

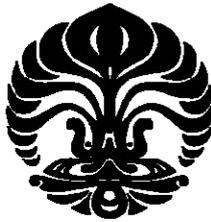
Universitas Indonesia

**STUDI REAKSI ESTERIFIKASI ASAM p- HIDROKSI BENZOAT
DENGAN ETILEN GLIKOL DAN DENGAN GLISEROL
MENGUNAKAN KATALIS ASAM
 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ DAN $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ClO}_4^-$**

SKRIPSI

**ODINA MELDA K. PANGGABEAN
0706197055**

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
DEPARTEMEN KIMIA
DEPOK
JUNI 2010**



Universitas Indonesia

**STUDI REAKSI ESTERFIKASI ASAM p- HIDROKSI BENZOAT
DENGAN ETILEN GLIKOL DAN DENGAN GLISEROL
MENGUNAKAN KATALIS ASAM
 γ -Al₂O₃/SO₄²⁻ DAN γ -Al₂O₃/ClO₄⁻**

SKRIPSI

Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar sarjana sains

**ODINA MELDA K. PANGGABEAN
0706197055**

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
DEPARTEMEN KIMIA
DEPOK
JUNI 2010**

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

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

Nama : Odina Melda K .Panggabean

NPM : 0706197055

Tanda Tangan :

Tanggal : 2 Juli 2010

HALAMAN PENGESAHAN

Skripsi ini diajukan oleh :
Nama : Odina Melda K. Panggabean
NPM : 0706197055
Program Studi : Kimia
Judul Skripsi : Studi Reaksi Esterfikasi Asam p-Hidroksi Benzoat dengan Etilen Glikol dan dengan Gliserol Menggunakan Katalis Asam $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ dan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ClO}_4^-$

Telah berhasil dipertahankan di hadapan Dewan Penguji dan diterima sebagai bagian persyaratan yang diperlukan untuk memperoleh gelar Sarjana Sains pada Program Studi Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Indonesia

DEWAN PENGUJI

Pembimbing : Ir. Widyastuti Samadi, M.Si ()
Pembimbing : Dr. rer. nat. Widayanti Wibowo ()
Penguji : Dr. Ivandini Tribidarsi. ()
Penguji : Drs. Sultan Badjri, M.Si ()
Penguji : Dr. Yuni Krisyuningsih ()

Ditetapkan di : Jakarta,
Tanggal : 14 Juli 2010

KATA PENGANTAR

Puji syukur penulis panjatkan kepada Tuhan Yesus Kristus sang juru selamat dan Bunda Maria (Bunda maha rahim) karena atas segala berkat, kasih, anugerah dan penyertaanNYA-lah penulis dapat menyelesaikan proses penelitian dan penulisan skripsi ini. Penulis menyusun skripsi ini untuk memenuhi persyaratan dalam memperoleh gelar sarjana sains di Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Indonesia.

Penulis menyadari bahwa dengan bantuan banyak pihak skripsi ini dapat terselesaikan dengan baik. Untuk itu Penulis menyampaikan terima kasih dan penghargaan yang setulus-tulusnya kepada :

1. Ir.Widyastuti Samadi.M.Si dan Dr. rer nat Widayanti Wibowo selaku pembimbing penelitian, yang telah memberi ilmu, bimbingan dan masukan yang sangat berguna bagi penulis hingga skripsi ini tersusun.
2. Dr. Ridla Bakri selaku Ketua Jurusan Kimia dan pembimbing akademik penulis.
3. Dr.Endang Saefudin, selaku Ketua program Ekstensi Kimia dan Dr. Asep Saefumillah selaku Koordinator Penelitian,yang telah banyak membantu penulis.
4. Serta seluruh staf pengajar di Departemen Kimia FMIPA UI, yang telah memberikan ilmu yang sangat berharga bagi penulis.
5. Orang tua penulis dengan ketulusan hatinya memberikan bekal baik moril maupun materil serta semangat di kala putus asa, beserta abang, kakak dan adik yang sangat penulis sayangi, terima kasih atas segenap cinta, dukungan dan doa selama ini.
6. Yohanes Yudha Nugraha,SS,MM selaku Kepala sekolah SMA St.Bellarminus yang telah bersedia mendengarkan keluhan penulis dan memberikan motivasi dan semangat.
7. Keluarga besar SMA St. Bellarminus (bu vero,bu susan, menik, de ratna, babe, bu Kristin, bu else, bu elis, bu joana dan para bapak guru) yang selalu memberi dorongan dan semangat serta kesediaan hatinya untuk

mendengarkan cerita- suka-duka penulis dan juga ide-ide gilanya serta kekonyolannya.

8. Desman Fraiser Sitinjak, yang selalu dengan setia menemani, mencurahkan perhatian dan kasih sayangnya serta memberi semangat dan doanya.
9. Ir. Hedi Surahman, M.Si untuk kemudahan peminjaman alat
10. Babe, untuk informasi dan kebaikannya
11. Pak Marji, Pak Hadi, Pak amin, Pak Giri yang telah banyak direpotkan oleh penulis.
12. Bu kus, Sandra, Astri an Sandiah teman seperjuangan dalam menyelesaikan penelitian dalam tawa, canda, kesal dan putus asa.
13. Any dan Neny yang selalu disibukkan oleh penulis dengan segala macam pertanyaan. Serta teman-teman Ekstensi Kimia UI angkatan 2007 (Faisal, Bu nana, Bu Indri dan Sandi)
14. Teman-teman Endang'S Kost (Mery, Any, Jeny, Tiur) yang selalu menolong penulis dan memberi semangat.
15. Teman-temen sepenelitian (Ari, Auzora, Iman, Bu Rida, Bu yanti, Tanti, Wisnu, Iman, Siska) yang senantiasa saling mendukung dan tertawa dalam kegagalan dan kesusahan,
16. Serta semua pihak yang telah membantu penulis baik secara langsung maupun tidak langsung.

Penulis menyadari dalam penyusunan skripsi ini tidak lepas dari kekurangan, namun penulis berharap semoga skripsi ini dapat memberikan manfaat bagi penulis dan bagi semua pihak.

Depok, Juni 2010

Penulis

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

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

Nama : Odina Melda K. Panggabean
NPM : 0706197055
Program Studi : Kimia
Departemen : Kimia
Fakultas : Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
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 saya yang berjudul :

Studi Reaksi Esterfikasi Asam p-Hidroksi Benzoat dengan Etilen Glikol dan dengan Gliserol Menggunakan Katalis Asam $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ dan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ClO}_4^-$

beserta perangkat yang ada (jika diperlukan). Dengan Hak Bebas Royalti Noneksklusif ini Universitas Indonesia berhak menyimpan, pengalihmedia/format-kan, mengelola dalam bentuk pangkalan data (database), merawat, dan memublikasikan tugas akhir saya selama tetap mencantumkan nama saya sebagai penulis/pencipta dan sebagai pemilik Hak Cipta.

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya.

Dibuat di : Jakarta
Pada tanggal : Juni 2010
Yang menyatakan

(Odina Melda K.Panggabean)

ABSTRAK

Nama : Odina Melda K. Pangabean
Program Studi : Kimia
Judul : Studi Reaksi Esterifikasi Asam p-Hidroksi Benzoat dengan Etilen Glikol dan dengan Gliserol Menggunakan Katalis Asam γ -Al₂O₃/SO₄²⁻ dan γ -Al₂O₃/ClO₄⁻

Senyawa ester dapat disintesis dengan cara mereaksikan langsung suatu asam karboksilat dengan suatu alkohol. Salah satu senyawa yang termasuk asam karboksilat adalah asam p-hidroksi benzoat. Asam p-hidroksi benzoat merupakan senyawa fenolik sangat efektif sebagai antioksidan.

Reaksi esterifikasi membutuhkan energi aktivasi yang tinggi dan waktu yang lama sehingga dibutuhkan katalis. Katalis yang biasa digunakan adalah katalis homogen. Namun, katalis homogen menimbulkan masalah dalam proses pemisahan produk dan tidak ramah lingkungan. Pada penelitian ini dilakukan reaksi esterifikasi asam p-hidroksi benzoat dengan dua reaktan, etilen glikol dan gliserol menggunakan dua jenis katalis heterogen asam yaitu γ -Al₂O₃/SO₄²⁻ dan γ -Al₂O₃/ClO₄⁻. Dimana katalis γ -Al₂O₃/SO₄²⁻ disintesis dari scrap aluminium sedangkan katalis γ -Al₂O₃/ClO₄⁻ dari hasil regenerasi katalis bekas γ -Al₂O₃ yang diperoleh dari industri. Pelarut yang digunakan adalah DMSO dimana suhu reaksi sebesar 100°C. Produk esterifikasi dianalisis menggunakan uji KLT, HPLC dan FT-IR.

Produk ester yang dihasilkan merupakan campuran antara α , γ -ester dan β -ester. Pada waktu 24 jam reaksi untuk katalis γ -Al₂O₃/SO₄²⁻ etilen glikol menghasilkan % konversi asam terhadap produk ester sebesar 91,12% sedangkan gliserol 100%. Sedangkan untuk katalis γ -Al₂O₃/ClO₄⁻ etilen glikol menghasilkan sebesar 71,13% sedangkan gliserol 100%.

Kata kunci : asam p-hidroksi benzoat, esterifikasi, etilen glikol, gliserol katalis asam, γ -Al₂O₃/ClO₄⁻, γ -Al₂O₃/SO₄²⁻

xiii + 75 hlm.; gbr; lamp.; tab.

Bibliografi : 2 (1980-2010)

ABSTRACT

Name : Odina Melda K. Pangabean
Program Study : Chemistry
Title : Study on The Esterification Reaction of p-Hydroxy Benzoic Acid with Ethylene Glycol and with Glycerol Using $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ClO}_4^-$ as Acid Catalysts

Ester compounds can be synthesized directly by reacting a carboxylic acid with an alcohol. This research studied the ester formation p-hydroxy benzoic acid with ethylene glycol and with glycerol, because phenilic compounds are very effective as antioxidant.

Esterification reactions require high activation energy and a long time and so we need a catalyst. The reaction rate of esterification reaction is usually slow and it can be accelerated by using homogeneous acid catalyst. However, homogeneous catalysis reactions give problems in the product verification and separation process. In this research, the esterification reaction of p-hydroxy benzoic acid with ethylene glycol and with glycerol were conducted two types of heterogeneous acid catalysts. The catalyst support $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ for $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ catalyst was prepared from aluminum scrap, while for $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ClO}_4^-$ catalyst were prepared by regenerating $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst from an industry. and DMSO as solvent at temperature of 100°C . The reaction products were analyzed using TLC test, HPLC and FT-IR.

The results showed that the ester products was a mixture of α , β -ester and γ -ester. The reaction of ethylene glycol with $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ catalyst produced 91.12% ester product and with $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ClO}_4^-$ catalyst produced 71.13% , while the reaction of glycerol produced 100% ester product with both catalysts in 24 hours.

Keywords: p-hydroxy benzoic acid, esterification, ethylene glycol, glycerol acid catalyst $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ClO}_4^-$. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$
xiii + 75 pp.; fig; app.; tab.
Bibliography: 2 (1980-2010)

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	i
HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS	ii
LEMBAR PENGESAHAN	iii
KATA PENGANTAR	iv
LEMBAR PERSETUJUAN PUBLIKASI KARYA ILMIAH	vi
ABSTRAK	vii
ABSTRACT	viii
DAFTAR ISI	ix
DAFTAR GAMBAR	xi
DAFTAR TABEL	xi
DAFTAR LAMPIRAN	xii
BAB I PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Tujuan Penelitian.....	2
1.3 Kedudukan Penelitian.....	2
1.4 Perumusan Masalah.....	3
1.5 Hipotesa.....	3
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	4
2.1 Katalis	4
2.1.1 Jenis Katalis	5
2.1.2 Katalis Heterogen.....	5
2.1.3 Katalis Padatan Asam.....	6
2.2 Alumina (Al ₂ O ₃)	7
2.2.1 Keasaman dan Kebasaan Alumina.....	8
2.2.2 Gamma Alumina (γ-Al ₂ O ₃).....	9
2.2.3 Pembuatan Gamma Alumina,	9
2.3 Regenerasi Katalis.....	10
2.4 Karakterisasi Katalis	11
2.4.1 Analisis Difraksi Sinar – X (XRD)	11
2.4.2 Analisis Fluoresensi Sinar – X (XRF).....	13
2.4.3 Analisis BET.....	13
2.5 Asam p-Hidroksi Benzoat.....	15
2.6 Etilen Glikol.....	16
2.7 Gliserol.....	16
2.8 Reaksi Esterfikasi.....	17
2.9 Karakterisasi Hasil Reaksi Esterfikasi.....	18
2.9.1 Kromatografi Lapis Tipis (KLT).....	18
2.9.2 <i>Fourier Transform Infra Red</i> (FT-IR).....	20
2.9.3 <i>High Pressure Liquid Chromatography</i> (HPLC).....	20
BAB III METODE PENELITIAN	22
3.1 Peralatan dan Bahan.....	22
3.1.1 Peralatan.....	22
3.1.2 Bahan	22
3.2 Prosedur Kerja.....	23
3.2.1 Pembuatan Katalis γ-Al ₂ O ₃ /SO ₄ ²⁻	23

