</td><td>52</td><td>272</td><td>13.5</td><td>0.82</td></tr> <tr><td>14.840</td><td>5.9646</td><td>5.9794</td><td>0.060</td><td>35</td><td>106</td><td>9.1</td><td>0.81</td></tr> <tr><td>20.280</td><td>4.3753</td><td>4.3861</td><td>0.360</td><td>149</td><td>125</td><td>38.7</td><td>3.28</td></tr> <tr><td>21.235</td><td>4.1806</td><td>4.1910</td><td>0.160</td><td>137</td><td>137</td><td>35.6</td><td>1.06</td></tr> <tr><td>22.330</td><td>3.9780</td><td>3.9879</td><td>0.160</td><td>174</td><td>146</td><td>45.4</td><td>1.64</td></tr> <tr><td>25.780</td><td>3.4529</td><td>3.4615</td><td>0.480</td><td>20</td><td>144</td><td>5.3</td><td>1.26</td></tr> <tr><td>27.050</td><td>3.2936</td><td>3.3018</td><td>0.180</td><td>384</td><td>135</td><td>100.0</td><td>8.43</td></tr> <tr><td>33.525</td><td>2.6708</td><td>2.6775</td><td>0.240</td><td>13</td><td>62</td><td>3.4</td><td>1.35</td></tr> <tr><td>35.215</td><td>2.5464</td><td>2.5528</td><td>0.400</td><td>62</td><td>59</td><td>16.2</td><td>1.30</td></tr> <tr><td>36.905</td><td>2.4336</td><td>2.4397</td><td>0.120</td><td>69</td><td>58</td><td>17.9</td><td>1.64</td></tr> <tr><td>38.125</td><td>2.3585</td><td>2.3643</td><td>0.240</td><td>37</td><td>56</td><td>9.7</td><td>1.39</td></tr> <tr><td>39.775</td><td>2.2644</td><td>2.2700</td><td>0.240</td><td>29</td><td>55</td><td>7.6</td><td>1.87</td></tr> <tr><td>42.715</td><td>2.1151</td><td>2.1203</td><td>0.320</td><td>12</td><td>52</td><td>3.2</td><td>0.80</td></tr> <tr><td>46.120</td><td>1.9665</td><td>1.9714</td><td>0.160</td><td>9</td><td>49</td><td>2.3</td><td>0.82</td></tr> <tr><td>50.440</td><td>1.8078</td><td>1.8123</td><td>0.280</td><td>45</td><td>40</td><td>11.7</td><td>4.42</td></tr> <tr><td>54.410</td><td>1.6849</td><td>1.6891</td><td>0.320</td><td>21</td><td>42</td><td>5.5</td><td>0.91</td></tr> <tr><td>55.285</td><td>1.6603</td><td>1.6644</td><td>0.400</td><td>24</td><td>44</td><td>6.2</td><td>1.27</td></tr> <tr><td>60.175</td><td>1.5365</td><td>1.5403</td><td>0.240</td><td>25</td><td>38</td><td>6.5</td><td>1.86</td></tr> <tr><td>62.020</td><td>1.4951</td><td>1.4989</td><td>0.960</td><td>36</td><td>40</td><td>9.4</td><td>6.83</td></tr> <tr><td>68.595</td><td>1.3670</td><td>1.3704</td><td>0.480</td><td>20</td><td>36</td><td>5.3</td><td>1.55</td></tr> <tr><td>80.075</td><td>1.1974</td><td>1.2004</td><td>0.560</td><td>7</td><td>28</td><td>1.8</td><td>2.11</td></tr> <tr><td>81.435</td><td>1.1808</td><td>1.1837</td><td>0.800</td><td>7</td><td>27</td><td>1.9</td><td>1.84</td></tr> </tbody> </table>		Angle [°2θ]	d-value α1 [Å]	d-value α2 [Å]	Peak width [°2θ]	Peak int [counts]	Back. int [counts]	Rel. int [%]	Signif.	6.125	14.4179	14.4537	0.640	52	272	13.5	0.82	14.840	5.9646	5.9794	0.060	35	106	9.1	0.81	20.280	4.3753	4.3861	0.360	149	125	38.7	3.28	21.235	4.1806	4.1910	0.160	137	137	35.6	1.06	22.330	3.9780	3.9879	0.160	174	146	45.4	1.64	25.780	3.4529	3.4615	0.480	20	144	5.3	1.26	27.050	3.2936	3.3018	0.180	384	135	100.0	8.43	33.525	2.6708	2.6775	0.240	13	62	3.4	1.35	35.215	2.5464	2.5528	0.400	62	59	16.2	1.30	36.905	2.4336	2.4397	0.120	69	58	17.9	1.64	38.125	2.3585	2.3643	0.240	37	56	9.7	1.39	39.775	2.2644	2.2700	0.240	29	55	7.6	1.87	42.715	2.1151	2.1203	0.320	12	52	3.2	0.80	46.120	1.9665	1.9714	0.160	9	49	2.3	0.82	50.440	1.8078	1.8123	0.280	45	40	11.7	4.42	54.410	1.6849	1.6891	0.320	21	42	5.5	0.91	55.285	1.6603	1.6644	0.400	24	44	6.2	1.27	60.175	1.5365	1.5403	0.240	25	38	6.5	1.86	62.020	1.4951	1.4989	0.960	36	40	9.4	6.83	68.595	1.3670	1.3704	0.480	20	36	5.3	1.55	80.075	1.1974	1.2004	0.560	7	28	1.8	2.11	81.435	1.1808	1.1837	0.800	7	27	1.9	1.84
Angle [°2θ]	d-value α1 [Å]	d-value α2 [Å]	Peak width [°2θ]	Peak int [counts]	Back. int [counts]	Rel. int [%]	Signif.																																																																																																																																																																																		
6.125	14.4179	14.4537	0.640	52	272	13.5	0.82																																																																																																																																																																																		
14.840	5.9646	5.9794	0.060	35	106	9.1	0.81																																																																																																																																																																																		
20.280	4.3753	4.3861	0.360	149	125	38.7	3.28																																																																																																																																																																																		
21.235	4.1806	4.1910	0.160	137	137	35.6	1.06																																																																																																																																																																																		
22.330	3.9780	3.9879	0.160	174	146	45.4	1.64																																																																																																																																																																																		
25.780	3.4529	3.4615	0.480	20	144	5.3	1.26																																																																																																																																																																																		
27.050	3.2936	3.3018	0.180	384	135	100.0	8.43																																																																																																																																																																																		
33.525	2.6708	2.6775	0.240	13	62	3.4	1.35																																																																																																																																																																																		
35.215	2.5464	2.5528	0.400	62	59	16.2	1.30																																																																																																																																																																																		
36.905	2.4336	2.4397	0.120	69	58	17.9	1.64																																																																																																																																																																																		
38.125	2.3585	2.3643	0.240	37	56	9.7	1.39																																																																																																																																																																																		
39.775	2.2644	2.2700	0.240	29	55	7.6	1.87																																																																																																																																																																																		
42.715	2.1151	2.1203	0.320	12	52	3.2	0.80																																																																																																																																																																																		
46.120	1.9665	1.9714	0.160	9	49	2.3	0.82																																																																																																																																																																																		
50.440	1.8078	1.8123	0.280	45	40	11.7	4.42																																																																																																																																																																																		
54.410	1.6849	1.6891	0.320	21	42	5.5	0.91																																																																																																																																																																																		
55.285	1.6603	1.6644	0.400	24	44	6.2	1.27																																																																																																																																																																																		
60.175	1.5365	1.5403	0.240	25	38	6.5	1.86																																																																																																																																																																																		
62.020	1.4951	1.4989	0.960	36	40	9.4	6.83																																																																																																																																																																																		
68.595	1.3670	1.3704	0.480	20	36	5.3	1.55																																																																																																																																																																																		
80.075	1.1974	1.2004	0.560	7	28	1.8	2.11																																																																																																																																																																																		
81.435	1.1808	1.1837	0.800	7	27	1.9	1.84																																																																																																																																																																																		

Gambar 2.2. Karakterisasi BA Menggunakan XRD

2.2. Karakterisasi BS Menggunakan XRD



Gambar 2.3. Karakterisasi BS Menggunakan XRD

Karakterisasi Katalis Menggunakan XRD

```

: BentSint.DI
-----
Philips Analytical X-Ray B.V.
-----
Sample identification: Bentonit Sintetis
Data measured at: 2-Dec-2008 11:02:00

Diffractometer type: PW1710 BASED
Tube anode: Cu
Generator tension [kV]: 40
Generator current [mA]: 30
Wavelength Alpha1 [Å]: 1.54056
Wavelength Alpha2 [Å]: 1.54439
Intensity ratio (alpha2/alpha1): 0.500
Divergence slit: AUTOMATIC
Irradiated length [mm]: 12
Receiving slit: 0.2
Monochromator used: YES

Start angle [°2θ]: 5.000
End angle [°2θ]: 89.000
Step size [°2θ]: 0.020
Maximum intensity: 640.0900
Time per step [s]: 1.000
Type of scan: CONTINUOUS
Intensities converted to: FIXED

Minimum peak tip width: 0.00
Maximum peak tip width: 1.00
Peak base width: 2.00
Minimum significance: 0.75
Number of peaks: 27
    
```

Angle [°2θ]	d-value a1 [Å]	d-value a2 [Å]	Peak width [°2θ]	Peak int [counts]	Back. int [counts]	Rel. int [%]	Signif.
19.925	4.4524	4.4635	0.160	216	180	33.8	0.75
21.005	4.2258	4.2363	0.120	225	199	35.2	3.33
22.050	4.0279	4.0379	0.240	272	213	42.5	4.06
25.485	3.4922	3.5009	0.480	23	185	3.6	1.04
26.755	3.3293	3.3375	0.140	640	164	100.0	8.17
27.880	3.1974	3.2054	0.320	67	149	10.5	1.05
30.120	2.9646	2.9719	0.480	24	119	3.8	1.47
32.020	2.7928	2.7998	0.960	10	96	1.6	0.84
35.120	2.5531	2.5594	0.640	83	79	12.9	2.04
36.680	2.4480	2.4541	0.120	86	76	13.5	1.81
39.540	2.2773	2.2829	0.160	44	72	6.8	0.97
40.410	2.2302	2.2358	0.160	25	71	3.9	0.77
42.550	2.1229	2.1282	0.200	36	67	5.6	1.28
45.885	1.9761	1.9810	0.240	15	59	2.4	1.24
50.265	1.8137	1.8182	0.200	58	50	9.0	2.50
54.100	1.6938	1.6980	0.480	18	52	2.8	0.90
54.920	1.6704	1.6746	0.240	29	53	4.6	1.24
60.030	1.5399	1.5437	0.140	31	49	4.9	0.90
62.000	1.4956	1.4993	0.560	56	49	8.8	4.82
67.755	1.3819	1.3853	0.240	16	45	2.5	1.04
68.305	1.3721	1.3755	0.240	27	45	4.2	0.77
73.440	1.2883	1.2915	0.400	22	44	3.5	1.30