3.2.2 Regenerasi γ -Al ₂ O ₃	23
3.2.3 Impregnasi γ -Al ₂ O ₃ dengan HClO ₄	24
3.2.4 Reaksi Esterfikasi	24
3.2.4.1 Reaksi Esterfikasi Asam p-Hidroksi Benzoat dengan Etilen Glikol dan Dengan Gliserol Menggunakan Katalis Asam γ -Al ₂ O ₃ /SO ₄ ²⁻ dan γ -Al ₂ O ₃ /ClO ₄ ⁻	24
3.2.4.2 Proses Pemurnian Produk	25
3.2.4.3 Uji Kemurnian Produk	25
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN	26
4.1 Pembuatan Katalis γ -Al ₂ O ₃ /SO ₄ ²⁻	26
4.2 Preparasi Katalis γ - Al ₂ O ₃ (Regenerasi)	30
4.3 Impregnasi γ - Al ₂ O ₃ dengan HClO ₄	30
4.4 Karakterisasi Katalis	31
4.4.1 Difraksi Sinar – X (XRD)	31
4.4.1.1 Boehmit	32
4.4.1.2 Katalis γ -Al ₂ O ₃ /SO ₄ ²⁻	32
4.4.1.3 Katalis γ -Al ₂ O ₃ (Regenerasi)	33
4.4.2 Perpedaran Sinar – X (XRF)	34
4.4.3 BET	35
4.5 Reaksi Esterfikasi Asam p-Hidroksi Benzoat dengan Etilen Glikol dan Dengan Gliserol Menggunakan Katalis Asam γ - Al ₂ O ₃ /SO ₄ ²⁻ dan Katalis γ -Al ₂ O ₃ /ClO ₄ ⁻	37
4.6 Pemurnian produk Esterifikasi	39
4.7 Analisis Hasil Reaksi esterfikasi	40
4.7.1 Kromatografi Lapis Tipis	40
4.7.2 <i>High Pressure Liquid Cromatography</i> (HPLC)	41
4.7.3 <i>Fourier Transform Infra Red</i> (FT-IR)	43
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN	46
5.1 Kesimpulan	46
5.2 Saran	46
DAFTAR REFERENSI	47
LAMPIRAN	49

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 Kurva hubungan katalis dengan energi aktivasi.....	4
Gambar 2.2 Skema reaksi katalitik di dalam rongga katalis.....	6
Gambar 2.3 Sisi asam dan basa permukaan alumina.....	8
Gambar 2.4 Skema pembuatan alumina.....	9
Gambar 2.5 Hubungan antara beberapa bentuk Alumina.....	10
Gambar 2.6 Difraksi Sinar-X pada suatu kristal.....	12
Gambar 2.7 Struktur asam p-hidroksi benzoat.....	15
Gambar 2.8 Struktur Etilen Glikol.....	16
Gambar 2.9 Struktur Gliserol.....	17
Gambar 2.10 Mekanisme reaksi esterifikasi.....	17
Gambar 2.11 Mekanisme Kromatografi Lapis Tipis.....	19
Gambar 4.1 Scrap Aluminium.....	26
Gambar 4.2 Boehmit.....	27
Gambar 4.3 Urutan Transformasi termal dari aluminium hidroksida.....	29
Gambar 4.4 γ -Al ₂ O ₃ sebelum dan sesudah regenerasi.....	30
Gambar 4.5 Difraktogram XRD boehmit.....	32
Gambar 4.6 Difraktogram XRD γ -Al ₂ O ₃ /SO ₄ ²⁻	32
Gambar 4.7 Difraktogram XRD γ -Al ₂ O ₃ (Regenerasi).....	33
Gambar 4.8 Spektra XRF katalis asam γ -Al ₂ O ₃ /SO ₄ ²⁻ dan γ -Al ₂ O ₃ /ClO ₄ ⁻ ..	34
Gambar 4.9 Mekanisme reaksi esterifikasi asam p-hidroksi benzoat dengan alkohol menggunakan katalis asam.....	39
Gambar 4.10 Ester hasil pemurnian.....	40
Gambar 4.11 Hasil KLT Esterifikasi dengan katalis asam γ -Al ₂ O ₃ /ClO ₄ ⁻	41
Gambar 4.12 Hasil KLT Esterifikasi dengan katalis asam γ -Al ₂ O ₃ /SO ₄ ²⁻	41
Gambar 4.13 Reaksi produk samping air dengan katalis γ -Al ₂ O ₃ /ClO ₄ ⁻	43
Gambar 4.14 Reaksi produk samping air dengan katalis γ -Al ₂ O ₃ /SO ₄ ²⁻	43

DAFTAR TABEL

Tabel 4.1 Data difraksi sintesis boehmit dan standar boehmit.....	32
Tabel 4.2 Data difraksi sintesis γ -Al ₂ O ₃ dan standar γ -Al ₂ O ₃	33
Tabel 4.3 Data difraksi sintesis γ -Al ₂ O ₃ regenerasi dan standar γ -Al ₂ O ₃	33
Tabel 4.4 Data XRF katalis γ -Al ₂ O ₃ /SO ₄ ²⁻ dan katalis asam γ -Al ₂ O ₃ /ClO ₄ ⁻	35
Tabel 4.5 Data BET katalis asam γ -Al ₂ O ₃ /SO ₄ ²⁻	36
Tabel 4.6 Data BET γ -Al ₂ O ₃ regenerasi dan katalis γ -Al ₂ O ₃ /ClO ₄ ⁻	36
Tabel 4.7 Data hasil konversi asam terhadap produk menggunakan katalis asam γ -Al ₂ O ₃ /SO ₄ ²⁻ dan katalis γ -Al ₂ O ₃ /ClO ₄ ⁻	42
Tabel 4.8 Identifikasi gugus fungsi spektrum FT-IR ester dengan katalis asam γ -Al ₂ O ₃ /SO ₄ ²⁻ dan katalis γ -Al ₂ O ₃ /ClO ₄ ⁻	45

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1. Bagan Pembuatan katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$	49
Lampiran 2. Bagan Regenerasi Katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dan Impregnasi $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{HClO}_4^-$	50
Lampiran 3. Reaksi Esterfikasi Asam p-Hidroksi Benzoat dengan Etilen Glikol dan dengan Gliserol Menggunakan katalis asam $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ dan katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ClO}_4^-$	51
Lampiran 4. XRF Katalis Asam $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ (Unsur)	52
Lampiran 5. XRF Katalis Asam $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ (Senyawa).....	52
Lampiran 6. XRF Katalis Asam $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ClO}_4^-$ (Unsur).....	53
Lampiran 7. XRF Katalis Asam $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ClO}_4^-$ (Senyawa).....	53
Lampiran 8. Hasil analisis BET Katalis Asam $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$	54
Lampiran 9. Hasil analisis BET Katalis Asam $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ClO}_4^-$	55
Lampiran 10. Hasil analisis BET Katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ regenerasi.....	56
Lampiran 11. Hasil HPLC Standard Asam p-hidroksi benzoat.....	57
Lampiran 12. Hasil HPLC Standard Etilen glikol.....	57
Lampiran 13. Hasil HPLC Standard Gliserol	57
Lampiran 14. Hasil HPLC Etilen Glikol Dengan Katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ 12 jam	58
Lampiran 15. Hasil HPLC Etilen Glikol Dengan Katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ 16 jam	58
Lampiran 16. Hasil HPLC Etilen Glikol Dengan Katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ 20 jam	59
Lampiran 17. Hasil HPLC Etilen Glikol Dengan Katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ 24 jam	59
Lampiran 18. Hasil HPLC Etilen Glikol Dengan Katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ClO}_4^-$ 12 jam	60
Lampiran 19. Hasil HPLC Etilen Glikol Dengan Katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ClO}_4^-$ 16 jam	60
Lampiran 20. Hasil HPLC Etilen Glikol Dengan Katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ClO}_4^-$ 20 jam	61
Lampiran 21. Hasil HPLC Etilen Glikol Dengan Katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ClO}_4^-$ 24 jam	61
Lampiran 22. Hasil HPLC Gliserol Dengan Katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ 12 jam....	62
Lampiran 23. Hasil HPLC Gliserol Dengan Katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ 16 jam....	62
Lampiran 24. Hasil HPLC Gliserol Dengan Katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ 20 jam....	63
Lampiran 25. Hasil HPLC Gliserol Dengan Katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ 24 jam....	63
Lampiran 26. Hasil HPLC Gliserol Dengan Katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ClO}_4^-$ 12 jam....	64
Lampiran 27. Hasil HPLC Gliserol Dengan Katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ClO}_4^-$ 16 jam....	64
Lampiran 28. Hasil HPLC Gliserol Dengan Katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ClO}_4^-$ 20 jam....	65
Lampiran 29. Hasil HPLC Gliserol Dengan Katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ClO}_4^-$ 24 jam....	65
Lampiran 30. Spektrum FT-IR Asam p-Hidroksi Benzoat.....	66
Lampiran 31. Spektrum FT-IR Etilen Glikol Dengan Katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ 12 j	66
Lampiran 32. Spektrum FT-IR Etilen Glikol Dengan Katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ 16 j	67
Lampiran 33. Spektrum FT-IR Etilen Glikol Dengan Katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ 20 j	67
Lampiran 34. Spektrum FT-IR Etilen Glikol Dengan Katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ 24 j	68
Lampiran 35. Spektrum FT-IR Etilen Glikol Dengan Katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ClO}_4^-$ 12 j	68
Lampiran 36. Spektrum FT-IR Etilen Glikol Dengan Katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ClO}_4^-$ 16 j	69

Lampiran 37. Spektrum FT-IR Etilen Glikol Dengan Katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ClO}_4^-$ 20 j	69
Lampiran 38. Spektrum FT-IR Etilen Glikol Dengan Katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ClO}_4^-$ 24 j	70
Lampiran 39. Spektrum FT-IR Gliserol Dengan Katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ 12 jam	70
Lampiran 40. Spektrum FT-IR Gliserol Dengan Katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ 16 jam	71
Lampiran 41. Spektrum FT-IR Gliserol Dengan Katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ 20 jam	71
Lampiran 42. Spektrum FT-IR Gliserol Dengan Katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ 24 jam	72
Lampiran 43. Spektrum FT-IR Gliserol Dengan Katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ClO}_4^-$ 12 jam	72
Lampiran 44. Spektrum FT-IR Gliserol Dengan Katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ClO}_4^-$ 16 jam	73
Lampiran 45. Spektrum FT-IR Gliserol Dengan Katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ClO}_4^-$ 20 jam	73
Lampiran 46. Spektrum FT-IR Gliserol Dengan Katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ClO}_4^-$ 24 jam	74
Lampiran 47. Gambar Peralatan Reaksi.....	74
Lampiran 48. Cara Perhitungan % Konversi Asam Terhadap Ester	75



Lampiran 17



Lampiran 4.		52
Lampiran 5.	52	Lampiran 6.
Lampiran 7.	Lampiran 8	
Lampiran 9		
Lampiran 10		
Lampiran 11		
Lampiran 12		
Lampiran 13		
Lampiran 14		
Lampiran 15		
Lampiran 16		
Lampiran 17		
Lampiran 18		



Lampiran 4



BAB 1

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Asam p-hidroksi benzoat termasuk senyawa fenolik yang memiliki gugus hidroksil (-OH) yang terikat pada karbon cincin aromatik. Senyawa fenolik sangat efektif sebagai antioksidan karena dapat menangkap radikal bebas. Salah satu cara untuk memperbanyak gugus fenolik adalah esterfikasi asam p-hidroksi benzoat dengan etilen glikol dan dengan gliserol, dimana terbentuk senyawa ester dengan lebih dari satu senyawa fenolik. Semakin banyak gugus fenolik yang terikat, diduga keefektifan antioksidannya semakin besar. Selain itu produk senyawa ester banyak digunakan untuk aplikasi industri parfum, farmasi, industri makanan atau minuman.

Senyawa ester dapat disintesis dengan cara mereaksikan langsung suatu asam karboksilat dengan suatu alkohol. Pada dasarnya reaksi esterfikasi memiliki energi aktivasi yang tinggi dan membutuhkan waktu yang lama untuk mencapai kesetimbangannya. Oleh karena itu, untuk menurunkan energi aktivasinya dibutuhkan katalis dan untuk reaksi esterfikasi dibutuhkan katalis asam. Tanpa katalis proses reaksi ini berlangsung sangat lambat. Katalis merupakan suatu zat yang dapat mempercepat suatu reaksi mencapai kesetimbangannya dan akan kembali dalam bentuk semula pada akhir reaksi katalis. Penggunaan katalis dapat berupa katalis homogen maupun katalis heterogen.

Pemakaian Katalis heterogen pada reaksi esterfikasi lebih diminati dan banyak dikembangkan daripada katalis homogen karena proses pemisahannya lebih mudah, hal ini disebabkan karena katalis dan produk memiliki fasa yang berbeda, yaitu katalis berfasa padat dan produk berfasa cair.

Salah satu katalis heterogen yang dapat digunakan pada reaksi esterifikasi adalah gamma alumina yang termasuk jenis alumina transisi. Katalis ini stabil pada temperatur yang relatif tinggi, memiliki sisi aktif asam dan basa. Untuk menambah sisi keasaman $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ salah satunya dapat diperoleh dengan cara impregnasi dengan H_2SO_4 dan HClO_4 sehingga dapat meningkatkan aktivitas $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Pada penelitian ini akan dilakukan studi reaksi esterifikasi asam p-hidroksi benzoat dengan etilen glikol dan dengan gliserol menggunakan katalis heterogen berupa katalis padatan asam $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ dan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ClO}_4^-$ untuk menghasilkan ester. Dengan membandingkan hasil reaksi esterifikasi menggunakan dua buah reaktan dan dua katalis tersebut dapat diketahui aktivitas dari masing-masing katalis dalam mengkonversi reaktan menjadi produk.

1.2 Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan untuk :

1. Mensintesis katalis heterogen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ dan karakterisasi katalis asam $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ dan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ClO}_4^-$.
2. Menguji aktivitas katalis asam $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ dan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ClO}_4^-$ melalui reaksi asam p-hidroksi benzoat dengan etilen glikol dan dengan gliserol.
3. Menentukan kondisi optimum dan persen konversi hasil reaksi esterifikasi dari kedua katalis tersebut.

1.3 Kedudukan Penelitian

Menurut penelitian sebelumnya Lila Mufdalifa (Muzdalifa, 2009) melakukan reaksi esterifikasi menggunakan gliserol dengan asam p-hidroksi

Universitas Indonesia

benzoat dan Norma Fauziah (Fauziah, 2009) menggunakan etilen glikol dengan asam p-hidroksi benzoat dengan katalis homogen H_2SO_4 dan katalis heterogen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ dimana $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ diperoleh dari tawas dan menghasilkan ester dengan konversi yang baik pada suhu 175°C , sehingga pada penelitian ini hendak dibandingkan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dari hasil regenerasi yang diimpregnasi dengan HClO_4 dan Boehmit yang diimpregnasi dengan H_2SO_4 dimana $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ diperoleh dari Scrap Aluminium.

1.4 Perumusan Masalah

Reaksi katalisis esterfikasi yang telah dilakukan oleh Lila dan Norma temperaturnya cukup tinggi (175°C) sehingga peranan katalis menjadi tidak efektif.

Pada penelitian ini akan dilakukan reaksi esterfikasi asam p-hidroksi benzoat dengan etilen glikol dan dengan gliserol yang dilakukan pada temperatur yang lebih rendah yaitu pada 100°C dengan menggunakan dua katalis heterogen yaitu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ dan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ClO}_4^-$. Diharapkan dengan membandingkan dua katalis tersebut akan diketahui katalis yang dapat menghasilkan persen konversi yang lebih optimum.

1.5 Hipotesa

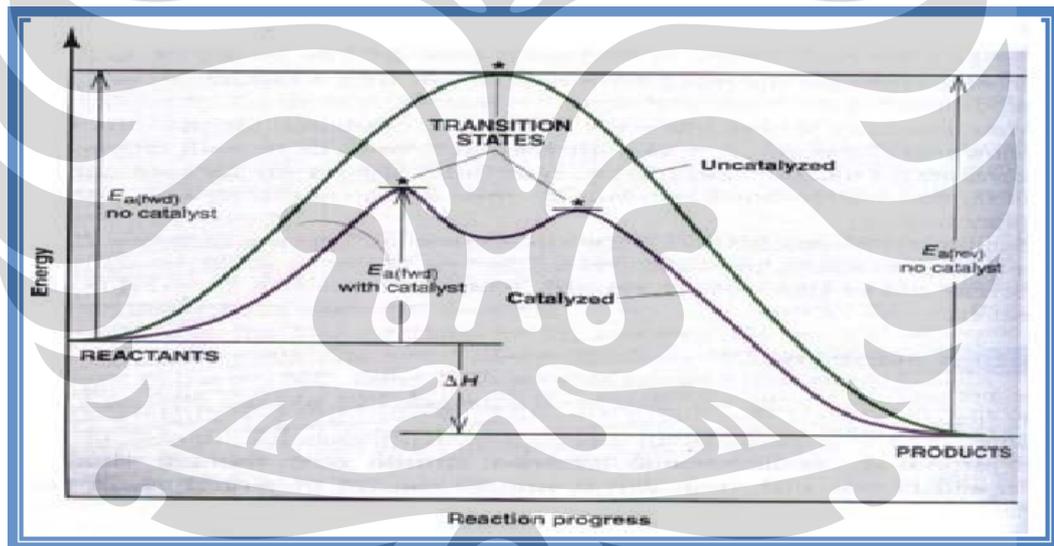
Katalis asam $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ dan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ClO}_4^-$ dapat mengkatalisis reaksi esterfikasi asam p-hidroksi benzoat dengan etilen glikol dan dengan gliserol dan menghasilkan ester dengan persentase konversi yang baik.

BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Katalis

Secara umum katalis adalah suatu bahan kimia yang dapat meningkatkan laju reaksi suatu reaksi kimia dan setelah reaksi kimia berakhir, bahan tersebut dapat diperoleh kembali. Katalis bekerja dengan menurunkan energi aktivasi yang dibutuhkan dalam reaksi sehingga reaksi dapat berlangsung dengan lebih cepat atau pada temperatur lebih rendah dibanding reaksi tanpa katalis. Energi aktivasi adalah energi minimum yang dibutuhkan untuk menghasilkan produk.



Gambar 2.1 Kurva hubungan antara katalis dengan energi aktivasi

Sifat katalis ideal yang diharapkan dalam suatu reaksi adalah stabil, aktif, selektif, dan ekonomis. Stabil berarti katalis tidak berubah sifat fisika dan kimianya setelah reaksi katalisis berakhir terutama reaksi katalisis pada temperatur tinggi. Aktif berarti dapat mempercepat pembentukan intermediet yang terbentuk akibat interaksi antar reaktan. Selektif dapat diartikan memperoleh produk sampingan seminimal mungkin. Ekonomis berarti bahwa dengan

Universitas Indonesia

menggunakan jumlah katalis yang sedikit, produk yang dihasilkan lebih baik daripada yang tidak menggunakan katalis sehingga hemat biaya dan dapat diregenerasi (Wibowo, 2004).

2.1.1 Jenis Katalis

Secara umum katalis dapat dibagi kedalam 3 kelompok yaitu :

1. Katalis homogen

Katalis homogen adalah katalis yang memiliki fasa yang sama dengan reaktan. Interaksi antara reaktan dan katalis berada dalam fasa yang sama. Katalis homogen berfasa cair atau gas, begitu pula dengan reaktan untuk reaksi homogen katalisis juga berfasa cair atau gas. Kerugian menggunakan katalis homogen adalah pemisahan produk dari katalis (Kiss, 2007).

2. Katalis heterogen

Katalis heterogen adalah katalis yang memiliki fasa yang berbeda dengan reaktan. Interaksi antara substrat dan katalis berada dalam fasa yang berbeda. Katalis heterogen memiliki fasa padat, sedangkan reaktan memiliki fasa cair atau gas.

3. Katalis enzim

Katalis enzim merupakan biokatalis yang berupa molekul protein dengan ukuran koloid, yang memiliki fasa yang berada di antara katalis homogen dan katalis heterogen. Katalis Enzim merupakan katalis yang memiliki selektivitas yang tinggi, karena substrat dapat bereaksi dengan enzim tergantung pada karakteristik dari struktur dan ukuran molekulnya.

2.1.2 Katalis Heterogen

Katalis heterogen adalah katalis yang memiliki fasa yang berbeda dengan reaktan. Dengan kata lain, interaksi antara substrat dan katalis berada dalam fasa yang berbeda. Kelebihan menggunakan katalis heterogen dibandingkan dengan katalis homogen yaitu (Di Serio, 2008):

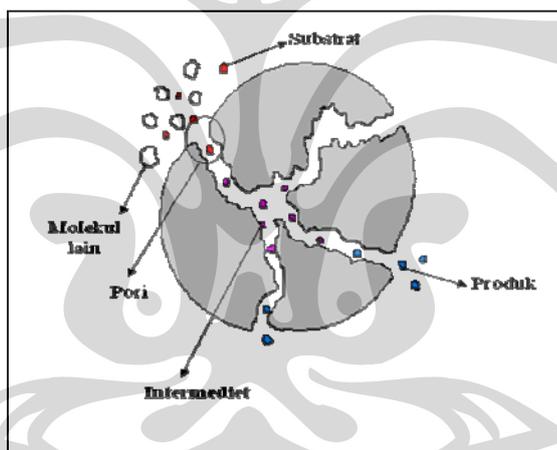
- a. Katalis tidak mengkorosi kolom reaksi

- b. Dapat digunakan secara berulang setelah diregenerasi
- c. Katalis dan produk mudah dipisahkan karena berbeda fasa

Pada umumnya katalis heterogen mengalami proses katalitik yang lebih rumit daripada katalis homogen, karena fasanya berbeda. Pada proses katalisis heterogen terjadi tahapan reaksi sebagai berikut (Wibowo, 2004):

- a. Transport reaktan ke permukaan katalis
- b. Interaksi antara katalis dan reaktan (adsorpsi)
- c. Reaksi antara spesi-spesi teradsorpsi untuk menghasilkan produk
- d. Desorpsi produk ke permukaan katalis
- e. Transport produk menjauhi reaktan

Tahap b, c, d adalah perubahan kimia dimana merupakan tahapan yang menentukan laju reaksi katalisis, sedangkan tahap a dan e adalah transport fisik, yaitu penentu tahapan reaksi keseluruhan.



Gambar 2.2 Skema reaksi katalitik di dalam rongga katalis

2.1.3 Katalis Padatan Asam

Katalis asam padat dikategorikan sebagai asam Bronsted atau Lewis, dimana kekuatan dan jumlah sisi asam ditentukan oleh sifat-sifat dari material pendukungnya. Berbagai reaksi didukung oleh katalis asam padat seperti reaksi esterifikasi dan transesterifikasi. Katalis asam padat yang ideal adalah memiliki pori-pori yang besar, sehingga meminimalisir masalah difusi molekul yang memiliki rantai alkil yang panjang, memiliki sisi asam kuat dengan konsentrasi

sedang sampai tinggi, dan memiliki permukaan hidrofobik. Katalis asam padat dengan permukaan yang hidrofobik lebih disukai karena menghindari molekul air pada permukaan katalis asam padat yang menyebabkan tidak teradsorpsinya material organik pada permukaan katalis (Kiss, 2007).

2.2 Alumina (Al_2O_3)

Alumina merupakan oksida aluminium dan mempunyai sifat sebagai insulator panas dan insulator listrik yang baik dan tahan terhadap temperatur tinggi sehingga sering dipakai sebagai katalis atau padatan pendukung katalis. Alumina mempunyai sifat yang keras, relatif stabil terhadap temperatur tinggi, memiliki titik leleh yang tinggi, struktur pori-pori besar dan harganya cukup murah.

Selain sebagai katalis, alumina juga dipakai sebagai zat padat pendukung. Zat padat pendukung dapat meningkatkan stabilitas dan memperluas permukaan fasa aktif katalis, dengan terjadinya dispersi pada permukaan pendukungnya. Luas permukaan padatan katalis yang besar sangat diperlukan dalam reaksi katalitik. Reaksi katalitik yang berlangsung pada permukaan mengalami peningkatan sebanding dengan luas permukaan katalis.

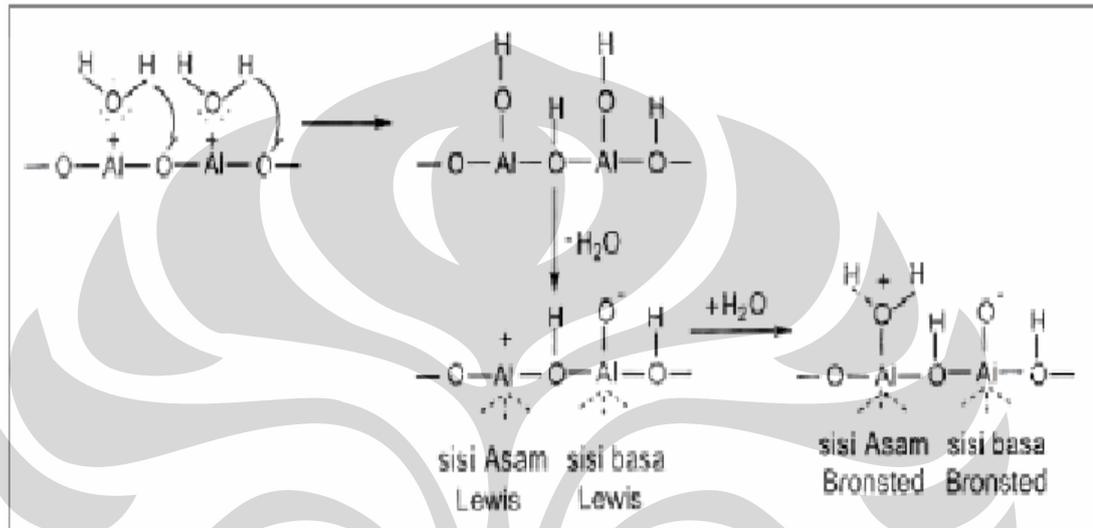
Berdasarkan strukturnya, alumina dikelompokkan menjadi dua, yaitu: (Santos, 2000)

1. Alumina stabil (α -alumina / korundum) Alumina ini mempunyai struktur heksagonal dan merupakan produk akhir dari proses dekomposisi termal dan hidrotermal dari aluminium hidroksida pada suhu di atas 1200°C .
2. Alumina metastabil (alumina transisi / alumina aktif). Alumina aktif merupakan hasil dehidrasi termal aluminium hidroksida pada rentang suhu $250\text{-}800^\circ\text{C}$. Alumina aktif sering digunakan sebagai adsorben, katalis dan zat pendukung katalis. Berdasarkan kisaran suhu pemanasannya, alumina aktif dikelompokkan menjadi dua, yaitu:
 - a. Kelompok $-\gamma$, meliputi χ -, η -, dan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, dihasilkan dari pemanasan boehmite dengan suhu dibawah 700°C .

- b. Kelompok $-\delta$ meliputi $-\kappa$, $-\theta$, dan δ - Al_2O_3 , diperoleh dari hasil pemanasan boehmite pada suhu 900 - 1000°C .

2.2.1 Keasaman dan Kebasaan Alumina

Sifat γ - Al_2O_3 sebagai katalis sangat dipengaruhi oleh keasaman dan kebasaan struktur permukaannya. Pada permukaan γ - Al_2O_3 yang heterogen terdapat sisi adsorpsi asam dan sisi adsorpsi basa.



Gambar 2.3 Sisi asam dan basa permukaan alumina

Sisi asam Lewis (sisi yang mampu menerima elektron) digambarkan sebagai koordinasi atom aluminium yang tidak lengkap dan terbentuk akibat dehidrasi pada suhu yang tinggi sehingga terbentuk anion oksigen pada permukaan aluminium sebagai sisi basa Lewisnya.