Gambar 2.4. Karakterisasi BS Menggunakan XRD

Karakterisasi Katalis Menggunakan XRD

File: BentSint.DI 2-Dec-2008 12:13

=====

Philips Analytical X-Ray B.V. Department of Metallurgy UI

=====

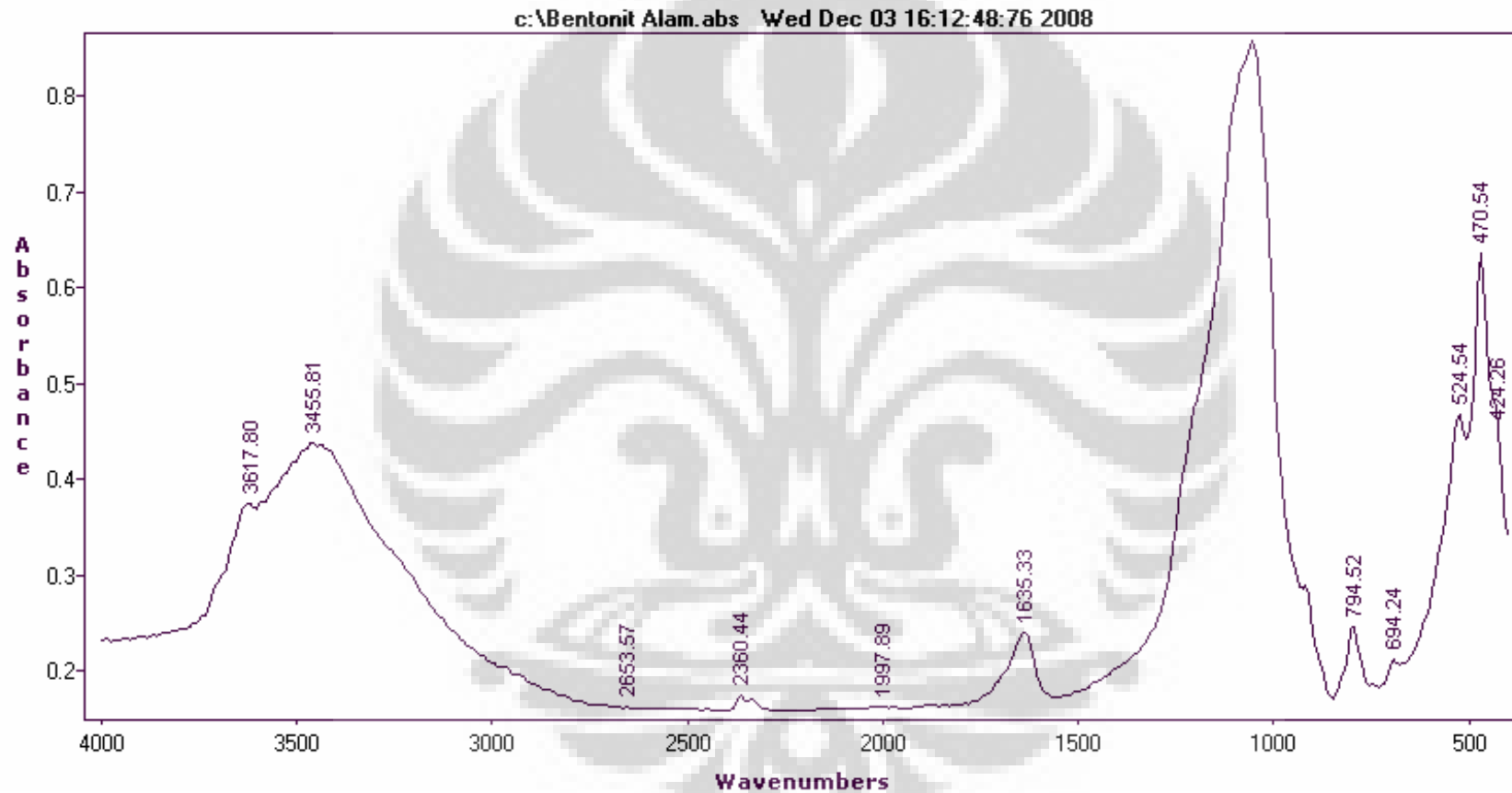
Angle [°2θ]	d-value a1 [Å]	d-value a2 [Å]	Peak width [°2θ]	Peak int [counts]	Back. int [counts]	Rel. int [%]	Signif.
75.730	1.2549	1.2581	0.640	8	45	1.3	0.98
79.970	1.1987	1.2017	0.080	13	35	2.0	0.98
81.425	1.1809	1.1839	0.640	9	32	1.4	1.55
83.850	1.1528	1.1557	0.960	3	28	0.5	0.81
88.390	1.1050	1.1077	0.120	1	24	0.2	0.79