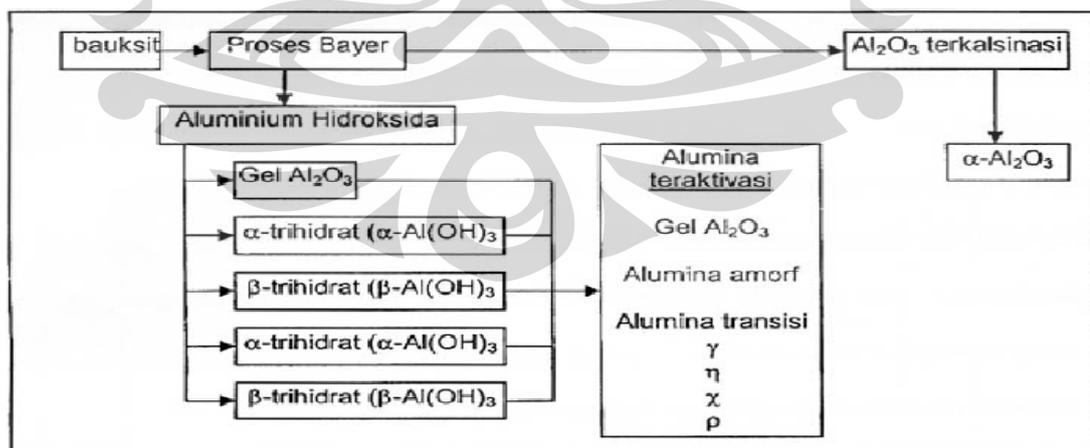
Sisi asam Brønsted (sisi yang mendonorkan proton) pada alumina digambarkan sebagai ion Al^{3+} yang mengadsorpsi molekul H_2O sehingga keelektronegatifan sisi asam Lewis akan menurun karena pasangan elektron bebas oksigen dari molekul air akan disumbangkan ke sisi asam Lewisnya dan muatan negatif oksigen yang berada pada sisi basa menjadi lebih elektronegatif.

2.2.2 Gamma Alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ merupakan alumina transisi yang berbentuk padatan mikro kristalin. Biasanya banyak digunakan sebagai katalis dan adsorben karena mempunyai luas permukaan yang besar ($150\text{-}300\text{ m}^2/\text{g}$), volume pori yang besar ($0,51\text{ cm}^3/\text{g}$) dan diameter pori besar ($3\text{-}12\text{ nm}$), serta stabil dalam proses katalisis, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ terbentuk melalui pemanasan $\text{Al}(\text{OH})_3$ pada suhu $500\text{--}800^\circ\text{C}$. Pemanasan $\text{Al}(\text{OH})_3$ menyebabkan $\text{Al}(\text{OH})_3$ terdekomposisi menjadi suatu oksida dengan sistem mikropori dan luas permukaan yang besar.

2.2.3 Pembuatan Gamma Alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)

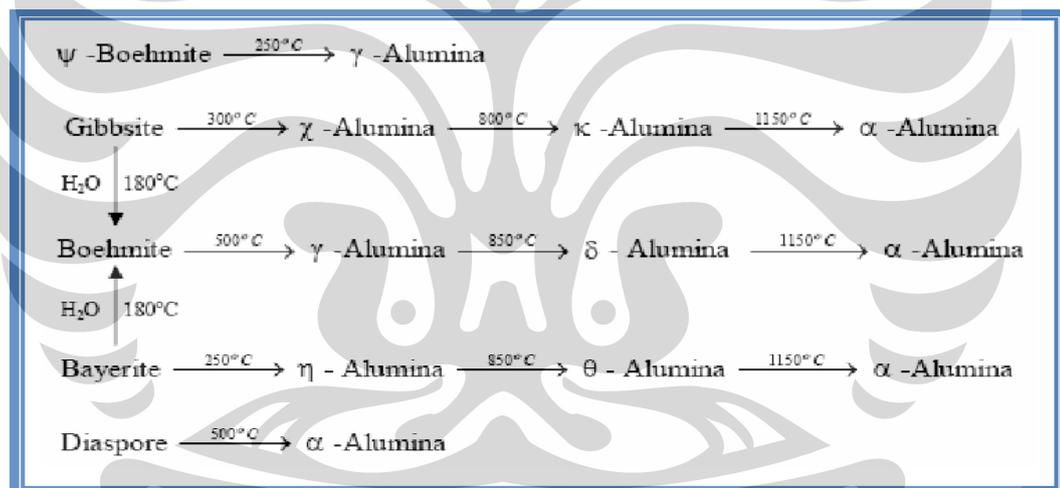
Dalam skala industri $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dibuat dengan proses Bayer. Pada proses ini, alumina diperoleh dari mineral bauksit yang mengandung aluminium hidroksida. Untuk memperoleh alumina yang murni maka pengotor-pengotor dalam mineral bauksit harus dihilangkan. Tahap yang penting dalam pembuatan alumina adalah pengendapan aluminium hidroksida. Kelarutan $\text{Al}(\text{OH})_3$ pada pH yang berbeda sifat amfoter menyebabkan $\text{Al}(\text{OH})_3$ larut dalam asam kuat maupun basa kuat. Pada kondisi pH tertentu pengendapan aluminium hidroksida akan menghasilkan sol dan berubah menjadi gel. Pada kalsinasi suhu $500\text{-}800^\circ\text{C}$ dapat dihasilkan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Santos, 2000).



Gambar 2.4 Skema pembuatan alumina

Pembuatan γ - Al_2O_3 dapat dilakukan dari larutan garam yang mengandung ion Al^{3+} seperti aluminium sulfat. Bila larutan ini ditambahkan basa maka pH larutan akan meningkat dan akan terbentuk endapan $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Aluminium hidroksida yang terbentuk akan berbeda sesuai dengan pH karena penambahan basa. Pada rentang pH antara 3 sampai 7, endapan akan berbentuk gel dari mikrokristal boehmit [$\text{AlO}(\text{OH})$] dan dengan pemanasan lebih lanjut akan membentuk γ - Al_2O_3 amorf. Jika endapan terbentuk pada pH 6 sampai 8 maka akan terbentuk endapan gel dan Kristal boehmit. Bila boehmit di aging pada suhu 40°C , akan berubah menjadi bayerit $\text{Al}(\text{OH})_3$. Bayerit yang mengalami proses hidrotermal lebih lanjut pada suhu yang lebih tinggi yaitu 80°C akan menghasilkan Boehmit yang lebih kristalin. Setelah disaring, dicuci, dan dikalsinasi pada suhu 500°C , boehmit ini akan membentuk γ - Al_2O_3 . Hubungan beberapa bentuk alumina dapat dilihat pada gambar berikut:



Gambar 2.5 Hubungan antara beberapa bentuk alumina

2.3 Regenerasi Katalis

Aktivitas katalis heterogen akan secara simultan menurun sebagai akibat penggunaan dalam jangka panjang dan berulang-ulang. Hal ini disebabkan oleh tertutup atau terhalangnya sisi aktif katalis karena terperangkapnya substrat atau produk pada pori katalis, sehingga transportasi substrat atau produk (racun) serta pembentukan intermediet yang reaktif dapat terganggu, dengan kata lain aktivitas katalis akan menurun.

Untuk mengembalikan aktivitas katalis dilakukan proses regenerasi katalis dengan cara menghilangkan racun pada sisi aktif katalis. Pada katalis γ - Al_2O_3 , sisi aktif katalis dapat diregenarasi dengan cara dikalsinasi pada suhu tinggi, yaitu sekitar $550 - 600^\circ\text{C}$. pada suhu tersebut pengotor akan teroksidasi dan lepas, sehingga sisi aktif katalis akan terbuka kembali. Hal-hal yang menentukan kesempurnaan proses regenerasi adalah suhu dan lama pemanasan atau kalsinasi.

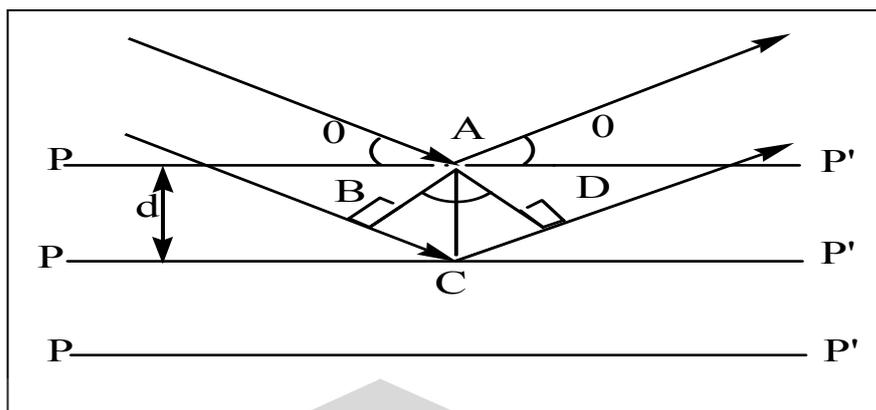
2.4 Karakterisasi Katalis

Karakterisasi katalis diperlukan untuk membandingkan struktur katalis yang dihasilkan melalui sintesis dengan struktur katalis standar.

2.4.1 Difraksi Sinar- X (XRD)

Difraksi sinar-X merupakan metode yang digunakan untuk menentukan struktur kristal dari suatu padatan dengan cara hamburan sinar-X. Sinar-X merupakan radiasi elektromagnetik dengan panjang gelombang sekitar 100 pm, yang dihasilkan dari penembakan logam dengan elektron berenergi tinggi. Prinsip dasar dari XRD adalah hamburan elektron yang mengenai permukaan kristal. Bila sinar dilewatkan ke permukaan kristal, sebagian sinar tersebut akan dihamburkan dan sebagian lagi akan diteruskan ke lapisan berikutnya. Sinar yang dihamburkan akan berinterferensi secara konstruktif (menguatkan) dan destruktif (melemahkan). Hamburan sinar yang berinterferensi konstruktif inilah yang digunakan untuk analisis (Hura, 2007).

Bila seberkas sinar-X menumbuk permukaan bidang kristal Miller, maka sebagian sinar akan dihamburkan atau diteruskan ke lapisan bidang atom atau molekul lainnya. Sinar-X yang dihamburkan bersifat koheren dapat berinterferensi secara konstruktif atau destruktif. Interferensi konstruktif terjadi bila berkas sinar-X yang dihamburkan berada dalam keadaan satu fasa.



Gambar 2.6 Difraksi Sinar-X pada suatu Kristal

Kondisi satu fasa tercapai apabila jarak $BC + CD$ sama dengan harga bilangan bulat (n) dari panjang gelombang radiasi.

Dapat dituliskan sebagai berikut:

$$BC + CD = n\lambda$$

dimana, $n =$ orde difraksi

Oleh karena $BC + CD = 2d \sin \theta$, maka interferensi konstruktif pada sudut θ :

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

(persamaan Bragg)

Keterangan : d =jarak antara bidang Kristal (bidang miller)

θ =sudut difraksi

λ =panjang gelombang sinar-X.

Sinar-X akan dipantulkan jika sudut pandang sinar-X sama dengan:

$$2\theta = \frac{n\lambda}{2d}$$

Jika sudut (θ) sinar datang tidak memenuhi persamaan di atas maka akan mengalami interferensi destruktif. Dengan mengetahui data nilai d , sudut (2θ) dan intensitasnya maka dapat diketahui senyawa dan struktur kristal dari sampel dengan membandingkan data tersebut dengan data standar.

2.4.2 Perpendaran Sinar-X (XRF)

Analisis perpendaran sinar-X merupakan salah satu metode analisis yang digunakan untuk menentukan jenis unsur (analisa kualitatif) dan kadar unsur (analisa kuantitatif) yang dikandung dalam suatu bahan. Analisis dengan metode ini dapat dilakukan dengan cepat dan sifatnya nondestruktif. Analisis menggunakan sinar-X dilakukan berdasarkan identifikasi dan pencacahan sinar-X karakteristik yang terjadi sebagai akibat dari peristiwa efek fotolistrik.

Apabila sinar-X yang berasal dari tabung X-Ray atau sumber radioaktif mengenai sampel, sinar-X tersebut dapat diabsorpsi oleh material dan terjadi efek fotolistrik, yaitu proses di mana energi sinar-X yang mengenai suatu atom akan mengeluarkan elektron yang terdapat pada kulit yang paling dalam. Selama proses ini, bila sinar-X memiliki cukup energi, yaitu bila energinya lebih tinggi daripada energi ikat elektron dalam orbit K, L atau M atom target, maka elektron dalam target keluar dari kulitnya dan menimbulkan kekosongan pada orbit yang bersangkutan. Kekosongan ini menghasilkan keadaan atom yang tidak stabil, sehingga elektron dari kulit di atasnya pindah ke kulit yang kosong tersebut dan menghasilkan energi sinar-X yang karakteristik untuk unsur tersebut. Emisi sinar-X yang dihasilkan dari proses ini disebut *X-Ray Fluorescence* (XRF), yang kemudian ditangkap oleh detektor. Pada umumnya kulit K dan L terlibat pada deteksi XRF. Jenis spektrum X-Ray dari sampel yang diradiasi akan menggambarkan puncak-puncak pada intensitas yang berbeda

2.4.3 BET

Metode BET merupakan metode yang digunakan untuk menentukan luas permukaan suatu padatan berpori dan menentukan ukuran serta volume pori-porinya. Prinsip kerjanya berdasarkan proses adsorpsi gas N₂ pada padatan permukaan berpori (Padmawinata, 1991).

Pada prosedur BET, sampel yang akan dianalisis diletakkan dalam tempat yang sudah diketahui volumenya dan dipanaskan (150°C atau 350-400°C) di bawah vakum (10⁻⁴ Torr) untuk menghilangkan gas-gas yang terdapat pada sampel. Tempat sampel didinginkan dengan nitrogen cair dan sejumlah gas

nitrogen dimasukkan ke tempat itu. Setelah mencapai kesetimbangan, tekanan diukur. Hal ini dilakukan berulang kali dengan jumlah gas N₂ tertentu. Dengan mengamati perbedaan tekanan gas terhitung dan tekanan yang diamati pada setiap penambahan dapat ditentukan jumlah N₂ yang teradsorpsi. Bertambahnya secara bertahap volume N₂ yang diadsorpsi pada keadaan awal menunjukkan adsorpsi monolayer dan dilanjutkan dengan adsorpsi multilayer. Volum dari adsorpsi monolayer ditentukan dengan cara ekstrapolasi ke tekanan nol. Digunakan persamaan BET:

$$\frac{P}{V_{\text{ads}}(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \times \frac{P}{P_0}$$

Dimana :

- ❖ P = tekanan
- ❖ V_{ads} = volume gas yang diadsorpsi pada tekanan P
- ❖ P₀ = tekanan jenuh, biasanya 200-400 Torr
- ❖ V_m = volume gas yang diadsorpsi pada lapisan monolayer
- ❖ C = tetapan BET (yang menunjukkan adanya interaksi adsorben adsorbat)

Dengan mengalurkan nilai sisi kiri persamaan terhadap P/P₀ diperoleh persamaan garis lurus dengan:

$$\text{slope} = S = \frac{(C-1)}{V_m C}; \text{intercept} = I = \frac{1}{V_m C}; \text{dan } V_m = \frac{1}{S+I} \text{ (dalam m}^2/\text{g)}$$

Total luas permukaan dari sampel:

$$SA = V_m \times N \times A_m \times 10^{-20}$$

Dimana A_m adalah luas penampang molekul adsorbat, yang untuk N₂ adalah 16,2 Å² dan N adalah bilangan Avogadro (6,023 x 10²³ molekul/mol).