Gambar 2.5. Karakterisasi BS Menggunakan XRD

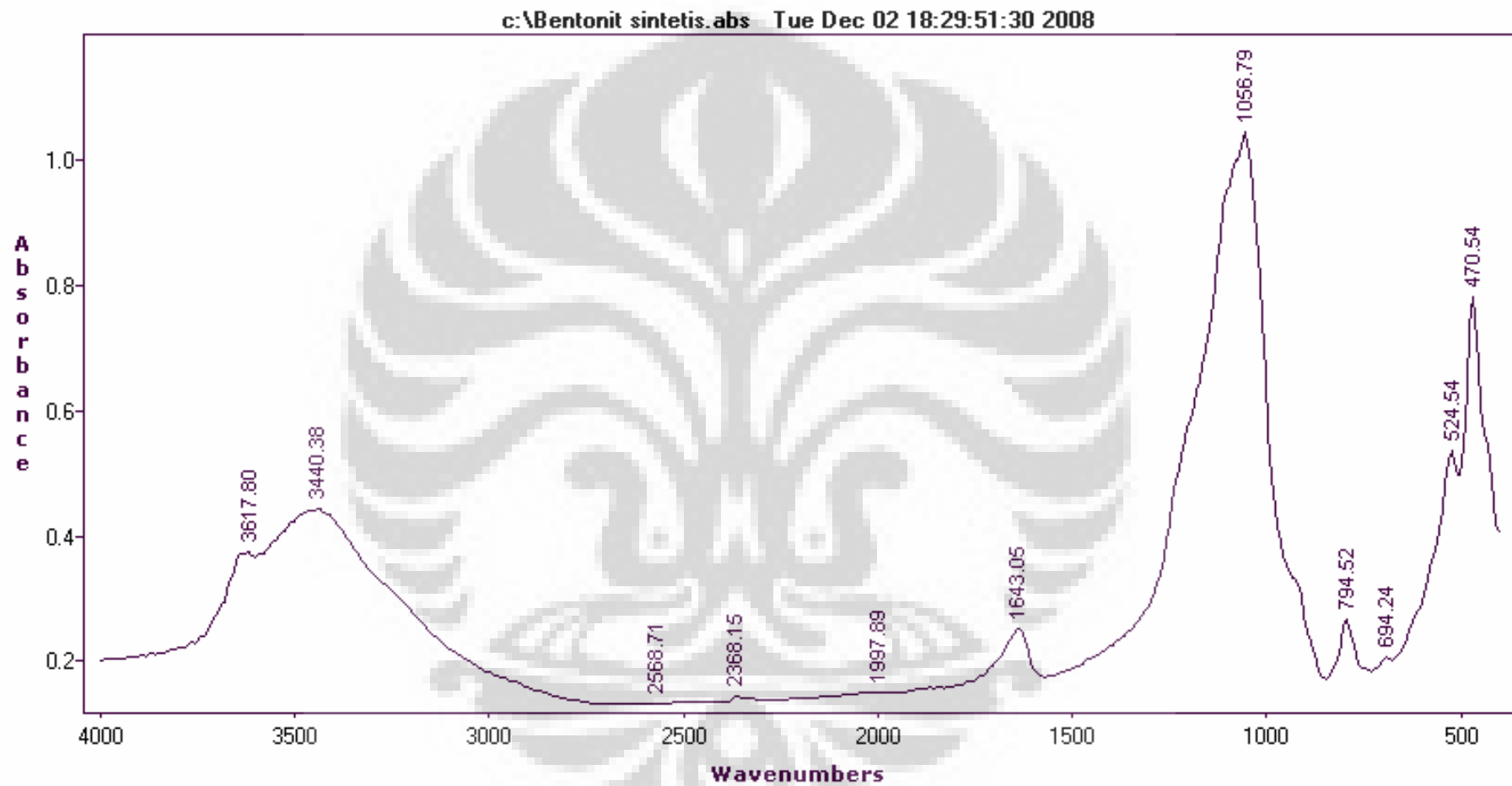
Lampiran 3. Karakterisasi Katalis Menggunakan FTIR

3.1. Karakterisasi BA Menggunakan FTIR



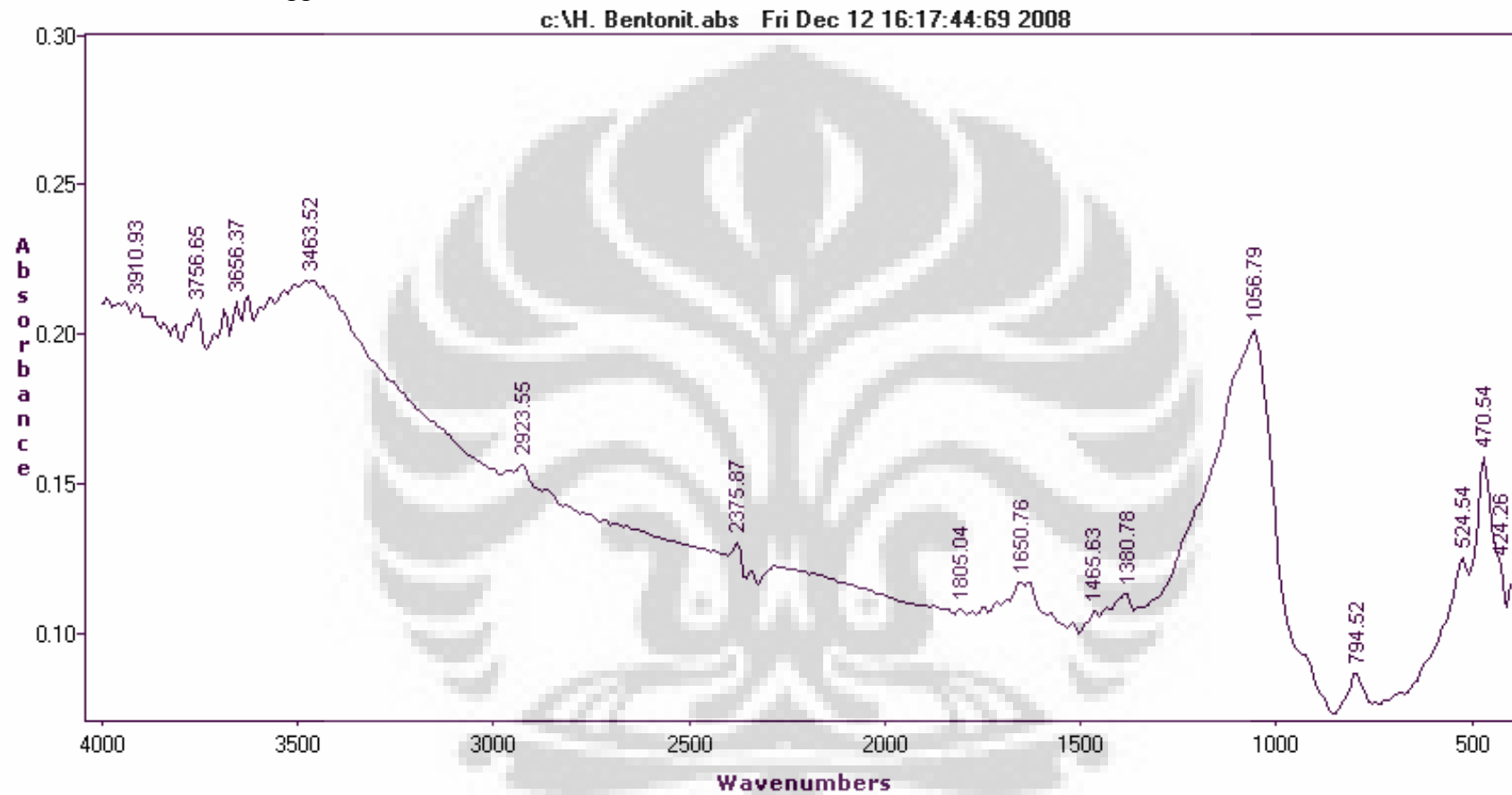
Gambar 3.1. Karakterisasi BA Menggunakan FTIR