Luas Permukaan Spesifik (LPS) padatan dapat dihitung dengan cara membagi total luas permukaan dengan berat sampel w:

$$LPS = SA/w$$

Luas permukaan katalis setelah ditentukan dapat dibagi menjadi beberapa kriteria yaitu (Wibowo, 2004) :

1. Rendah (*low surface area*), luas permukaan kurang dari 10 m²/g

2. Sedang (*moderate surface area*), luas permukaan antara 50 m²/g –100 m²/g
3. Tinggi (*high surface area*), luas permukaan antara 200 m²/g –500 m²/g
4. Sangat tinggi (*very high surface area*), luas permukaan lebih dari 800 m²/g

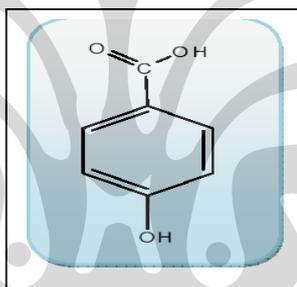
Sedangkan berdasarkan ukuran pori, menurut IUPAC distribusi pori dapat dikelompokkan menjadi:

1. Mikropori (berpori kecil), diameter kurang dari 2 nm
2. Mesopori (berpori sedang), diameter antara 2 – 50 nm
3. Makropori (berpori besar), diameter lebih dari 50 nm

2.5 Asam p-Hidroksi benzoat

Asam p-hidroksi benzoat merupakan salah satu asam karboksilat yang termasuk dalam senyawa fenolik karena merupakan senyawa fenol yang mempunyai gugus karboksilat tersubstitusi pada posisi para-.

Struktur dari asam p-hidroksi benzoat adalah sebagai berikut:



Gambar 2.7 Struktur asam p-hidroksi benzoat (Fessenden and Fessenden, 1986)

Asam p-hidroksi benzoat (C₇H₆O₃) dengan berat molekul 138.12 g/mol mempunyai bentuk kristal putih dan sedikit larut dalam air dan kloroform, tetapi memiliki kelarutan yang besar dalam alkohol, eter, dan aseton. Asam p-hidroksi benzoat dapat dibuat di laboratorium dengan cara memanaskan kalium salisilat dengan kalium karbonat pada suhu 240 °C dan kemudian ditambahkan asam.

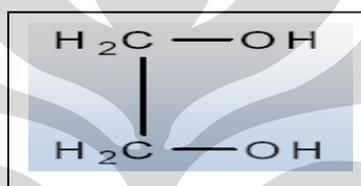
Asam p-hidroksi benzoat biasa digunakan dalam preparasi antiseptik, dan sebagai agen bakteristatis. Selain itu juga digunakan sebagai intermediet dalam sintesis obat dalam bidang farmasi, bahan pembuatan plastik serta untuk

memproduksi paraben yang digunakan sebagai bahan pengawet di dalam kosmetik.

2.6 Etilen Glikol

Etilen glikol merupakan senyawa alkohol yang mempunyai dua buah gugus hidroksi (-OH). Etilen glikol mempunyai kelarutan yang cukup besar dalam air dan mempunyai rasa manis diikuti rasa hangat. Cairan seperti sirup, jernih, tidak berwarna, tidak berbau dan higroskopis.

Etilen glikol biasa digunakan sebagai *antifreeze* (zat antibeku). Struktur dari etilen glikol adalah sebagai berikut.



Gambar 2.8 Struktur etilen glikol (Fessenden and Fessenden, 1986)

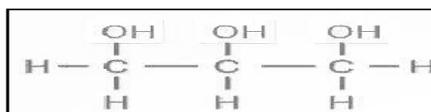
Nama lain dari etilen glikol adalah 1,2-dihidroksietana, 1,2-etanadiol, etan-1,2-diol, glikol alkohol. Dengan rumus molekulnya $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$. Titik leleh -13°C dan titik didih $196-198^\circ\text{C}$.

2.7 Gliserol

Gliserol adalah senyawa organik dengan hidroksil yang bersifat hidrofilik dan higroskopik. Senyawa kimia ini dikenal juga dengan nama gliserin, 1,2,3-propanetriol, propanetriol, 1,2,3-trihydroxypropane, glyrol, glycerol ophthalgan, glyciterol, glycyl alcohol. Dengan rumus molekul $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ dan massa molekul relatif 92 g/mol , titik leleh 17.8°C , titik didih 290°C .

Senyawa ini berupa cairan kental yang tidak berwarna, tidak berbau dan terasa manis saat dikecap, namun bersifat toksin. Senyawa ini telah luas digunakan dalam bidang farmasi. Gliserol mempunyai tiga buah gugus hidroksil (-OH) yang mempengaruhi kelarutannya dalam air. Selain itu, gliserol digunakan

sebagai zat aditif makanan, kosmetik, agen pelumas, bahan anti beku dan industri farmasi.

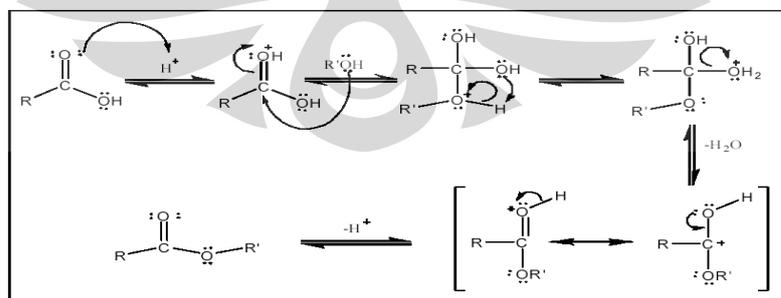


Gambar 2.9 Struktur gliserol (Fessenden and Fessenden, 1986)

2.8 Reaksi Esterifikasi

Esterifikasi merupakan proses pembuatan ester dimana asam karboksilat dan alkohol dipanaskan dengan menggunakan katalis asam seperti asam sulfat pekat atau *p*-toluenasulfonat, dan kesetimbangan tercapai dengan ester dan H₂O. Reaksi ini berlangsung secara reversibel/bolak-balik, dan tanpa kehadiran katalis reaksi berlangsung sangat lambat. Reaksi berkesetimbangan karena pada esterifikasinya dihasilkan air yang dapat menghidrolisis kembali ester yang telah terbentuk menjadi asam karboksilat pembentuknya. Proses ini disebut esterifikasi Fischer, karena Emil Fischer adalah orang yang mengembangkan metode ini. Meskipun reaksi ini merupakan reaksi kesetimbangan, reaksi dapat digeser ke kanan dengan beberapa cara, salah satunya dapat digunakan alkohol atau asam karboksilat berlebih (Fesseden,1986).

Esterifikasi suatu asam karboksilat berlangsung melalui serangkaian tahap protonasi dan deprotonasi. Oksigen karbonil diprotonasi, dan alkohol nukleofilik menyerang karbon positif dan eliminasi air akan menghasilkan ester yang dimaksud.



Gambar 2.10 Mekanisme reaksi esterifikasi (Fessenden and Fessenden, 1986)

Laju esterifikasi suatu asam karboksilat bergantung pada halangan sterik dalam alkohol dan asam karboksilatnya. Urutan kereaktifan alkohol terhadap esterifikasi :



Sedang urutan kereaktifan asam karboksilat terhadap esterifikasi adalah:



2.9 Karakterisasi Hasil Reaksi Esterifikasi

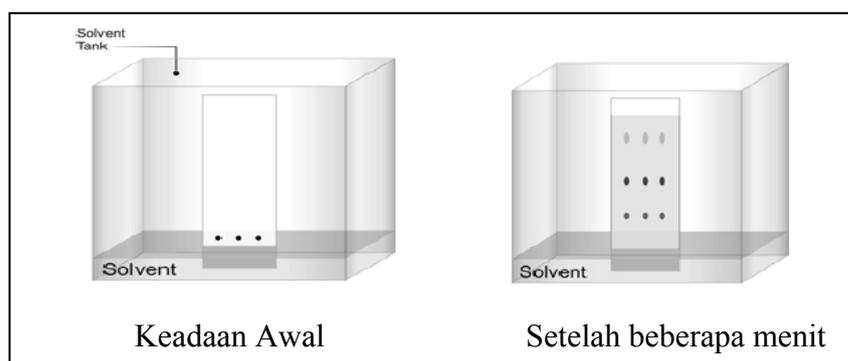
2.9.1 Kromatografi Lapis Tipis (KLT)

Kromatografi adalah teknik pemisahan berdasarkan perbedaan interaksi komponen-komponen dalam sampel terhadap fasa diam dan fasa gerak. Fasa diam kromatografi dibuat dalam bentuk lapisan tipis. Lapisan tipis ini berupa bahan kolom (fasa diam) yang dilipasi secara tipis dan merata pada permukaan lembaran kaca, kertas, plastik atau logam aluminium. Fasa diam yang biasa digunakan dalam KLT adalah silika dan alumina, fasa diam lain yang digunakan ialah selulosa, resin, penukar ion dan gel. Sedangkan fasa gerak yang digunakan tergantung pada sifat kepolaran sampel yang akan dipisahkan. Kadang-kadang digunakan campuran dua atau lebih pelarut dengan tujuan untuk mendapatkan pemisahan yang lebih baik.

Cara ini banyak digunakan karena adanya beberapa keuntungan diantaranya:

1. Peralatan yang sederhana
2. Pengerjaannya mudah
3. Waktu analisis cepat
4. Pemisahannya cukup baik

Secara dasar proses pemisahan pada KLT disebabkan adanya keseimbangan yang berurutan dari komponen yang dipisahkan dalam dua fasa yaitu fasa diam dan fasa gerak.



Gambar 2.11 Mekanisme Kromatografi lapis tipis

Teknik pengerjaan KLT dilakukan sebagai berikut, fasa diam (pengadsorpsi) dilapiskan pada suatu lembaran kaca atau media yang lain sebagai pendukungnya. Zat yang akan dipisahkan ditotol pada lempengan fasa diam tersebut. Lempengan ini diletakkan tegak (agak miring) di dalam wadah dengan sedikit pelarut (fasa gerak) (Sunardi, 2006). Pelarut naik melalui lapisan adsorben karena gaya kapiler dan campuran dalam sampel bergerak dengan kecepatan yang berbeda, tergantung kekuatan interaksinya dengan adsorben. Bila komponen campuran memiliki sifat kepolaran yang mirip dengan adsorben, maka pada akhir kromatografi akan tertahan pada plat dan sebaliknya jika sifat kepolarannya lebih mendekati fasa gerak, komponen campuran akan terelusi oleh fasa gerak sehingga memiliki nilai *retardation factor* (R_f) yang besar. *Retardation factor* (R_f) adalah nilai perbandingan jarak yang ditempuh oleh komponen campuran terhadap jarak yang ditempuh oleh eluen dalam waktu yang sama (Padmawinata, 1991).

$$R_f = \frac{\text{jarak yang ditempuh spot}}{\text{jarak yang ditempuh pelarut}}$$

Harga R_f dipengaruhi oleh beberapa faktor, yaitu : jenis fasa diam, ketebalan lapisan, kadar campuran yang dipisahkan jenis pelarut yang digunakan dan jumlah zat yang ditotolkan. Kromatografi lapis tipis biasanya digunakan untuk menentukan jumlah komponen dalam sampel, memonitor jalannya reaksi

menentukan efektifitas pemurnian, menentukan kondisi yang sesuai untuk kromatografi kolom dan memonitor kromatografi kolom.

2.9.2 Spektroskopi Infra Merah (FT-IR)

Spektroskopi inframerah merupakan teknik spektroskopi yang berguna untuk mengidentifikasi gugus fungsi. Spektrum inframerah meliputi panjang gelombang antara 2,5-1,6 μm atau setara dengan bilangan gelombang 4000- 650 cm^{-1} . Spektrum inframerah suatu senyawa dapat dengan mudah diperoleh dalam beberapa menit. Sedikit sampel senyawa diletakkan dalam instrumen dengan sumber radiasi inframerah.

Spektrometer secara otomatis membaca sejumlah radiasi yang menembus sampel dengan kisaran frekuensi tertentu dan merekam pada kertas berapa persen radiasi yang ditransmisikan. Radiasi yang diserap oleh molekul muncul sebagai pita pada spectrum.

Karena setiap tipe ikatan yang berbeda mempunyai sifat frekuensi vibrasi yang berbeda, dan karena tipe ikatan yang sama dalam dua senyawa yang berbeda terletak dalam lingkungan yang sedikit berbeda, maka tidak ada dua molekul yang berbeda strukturnya akan mempunyai bentuk serapan yang tepat sama. Dengan membandingkan spektrum inframerah dari dua senyawa yang diperkirakan identik maka seseorang dapat menyatakan apakah kedua senyawa tersebut identik. Pelacakan tersebut lazim dikenal dengan bentuk 'sidik jari' dari dua spektrum inframerah. Puncak-puncak serapan di daerah sidik jari pada spektrum inframerah merupakan kekhasan untuk setiap senyawa. Daerah sidik jari berada di daerah frekuensi rendah, yaitu dari 2000 sampai 300 cm^{-1} . Jika puncak spektrum inframerah kedua senyawa tepat sama maka dalam banyak hal dua senyawa tersebut adalah identik.

2.9.3 High Pressure Liquid Chromatography (HPLC) (Sunardi, 2006)

High Performance Liquid Chromatography (HPLC) merupakan teknik relatif baru dari teknik kromatografi. Sistem ini dibuat mirip dengan kromatografi gas (GC) yang terdiri dari fasa diam (stasioner) dengan permukaan aktifnya

Universitas Indonesia

berupa padatan, larutan, resin penukar ion atau polimer berpori. Fasa diam ini ditempatkan pada kolom serta dialiri fasa gerak (mobil) cair dengan aliran yang diatur oleh suatu pompa.