3.2. Karakterisasi BS Menggunakan FTIR



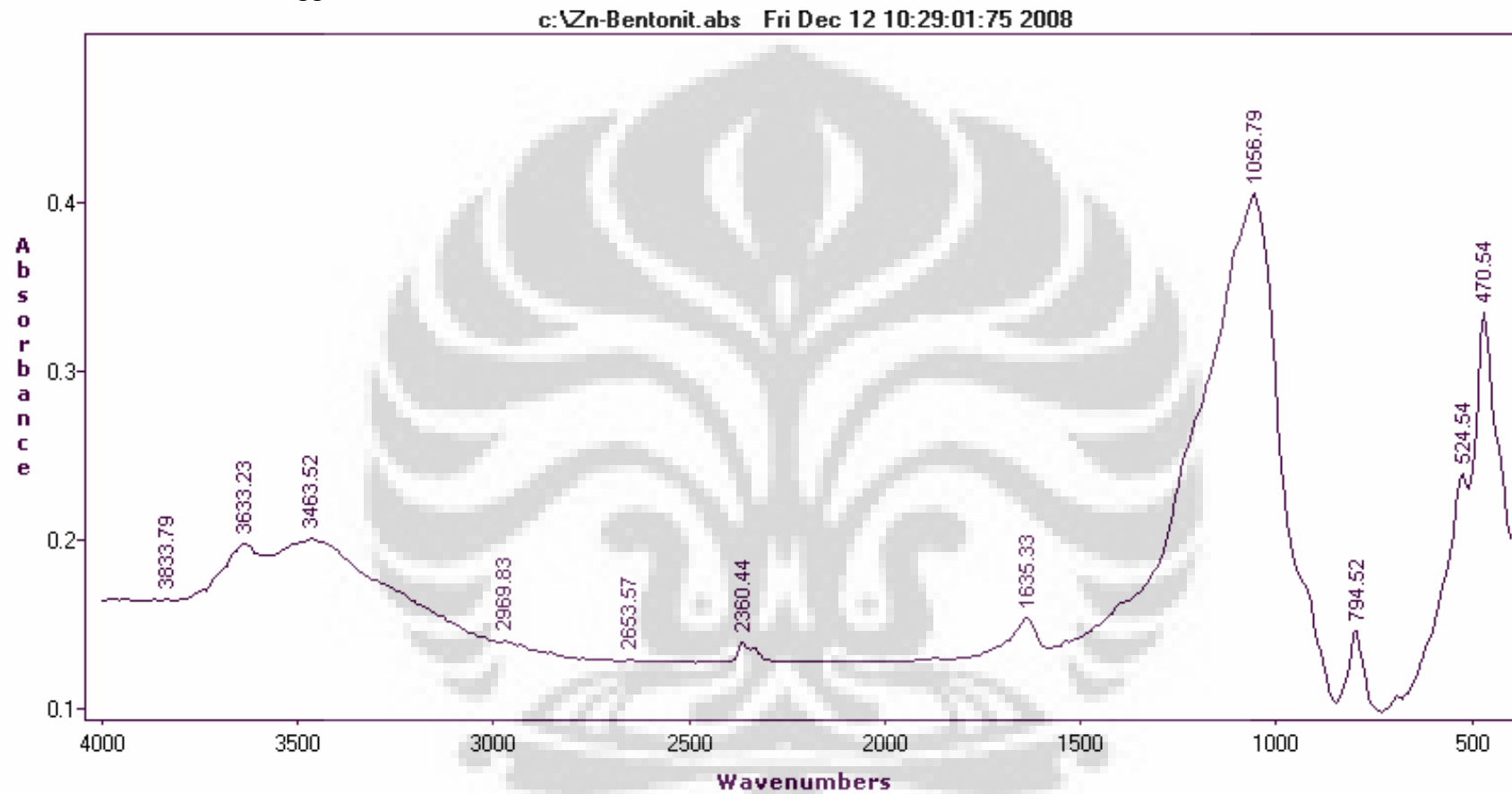
Gambar 3.2. Karakterisasi BS Menggunakan FTIR

3.3. Karakterisasi HB Menggunakan FTIR



Gambar 3.3. Karakterisasi HB Menggunakan FTIR

3.4. Karakterisasi ZnB Menggunakan FTIR

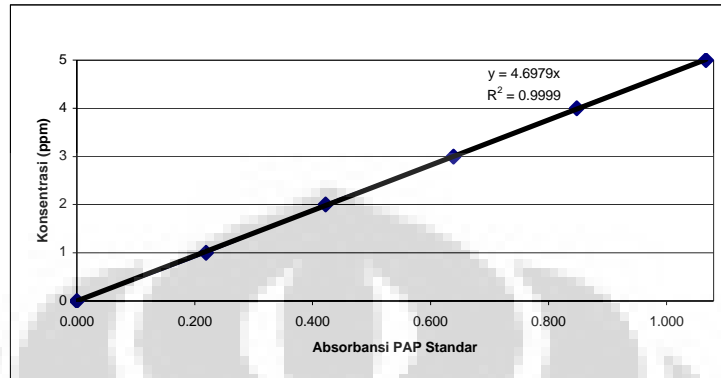


Gambar 3.4. Karakterisasi ZnB Menggunakan FTIR

Lampiran 4. Analisis Persentase PAP Terkonversi

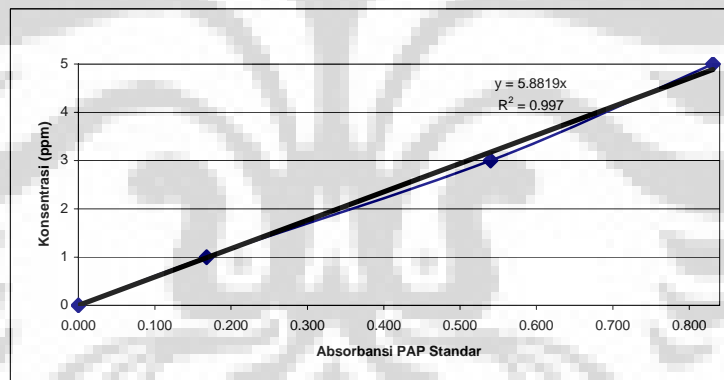
4.1. Kurva Kalibrasi PAP-Standar

4.1.1. Kurva Kalibrasi PAP Standar 1



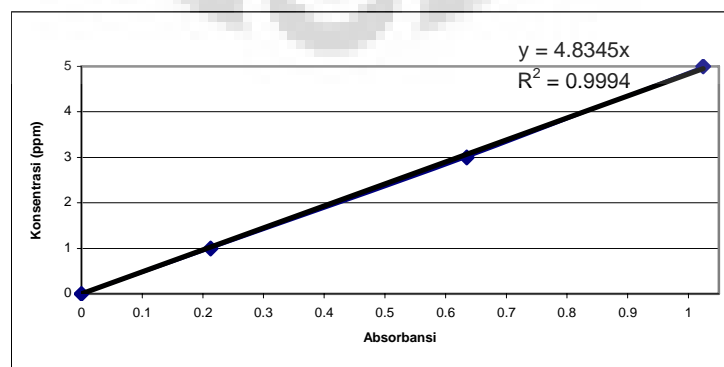
Gambar 4.1. Kurva Kalibrasi PAP Standar 1