Pemakaian HPLC bertujuan untuk memisahkan campuran sehingga didapatkan senyawa murni. Akan tetapi, teknik ini berkembang tidak saja sebagai alat pemisah tetapi justru lebih banyak ke arah analisis. Pemakaian HPLC dalam analisis mencakup semua bidang seperti kimia, farmasi, biokimia, kedokteran dan sebagainya. Sejumlah senyawa organik yang tidak mudah menguap dan stabil dapat dianalisis oleh HPLC dengan hasil yang baik tanpa kesulitan.

Analisis HPLC dilakukan pada temperatur rendah, serta adanya kompetisi dua fasa (gerak dan diam) dibandingkan dengan GC yang hanya satu fasa (fasa diam) maka HPLC dapat melakukan pemisahan yang tidak mungkin dilakukan oleh GC. Selain itu adanya berbagai macam detektor yang dapat dipilih sesuai dengan jenis dan sifat senyawaan menambah selektivitas HPLC.

Keunggulan HPLC dari kromatografi cair lainnya :

- Kolom HPLC dapat dipakai berulang kali tanpa perlu diregenerasi (diperbaharui).
- Tercapainya pemisahan yang memuaskan pada kolom.
- Peralatan HPLC dapat dioperasikan secara otomatis dan kuantitatif.
- Waktu analisis yang relatif singkat.

BAB 3

METODE PENELITIAN

Penelitian ini dilakukan di laboratorium penelitian Kimia Fisik, Departemen Kimia, FMIPA, Universitas Indonesia, Depok. Penelitian ini berjudul Studi Reaksi Esterifikasi Asam p-Hidroksi Benzoat dengan Etilen Glikol dan dengan Gliserol Menggunakan Katalis Asam $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ dan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ClO}_4^-$.

Proses pertama yang dilakukan adalah pembuatan katalis padatan asam $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ dan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ClO}_4^-$. Hasil sintesis katalis dikarakterisasi dengan XRF, XRD dan BET. Selanjutnya katalis tersebut digunakan untuk mempercepat reaksi esterifikasi. Hasil produk akhir dilakukan karakterisasi uji KLT, FT-IR dan HPLC.

3.1 Peralatan dan Bahan

3.1.1 Peralatan

Pembuatan katalis dilakukan menggunakan alat-alat gelas yang biasa digunakan di laboratorium seperti Labu bulat, Botol vial, Reaktor gelas, Selain itu juga digunakan Neraca Analitis, Penyaring Buchner, Kertas Saring, Oven, *Hotplate + stirrer*, Botol polipropilen, Kertas pH indikator, Lakmus, Buret, Pompa vakum, kondensor, Termometer, Pembakar spiritus, Furnish, Instrumen XRF, Difraktometer sinar-X (Philips PW 2213/20), Instrumen BET (Quantachrome Novawin2), FT-IR (IR Prestige 21 Shimadzu), HPLC (Shimadzu, CT-10AS)

3.1.2 Bahan

Bahan yang digunakan untuk pembuatan katalis adalah Scrap Aluminium, Aquademin, Larutan NH_4OH 6,4 M, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 4% (Lab. Analisa Kimia, UI), Larutan H_2SO_4 , Indikator fenolftalein, Metanol (pa), H_2SO_4 1 N (Lab. Analisa kimia, UI), KOH 0,5 N, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bekas industri, HCl , Larutan Etanol 96% (Merck). Sedangkan untuk reaksi esterifikasi bahan yang dibutuhkan N-Heksana (Merck), Aquademin, Na_2SO_4 (anh, Merck), Larutan Etanol 96%, Asam p-hidroksi benzoat 99% (Aldrich), Gliserol (Merck), Etilen glikol

(PT.Bratachem), DMSO *for synthesis* (Merck), Eter (Merck), Kloroform (Merck), NaHCO₃ 10 % (Merck), HClO₄ 70% (Merck)

3.2 Prosedur Kerja

3.2.1 Pembuatan Katalis γ -Al₂O₃/SO₄²⁻

Pembuatan katalis γ -Al₂O₃ didahului dengan proses pembuatan boehmit dari aluminium hidroksida. Langkah awal yang dilakukan adalah melarutkan padatan scrap Aluminium dengan H₂SO₄ 6,25 M, setelah larut kemudian diencerkan dengan aquademin . Selanjutnya larutan ini ditambah dengan larutan NH₄OH 6,4M (menggunakan buret) sambil dilakukan pengadukan dengan hotplate stirrer sampai pH campuran mencapai kisaran pH 9 sampai 10. Kontrol pH dilakukan dengan menggunakan kertas pH indikator. Larutan yang terbentuk didiamkan semalam, lalu diaging pada temperatur 80⁰C selama 96 jam , setelah diaging diendapkan semalam, kemudian didekantasi dan dicuci dengan aquademin sampai bebas SO₄²⁻ dan netral, kemudian disaring. Endapan yang terbentuk ditambahkan kembali dengan 100 ml garam ammonium asetat 4%, sampai terbentuk suspensi, setelah itu suspensi disaring dan dicuci kembali dengan aquademin lalu disaring kembali. Hasil penyaringan dapat dibuat pelet kemudian dikeringkan di oven pada suhu 140⁰C selama 16 jam. Padatan yang telah dipanaskan ditambahkan dengan H₂SO₄ 1N (impregnasi ± 1jam). Lalu campuran didekantasi, dicuci dengan aquademin dan dikeringkan pada suhu 140⁰C selama 16 jam, dan dilanjutkan kalsinasi pada suhu 650⁰C selama 4 jam. Katalis dikarakterisasi dengan XRD, XRF,dan BET.

3.2.2. Regenerasi γ -Al₂O₃

Katalis γ -Al₂O₃ terdeaktivasi dicuci terlebih dahulu untuk menghilangkan kotoran-kotoran. Pencucian dilakukan dengan merendam katalis dalam metanol. Setelah dicuci hingga bersih, katalis dikalsinasi pada suhu sekitar 550⁰C selama sekitar 24 jam kemudian katalis di karakterisasi menggunakan XRD dan BET.

3.2.3 Impregnasi $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dengan HClO_4

Pencampuran padatan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dengan Asam Perklorat (HClO_4) dilakukan dengan mencampurkan sebanyak 5% dari berat $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Terlebih dahulu pellet $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ digerus hingga halus, saring dengan ukuran $100\mu\text{m}$ dan ditambahkan eter sebanyak 5g/gram berat $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, campuran bubuk diaduk dengan stirer hingga homogen. Kemudian ditambahkan HClO_4 5% dari berat $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sambil distirer. Bubuk $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ yang terimpreg asam klorat di panaskan dalam oven pada temperatur $120\text{ }^\circ\text{C}$ selama 12 jam. Kemudian katalis dikarakterisasi dengan menggunakan XRF dan BET.

3.2.4 Reaksi Esterifikasi

3.2.4.1 Reaksi Esterifikasi Asam p-Hidroksi Benzoat dengan Etilen Glikol dan Dengan Gliserol Menggunakan Katalis Asam $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ dan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ClO}_4^-$

Reaksi esterifikasi dilakukan dengan cara memasukkan 0,2760 g asam p-hidroksi benzoat (1 mol), 0,4960 g etilen glikol (4 mol) , 20 mL pelarut DMSO dan 0,5 g katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ sedangkan untuk reaksi asam p-hidroksi benzoat dengan gliserol. Gliserol ditimbang sebanyak 0,7303 gr (4 mol). Semua reaktan dan katalis dimasukkan ke dalam labu bulat leher dua yang dilengkapi dengan termometer, kondensor dan *hot plate stirer* pada suhu 100°C waktu reaksi divariasikan 12 jam, 16 jam, 20 jam dan 24 jam. Hal yang sama juga dilakukan untuk reaksi yang menggunakan katalis $0,5\text{ g } \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ClO}_4^-$.

Setelah reaksi berlangsung dengan variasi waktu yang telah ditentukan, campuran reaksi kemudian dibiarkan dingin. Kemudian dilakukan pengujian dengan kromatografi lapis tipis (KLT) untuk melihat apakah sudah terbentuk ester yang diharapkan.

3.2.4.2 Proses Pemurnian Produk (Ester)

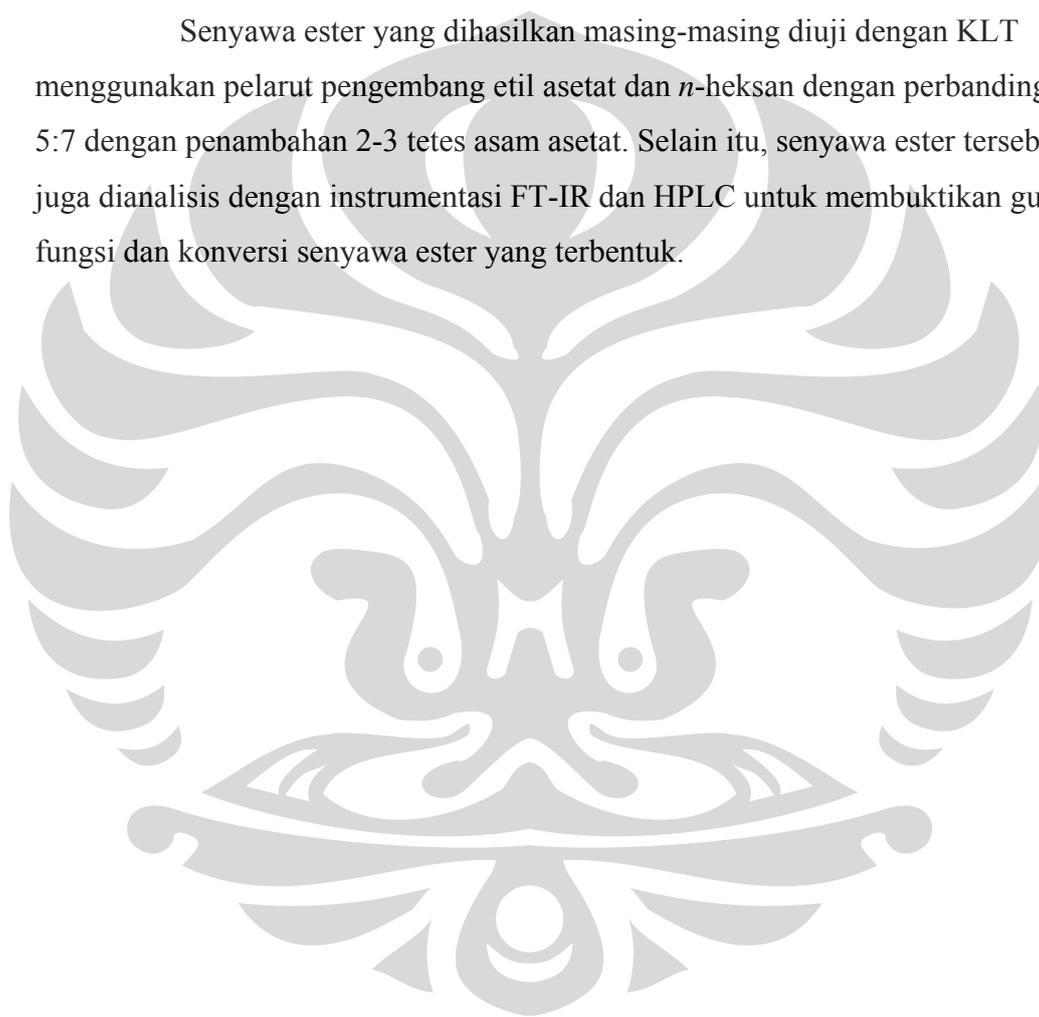
Setelah dingin campuran disaring untuk memisahkan katalis, kemudian dicuci dengan aquademin. Filtrat kemudian ditambahkan dengan kloroform untuk

Universitas Indonesia

mengekstraksikan produk reaktan. Setelah itu, ditambahkan dengan larutan NaHCO_3 10% sampai pH mendekati 7. Campuran diekstraksi sebanyak 3 kali. Hal ini bertujuan agar ester yang terbentuk terpisah dari pengotor yang bersifat polar. Kemudian fasa organik dipisahkan dari fasa airnya, disaring dengan anhidrat Na_2SO_4 .

3.2.4.3 Uji Produk Reaksi

Senyawa ester yang dihasilkan masing-masing diuji dengan KLT menggunakan pelarut pengembang etil asetat dan *n*-heksan dengan perbandingan 5:7 dengan penambahan 2-3 tetes asam asetat. Selain itu, senyawa ester tersebut juga dianalisis dengan instrumentasi FT-IR dan HPLC untuk membuktikan gugus fungsi dan konversi senyawa ester yang terbentuk.



BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Pembuatan Katalis Padatan Asam ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$)

Proses pembuatan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ diawali dengan melarutkan scrap aluminium dengan H_2SO_4 , scrap aluminium didapat dari industri otomotif. Scrap aluminium dilarutkan dengan H_2SO_4 6,25 M dan dapat dibantu dengan pemanasan, setelah cukup larut, diencerkan dengan aquademin sampai larut sempurna.



Gambar 4.1 Scrap Alumunium

Larutan aluminium sulfat berupa larutan tidak berwarna, kemudian larutan tersebut ditambahkan amonium hidroksida (NH_4OH 6,4 M) melalui buret (tetes demi tetes) dengan larutan tersebut diaduk distirer, agar pengendapan sempurna. Penambahan dilakukan sampai pH berada pada kisaran 9 sampai 10. Penambahan amonium hidroksida akan menghasilkan gel berwarna putih, gel ini merupakan sol aluminium hidroksida $[\text{Al}(\text{OH})_3]$. Reaksi yang terjadi pada penambahan amonium hidroksida adalah sebagai berikut:



Aluminium hidroksida berupa endapan putih seperti gelatin dan kelarutannya berkurang dengan adanya garam amonium karena adanya efek ion sejenis. Bentuk aluminium hidroksida dipengaruhi oleh kondisi pH. Gamma alumina dalam penelitian ini berasal dari boehmit dengan kontrol pH sekitar 9 sampai 10, dimana pada kisaran tersebut akan terbentuk gel berwarna putih.

Sol ini didiamkan semalam agar terjadi penyempurnaan pengendapan dan kemudahan dalam penyaringan sol. Sol diaging dalam botol polipropilen

Universitas Indonesia

selama 96 jam pada suhu 80 °C. Proses aging ini bertujuan untuk menghasilkan boehmit yang lebih kristalin. Proses aging pada suhu 80 °C menghasilkan alumunium oksida hidroksida [AlO(OH)] atau boehmit. Boehmit merupakan alumina hidrat yang berbentuk amorf. Bentuk amorf ini dikarenakan boehmit masih mengandung hidrogen dalam jumlah relatif besar, biasanya dalam bentuk H₂O, hidroksida atau proton

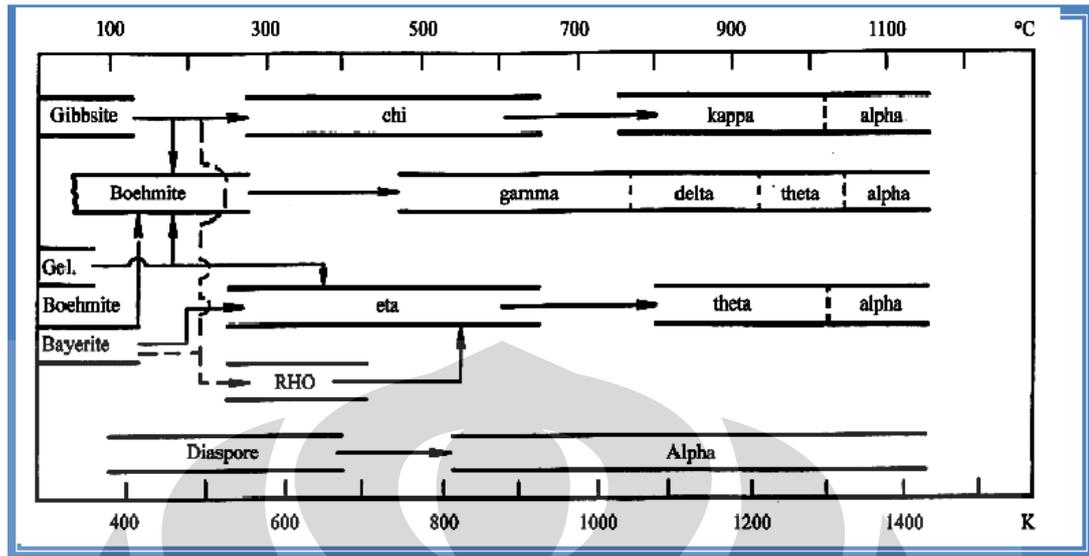
Endapan boehmit yang didapatkan setelah proses aging masih mengandung sisa-sisa reagen yaitu berupa ion-ion kationik (seperti NH₄⁺) maupun ion-ion anionik (seperti SO₄²⁻, OH⁻, untuk menghilangkan sisa-sisa reagen tersebut perlu dilakukan pencucian dengan aquademin sampai air cucian netral, kemudian disaring. Hasil saringan dilarutkan dengan CH₃COONH₄ 4% sampai terbentuk suspensi. Amonium asetat merupakan garam lemah yang mampu terhidrolisis sempurna. Tujuan penambahan amonium asetat ini adalah untuk menjaga pH, sehingga ketika ditambahkan asam sulfat sol ini tidak larut dan tetap dalam bentuk gelnya. Kemudian suspensi disaring dan dicuci kembali dengan aquademin lalu disaring kembali. Hasil penyaringan dibuat pelet, tujuannya supaya proses pemisahan antara katalis dan reaktan lebih mudah dilakukan. Pelet yang terbentuk dipanaskan dalam oven pada suhu 140°C selama 16 jam yang berfungsi untuk menguapkan air yang masih terdapat pada boehmit.



Gambar 4.2 Boehmit

Proses selanjutnya adalah penambahan asam sulfat (H₂SO₄) 1 N, kedalam padatan boehmit. Penambahan (H₂SO₄) 1 N sebanyak 15 mL untuk 1 g berat yang diperoleh. Penambahan asam sulfat (impregnasi) ini bertujuan untuk meningkatkan kekuatan sisi asam pada alumina yang dihasilkan. Proses

penambahan asam sulfat ini disebut proses sulfatasi, yaitu proses pemasukan gugus sulfat pada padatan alumina sehingga meningkatkan kekuatan sisi asam Lewis dan menghasilkan sisi asam Brwonsted pada alumina. Kestabilan dan keasaman permukaan dari katalis asam ini sangat dipengaruhi oleh proses sulfatasi. Sisi asam Lewis pada permukaan katalis alumina sulfat ini lebih kuat dibandingkan sisi asam Lewis pada permukaan gamma alumina murni. Sisi asam Bronsted dihasilkan dari interaksi sisi asam Lewis dengan adanya molekul air. Setelah penambahan H_2SO_4 , endapan didekantasi, dicuci dengan aquademin dan dikeringkan pada suhu $140\text{ }^\circ\text{C}$ selama 16 jam. Pengeringan ini bertujuan agar padatan boehmit yang berikatan dengan asam sulfat terbentuk. Setelah itu, padatan dikalsinasi pada suhu $650\text{ }^\circ\text{C}$ selama 4 jam. Pemilihan suhu $650\text{ }^\circ\text{C}$ adalah agar didapatkan padatan gamma alumina. Proses kalsinasi adalah proses pemberian panas (thermal treatment) terhadap suatu material padatan untuk terjadinya proses dekomposisi termal, transisi fasa maupun penghilangan fraksi-fraksi volatil. Kalsinasi dilakukan di bawah titik leleh produk yang diinginkan. Proses kalsinasi bertujuan untuk memperoleh oksida logam dengan cara menghilangkan molekul air yang terdapat pada struktur padatan untuk menghilangkan produk-produk gas (CO_2 , H_2O) dan kation maupun anion yang telah ditambahkan dan meningkatkan kekuatan pelet katalis, sehingga katalis lebih kristalin. Suhu kalsinasi boehmit mempengaruhi jenis produk alumina yang dihasilkan. Suhu kalsinasi untuk $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ adalah sekitar $550\text{ }^\circ\text{C}$ dan peningkatan suhu lebih lanjut akan menghasilkan delta (δ) ($+850\text{ }^\circ\text{C}$), tetha (θ) ($+1000\text{ }^\circ\text{C}$) dan alpha (α) ($+1100\text{ }^\circ\text{C}$)-alumina (Santos, 2000).



Gambar 4.3 Urutan transformasi termal dari aluminium hidroksida (Augustine, 1996)

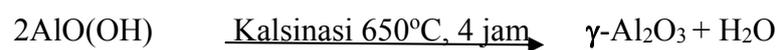
Proses yang terjadi pada kalsinasi adalah perubahan fase transisi, sehingga pada perlakuan di atas akan terjadi:

β - Aluminium trihidroksida

α - Aluminium hidroksida atau Boehmite ($\text{AlO}(\text{OH})$)

Alumina transisi ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)

Proses pembuatan katalis secara keseluruhan dapat dituliskan sebagai berikut:



Katalis asam yang didapat pada penelitian ini adalah $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$. Katalis ini memiliki sifat keasaman dan kestabilan termal yang tinggi. Katalis alumina sulfat sangat dipengaruhi oleh kehadiran air. Air akan menarik gugus

sulfat sehingga katalis ini menjadi deaktif. Tetapi masalah ini dapat dicegah dengan dua cara yaitu:

- a. menggunakan salah satu reaktan yang berlebih
- b. meningkatkan suhu reaksi agar air dapat menguap

4.2 Preparasi Katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Regenerasi)

Kalsinasi dapat diartikan sebagai proses pemberian panas (*thermal treatment*) terhadap suatu material padatan untuk terjadinya dekomposisi termal, transisi fasa atau penghilangan fraksi-fraksi yang volatil. Kalsinasi ini biasanya dilakukan dibawah titik leleh produk yang diinginkan. Dalam penelitian ini proses kalsinasi bertujuan untuk memperoleh oksida logam ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) (*sintering prekursor*) dengan menghilangkan molekul air yang terdapat dalam struktur padatan dan untuk meningkatkan kekuatan pellet katalis. Dalam penelitian kali ini diperlukan temperatur kalsinasi sekitar $550\text{ }^\circ\text{C}$, jika dilakukan peningkatan temperatur lebih lanjut maka akan dihasilkan delta ($\pm 850\text{ }^\circ\text{C}$), theta ($\pm 1000\text{ }^\circ\text{C}$) dan kemudian alpha ($\pm 1100\text{ }^\circ\text{C}$)-alumina. Variasi jenis alumina yang dapat terbentuk pada suhu kalsinasi yang berbeda tersebut berasal dari Boehmite.

Katalis sebelum dan sesudah diregenerasi dapat dilihat pada gambar dibawah ini :



Gambar 4.4 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sebelum dan sesudah regenerasi

4.3 Impregnasi $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dengan HClO_4

Pada penelitian ini akan dilakukan pembuatan katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ClO}_4^-$ dimana katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ digerus halus dan disaring dengan ukuran $100\mu\text{m}$. Tujuan penggerusan ini adalah agar proses pencampuran dapat terjadi secara

homogen. Katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ yang telah halus dicampur dengan eter dan di aduk dengan stirer, tujuannya agar sisa-sisa kotoran yang masih tertinggal pada katalis larut dalam eter. Kemudian ditambahkan asam klorat (HClO_4) sambil diaduk dengan stirer, tujuannya agar seluruh bubuk $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ terimpregnasi secara merata. Tujuan pencampuran HClO_4 dengan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ adalah untuk meningkatkan sisi asam pada alumina yang dihasilkan yakni proses pemasukan gugus perklorat pada padatan alumina sehingga meningkatkan kekuatan sisi asam Lewis dan menghasilkan sisi asam Bronsted pada alumina.

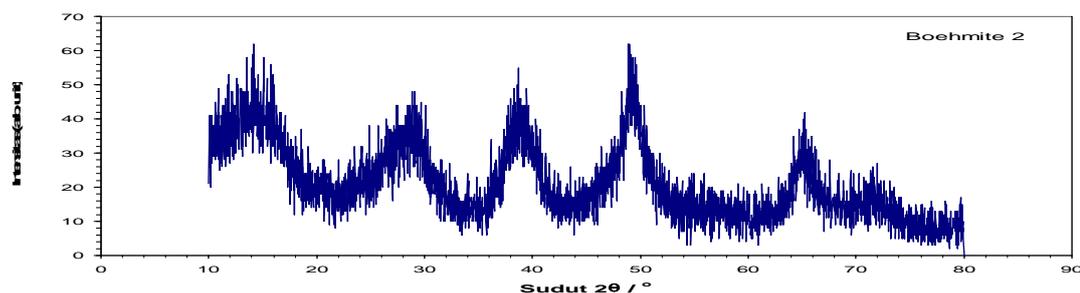
Katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ClO}_4^-$ didiamkan pada suhu kamar agar eter menguap. Kemudian dipanaskan pada oven pada suhu 120°C 16 jam agar air dan kotoran yang masih tersisa menguap.

4.4 Karakterisasi Katalis

4.4.1 Difraksi Sinar-X (XRD)

Katalis heterogen asam yang telah disintesis, dikarakterisasi dengan menggunakan difraktometer sinar-X untuk melihat tingkat keberhasilan dalam mensintesis katalis basa tersebut. Prinsip kerja dari alat XRD ini adalah seberkas sinar-X yang dilewatkan ke permukaan sample (berupa serbuk halus). Selanjutnya sinar tersebut akan dihamburkan sebagian dan sebagian lagi akan diteruskan ke lapisan berikutnya. Sinar yang dihamburkan akan berinterferensi secara konstruktif (menguatkan) dan destruktif (melemahkan). Hamburan sinar yang berinterferensi konstruktif inilah yang akan digunakan dalam analisis. Pada pengukuran ini digunakan instrumen XRD Philips PW 2213/20, dengan kisaran sudut difraksi (2θ) dari $10 - 80^\circ$. Data yang diperoleh berasal dari difraktogram sinar-X yang berisi informasi tentang nilai sudut difraksi (2θ) dan intensitas relatif (%). Selanjutnya data yang diperoleh, dibandingkan dengan data standar dari literatur. Dalam penelitian ini akan dilakukan pengujian dengan menggunakan XRD untuk katalis. Adapun hasilnya adalah sebagai berikut:

4.4.1.1 Boehmit



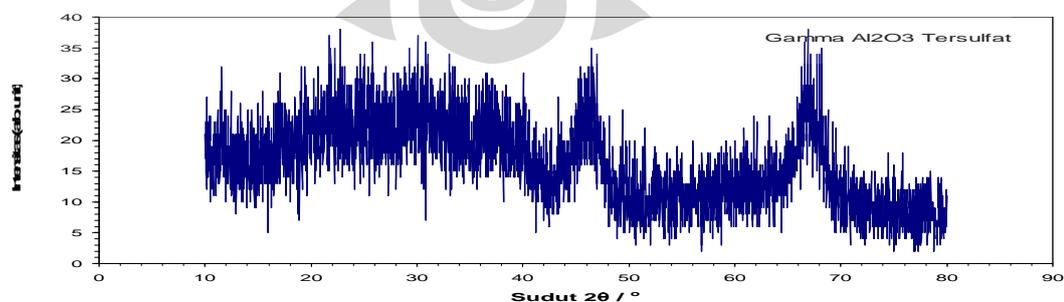
Gambar 4.5 Difraktogram XRD boehmit (Siska, 2010)

Data dari analisis XRD adalah sebagai berikut:

Tabel 4.1 Data difraksi sintesis boehmit dan standar boehmit

Hasil Sintesis Boehmit		Standar Boehmit	
2θ (deg)	Intensitas relatif (%)	2θ (deg)	Intensitas relatif (%)
15.1766	59.97	14,492	100
29.4658	56.15	28,213	83
38.4731	74.46	38,361	83
49.3109	100	48,940	69
64.9808	59.57	64,140	32