4.1.2. Kurva Kalibrasi PAP Standar 2



Gambar 4.2. Kurva Kalibrasi PAP Standar 2

4.1.3. Kurva Kalibrasi PAP Standar 3



Gambar 4.3. Kurva Kalibrasi PAP Standar 3

4.2. Analisis PAP dalam Penentuan Katalis Terbaik

Tabel 4.1. Absorbansi PAP-bebas dalam *Mother Liquor*

No.	Jenis Katalis	Berat Contoh (gram)	Rata-Rata Absorbansi	Kadar (ppm)
1.	BA	0,0507	0,2027	0,9521
2.	BS	0,0502	0,2973	1,3968
3.	HB	0,0500	0,4653	2,1861
4.	ZnB	0,0505	0,4460	2,0953

Contoh perhitungan :

Larutan untuk dianalisa :

Contoh 0,05 gram dilarutkan ke dalam 100 ml methanol 50%. Kemudian dari larutan tersebut dipipet 2,5 ml ke dalam labu volumetri 100 ml. Kemudian ditambahkan 75 ml methanol 50% dan 5 ml alkalin nitroprusid. Kemudian ditera dengan methanol 50% sampai 100 ml. Larutan dikocok kemudian didiamkan selama 30 menit. Ukur absorbansi pada panjang gelombang maksimum 710 nm.

Perhitungan kadar ppm dalam contoh

Berat contoh mother liquor yang ditimbang : 0,05 gram

Jenis katalis : **BA**

Absorbansi rata-rata : 0,2027

Kurva Kalibrasi : 1

Kadar PAP dalam larutan yang dianalisa : 0,9521 ppm atau 0,9521 mg/liter

Pengenceran : 40 x

$$\text{Konsentrasi mother liquor yang ditimbang} = \frac{50 \text{ mg}}{0,1 \text{ liter}} = 500 \frac{\text{mg}}{\text{liter}} = 500 \text{ ppm}$$

Dalam 500 ppm mother liquor di dalam labu volumetri 100 ml terdapat PAP = 0,9521 ppm x 40 = 38,084 ppm

Kadar PAP dalam 50 mg mother liquor = 38,084 mg/liter x 0,1 liter = 3,8084 mg

Mother liquor terdiri dari 225 gram PAP yang dilarutkan dalam 620 gram AAG. Maka PAP dalam mother liquor total adalah

$$= 845 \text{ gram} \times \frac{3,8084 \text{ mg}}{50,7 \text{ mg}} = 63,4733 \text{ gram (PAP yang sisa atau tidak bereaksi)}$$

$$\text{PAP yang bereaksi} = 225 \text{ gram} - 63,4733 \text{ gram} = 161,5267 \text{ gram}$$

$$\text{PAP yang terkonversi} = \frac{161,5267 \text{ gram}}{225 \text{ gram}} \times 100\% = 71,79\%$$

Persentase PAP terkonversi adalah sebagai berikut:

Tabel 4.2. Persentase PAP Terkonversi

No.	Jenis Katalis	% PAP Terkonversi
1.	BA	71,79
2.	BS	58,20
3.	HB	34,32
4.	ZnB	37,67

4.3. Analisis PAP dalam Penentuan Kondisi Operasi

4.3.1. Variasi Suhu

4.3.1.1. Suhu 85 °C

Tabel 4.3. Absorbansi PAP-bebas Untuk Variasi Suhu 85 °C

No.	Jenis Katalis	Berat Contoh (gram)	Rata-Rata Absorbansi
1	BA	0,0508	0,1950
2	BS	0,0500	0,2947

4.3.1.2. Suhu 90 °C

Tabel 4.4. Absorbansi PAP-bebas Untuk Variasi Suhu 90 °C

No.	Jenis Katalis	Berat Contoh (gram)	Rata-Rata Absorbansi
1	BA	0,0502	0,3590
2	BS	0,0504	2,1292

4.3.1.3. Suhu 95 °C

Tabel 4.5. Absorbansi PAP-bebas Untuk Variasi Suhu 90 °C

No.	Jenis Katalis	Berat Contoh (gram)	Rata-Rata Absorbansi
1	BA	0,0507	0,2027

2	BS	0,0502	0,2973
---	----	--------	--------

Dengan perhitungan seperti bagian 4.2. dan menggunakan kurva kalibrasi PAP standar 2, maka diperoleh persentase PAP berdasarkan variasi suhu, sebagai berikut:

Tabel 4.6. Persentase PAP Terkonversi Berdasarkan Variasi Suhu

No.	Jenis Katalis	% PAP Terkonversi Berdasarkan Variasi Suhu		
		95 °C	90 °C	85 °C
1.	BA	71,79	36,81	66,08
2.	BS	58,20	36,54	47,93

4.3.2. Variasi Perbandingan Molar PAP terhadap AAG

4.3.2.1. Perbandingan Molar PAP terhadap AAG adalah 1 : 4

Tabel 4.7. Absorbansi PAP-bebas dengan PAP : AAG adalah 1:4

No.	Jenis Katalis	Berat Contoh (gram)	Rata-Rata Absorbansi
1	BA	0,0506	0,4370
2	BS	0,0501	0,3993

4.3.2.2. Perbandingan Molar PAP terhadap AAG adalah 1 : 5

Tabel 4.8. Absorbansi PAP-bebas dengan PAP : AAG adalah 1:5

No.	Jenis Katalis	Berat Contoh (gram)	Rata-Rata Absorbansi
1	BA	0,0507	0,2027
2	BS	0,0502	0,2973

4.3.2.3. Perbandingan Molar PAP terhadap AAG adalah 1 : 10

Tabel 4.9. Absorbansi PAP-bebas dengan PAP : AAG adalah 1:10

No.	Jenis Katalis	Berat Contoh (gram)	Rata-Rata Absorbansi
1	BA	0,0506	0,0630
2	BS	0,0505	0,0687

Dengan perhitungan seperti bagian 4.2. dan menggunakan kurva kalibrasi PAP standar 2, maka diperoleh persentase PAP berdasarkan variasi perbandingan molar PAP dan AAG, sebagai berikut:

Tabel 4.10. Persentase PAP Terkonversi Berdasarkan Perbandingan Molar PAP terhadap AAG

No.	Jenis Katalis	% PAP Terkonversi (t = 3 jam)		
		1 : 4	1 : 5	1 : 10
1.	BA	34,69	71,79	80,56
2.	BS	39,72	58,20	78,77

4.3.3. Variasi Waktu Reaksi

Tabel 4.11. Absorbansi PAP-bebas Berdasarkan Variasi Waktu Reaksi

No.	Waktu Reaksi	Berat Sampel (gram)	Rata-Rata Absorbansi
1	90	0,0502	0,5570
2	120	0,0500	0,5220
3	150	0,0507	0,5120
4	180	0,0502	0,4810
5	210	0,0503	0,4520
6	240	0,0501	0,4340
7	270	0,0506	0,4120
8	300	0,0505	0,4050
9	330	0,0505	0,3850
10	360	0,0500	0,3680
11	390	0,0504	0,3610
12	420	0,0506	0,3320
13	450	0,0500	0,3140
14	480	0,0507	0,3050
15	510	0,0501	0,2840
16	540	0,0502	0,2920
17	570	0,0508	0,2770
18	600	0,0504	0,2590

Dengan perhitungan seperti bagian 4.2. dan menggunakan kurva kalibrasi PAP standar 3, maka diperoleh persentase PAP berdasarkan variasi waktu reaksi, sebagai berikut:

Tabel 4.12. Persentase PAP Terkonversi Berdasarkan Variasi Waktu Reaksi

Waktu Reaksi (menit)	% PAP Terkonversi
90	19,42
120	24,18
150	26,66
180	30,41
210	34,74
240	37,09
270	40,87
300	41,76
330	44,63
360	46,55
390	47,98
420	52,35
450	54,39
480	56,31
510	58,83
540	57,76
570	60,40
600	62,68

Lampiran 5. Analisis Kristal Parasetamol

5.1. Analisis Crude APAP Hasil Sintesa Menggunakan AAG

No	Katalis yang digunakan	Bobot (g)	Analisa						
			Pemerian		Titik leleh	identifikasi		TLC	Kadar
			Warna	Bentuk		FeCl ₃	λ		
1	Bentonit sintesa	81,7	coklat muda	Kristal kasar	168-138,8	(+)	243,0 (+)	(+3) PAP	98,73
2	zeolit alam oven 150 °C, 8 jam	50	Hitam	Bongkahan	168,8-168,8	(+)	243,0 (+)	(+3) PAP	100,15
3	Zn-Zeolit	35,6	Coklat muda	Bongkahan	168,8-168,8	(+)	243,5 (+)	(+3) PAP	99,85
4	Bentonit sintesa	50	Hitam	Kristal kasar	ND	(+)	244,0 (+)	(+3) PAP, p-chloro	99,85
5	Zn-Bentonit	31	Hitam	Bongkahan	168,8-168,9	(+)	243,0 (+)	(+3) PAP, p-chloro	100,0

5.2. Analisis APAP Hasil Pemurnian

No	Katalis yang digunakan	Analisa						
		Pemerian		Titik leleh	identifikasi		TLC	Kadar
		Warna	ML2		FeCl ₃	λ		
1	Bentonit sintesa	Cream	Hitam	168,8-168,8	(+)	243,5 (+)	Baik	98,17
2	zeolit alam oven 150 °C, 8 jam	Hijau	Hijau	168,8-168,8	(+)	243,5 (+)	Baik	100,90
3	Zn-Zeolit	Cream	Hitam	168,8-168,8	(+)	243,5 (+)	Baik	99,35
4	Bentonit sintesa	Hijau	Hijau	168,8-168,8	(+)	243,5 (+)	Baik	100,44
5	Zn-Bentonit	Cream kehijauan	Hijau	ND	(+)	243,5 (+)	Baik	100,60

Lampiran 6. Reaktor Sintesis Parasetamol