4.4.1.2 Katalis asam $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^-$



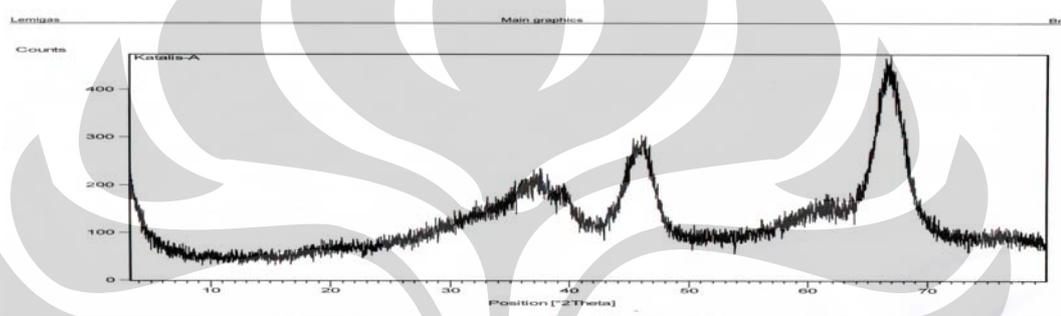
Gambar 4.6 Difraktogram XRD $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^-$ (Siska, 2010)

Data dari analisis XRD adalah sebagai berikut:

Tabel 4.2 Data difraksi sintesis γ -Al₂O₃ dan standar γ -Al₂O₃

Hasil Sintesis γ -Al ₂ O ₃ /SO ₄ ⁻		Standar γ -Al ₂ O ₃ /SO ₄ ⁻	
2 θ (deg)	Intensitas relatif (%)	2 θ (deg)	Intensitas relatif (%)
45.9397	73.81	45,862	100
67.0627	100	67,032	100

4.4.1.3 Katalis γ -Al₂O₃ (Regenerasi)



Gambar 4.7 Difraktogram XRD γ -Al₂O₃ regenerasi (Sujendra Leo,2009)

Data dari analisis XRD Katalis γ -Al₂O₃ Regenerasi adalah sebagai berikut:

Tabel 4.3. Data difraksi γ - Al₂O₃ regenerasi dan Standar γ -Al₂O₃

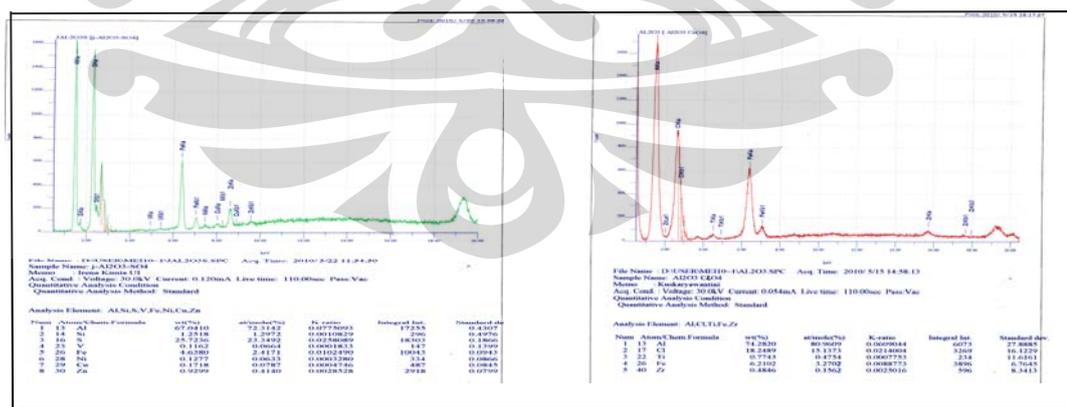
γ -Al ₂ O ₃ Hasil Regenerasi		Standard γ -Al ₂ O ₃	
2 θ (deg)	Intensitas relatif (%)	2 θ (deg)	Intensitas relatif (%)
66,7622	100	67,312	100
46,1643	59,10	46,197	78
39,4348	23,81	37,931	62
37,2580	34,17	36,945	37

Universitas Indonesia

Dari data 2θ dan intensitas relatif yang diperoleh diatas dari boehmit, katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ dan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ yang diregenerasi, jika dibandingkan dengan standar boehmit dan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ terdapat kemiripan di beberapa 2θ (deg), maka dapat dikatakan bahwa $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ yang disintesis dan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ yang diregenerasi berhasil dilakukan. Sehingga katalis regenerasi yang diperoleh dari industri $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dapat digunakan kembali, Pada katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ peak yang terbentuk hanya 2, hal ini dapat dipengaruhi beberapa hal antara lain keadaan dari bahan dasar pembuat katalis, proses pengagingan dan suhu kalsinasi.

4.4.2 Perpendaran Sinar-X (XRF)

Analisis perpendaran sinar-X digunakan untuk menentukan seberapa banyak kandungan unsur yang telah berhasil dimasukkan ke dalam pori-pori alumina sebagai pendukung katalis. Pengukuran XRF dilakukan di Salemba, UI. Pengukuran dengan XRF didasarkan pada energi emisi yang di hasilkan dari pengisian kekosongan elektron yang berasal dari elektron luar. Oleh karena besarnya energi emisi ini khas untuk atom tertentu, maka dapat digunakan untuk analisis unsur kimia. Pada penelitian ini akan dilakukan pengujian XRF untuk katalis asam $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ dan katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ClO}_4^-$. Adapun hasilnya adalah sebagai berikut :



Gambar 4.8 Spektra XRF katalis asam $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ dan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ClO}_4^-$

Tabel 4.4 Data XRF katalis asam $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ dan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ClO}_4^-$

No	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$		$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ClO}_4^-$	
	Unsur	% Berat	Unsur	% Berat
1	Al	67,04	Al	74,28
2	Si	1,25	Cl	18,24
3	S	25,72	Ti	0,77
4	V	0,11	Fe	6,21
5	Fe	4,63	Zr	0,48
6	Ni	0,12		
7	Cu	0,17		
8	Zn	0,92		

Berdasarkan data XRF yang diperoleh dari katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ dapat diketahui bahwa terdapat unsur Al dan S dalam pada katalis tersebut. Hal ini menunjukkan proses impregnasi boehmit dalam larutan H_2SO_4 berhasil dan telah terbentuk Al_2O_3 dari gel $\text{Al}(\text{OH})_3$. Begitu juga dengan impregnasi HClO_4 dengan katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ yang diregenerasi terdapat unsur Al dan Cl. Bila dilihat dari data spektrum yang ada, dapat diketahui bahwa terdapat beberapa logam lain seperti logam Si, Fe, Cu, Ti, Zr dan Zn, tetapi persen beratnya kecil sehingga tidak mempengaruhi aktivitas katalis. Ini mungkin disebabkan karena pencucian yang kurang sempurna pada waktu pembuatan aluminium hidroksida atau pada proses regenerasi, sehingga sisa-sisa kation masih terdapat dalam endapan dan pengotor yang berasal dari bahan dasar pembuat katalis maupun katalis bekas.

4.4.3 BET

Analisis BET dilakukan untuk mengetahui luas permukaan dan ukuran pori katalis baik diameter pori dan volume pori katalis. Alat yang digunakan untuk pengukuran ini adalah Quantachrome NovaWin2 dan pengukuran ini dilakukan di Lemigas. Katalis yang dilakukan pengukuran dengan alat ini adalah

katalis asam $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ dan katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ClO}_4^-$. Hasilnya dapat dilihat pada tabel di bawah ini :

Tabel 4.5 Data BET katalis asam $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$

No	Keterangan	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$
1	Luas permukaan (m^2/g)	223,81
2	Volume Pori (cc/g)	$2,196 \times 10^{-1}$
3	Diameter Pori (\AA)	30,9

Tabel 4.6 Data BET $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ regenerasi dan katalis asam $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ClO}_4^-$

No	Keterangan	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ regenerasi*	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ClO}_4^-$
1	Luas permukaan (m^2/g)	179,99	264,10
2	Volume Pori (cc/g)	$4,121 \times 10^{-1}$	$3,728 \times 10^{-1}$
3	Diameter Pori (\AA)	91,5978	50,6

Keterangan :* (Sujendra Leo,2009)

Data analisis BET, dapat diketahui bahwa katalis padatan asam memiliki luas permukaan yang besar. Luas permukaan katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ termasuk dalam kategori luas permukaan yang tinggi (high surface area) yaitu dalam kisaran 200 - 500 m^2/g , Katalis ini mempunyai luas permukaan yang cukup baik, ini menandakan bahwa sulfat tersebar secara merata pada permukaan gamma alumina. Sedangkan diameter katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ termasuk ukuran pori meso, karena masuk dalam kisaran 2-50 nm.

Pada katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ClO}_4^-$ luas permukaannya termasuk dalam kategori luas permukaan yang tinggi (high surface area). Dari hasil BET luas permukaan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ semakin besar dan porinya semakin kecil setelah diimpregnasi. Hal ini karena $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bekas masih berbentuk pelet, sedangkan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ClO}_4^-$ dalam bentuk bubuk dan asam klorat telah terperangkap pada pori-pori dari $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sehingga ukuran pori mengecil..

4.5 Reaksi Esterifikasi Asam p-Hidroksi Benzoat dengan Etilen Glikol dan dengan Gliserol Menggunakan Katalis Asam $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ dan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ClO}_4^-$

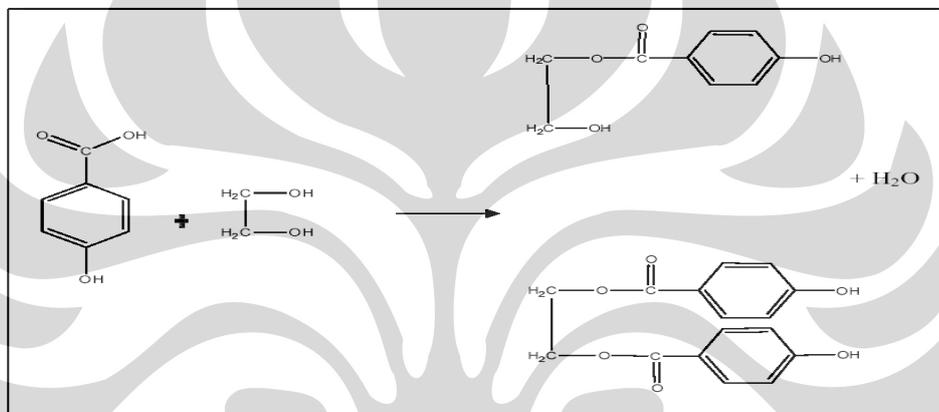
Pada penelitian ini dilakukan reaksi esterifikasi asam p-hidroksi benzoat sebagai senyawa yang mengandung gugus asam karboksilat dengan etilen glikol sebagai senyawa yang memiliki dua gugus alkohol (*di-ol*), dan Gliserol yang memiliki tiga gugus alkohol (*tri-ol*). Katalis asam diperlukan pada reaksi esterifikasi karena gugus pergi (*leaving group*) yang dimiliki oleh asam karboksilat bersifat kurang reaktif sehingga dengan penambahan katalis diharapkan reaksi akan berlangsung lebih cepat. Proses esterifikasi dilakukan dengan menggunakan dua buah katalis dan dua buah reaktan, yaitu katalis asam $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ dan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ClO}_4^-$ serta pelarut yang digunakan yaitu DMSO. Penggunaan dua buah katalis ditujukan untuk membandingkan aktivitas dari kedua katalis tersebut dan penggunaan dua buah reaktan bertujuan untuk membandingkan reaktan yang lebih mudah membentuk ester. Perbandingan mol yang digunakan antara asam p-hidroksi benzoat dan etilen glikol adalah 1:4 dan asam p-hidroksi benzoat dengan gliserol juga 1: 4. Perbandingan mol ini dilakukan berdasarkan pada penelitian Norma dan Lila (2009) sebelumnya, dimana perbandingan mol yang telah dilakukan adalah 1:2, 1:3 dan 1:4. Dan reaksi esterifikasi yang menghasilkan konversi ester paling baik adalah perbandingan mol 1:4.

Etilen glikol dan gliserol digunakan berlebih agar reaksi esterifikasi berlangsung optimal karena menurut asas Le chatelier untuk menggeser kesetimbangan ke arah sisi ester, cara yang dilakukan adalah dengan menggunakan reaktan berlebih atau membuang salah satu produk. Oleh karena itu pada penelitian ini digunakan etilen glikol dan Gliserol yang berlebih dengan harapan reaksi akan bergeser ke arah pembentukan ester.

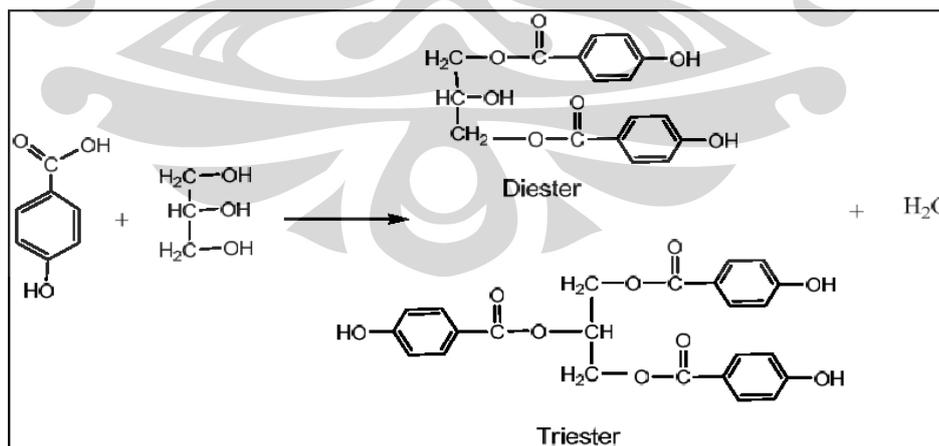
Selanjutnya labu bulat leher dua dipasangkan pada alat refluks yang dilengkapi dengan *hotplate stirrer* dan dipanaskan pada temperatur 100°C selama 24 jam, dengan variasi waktu 12 jam, 16 jam, 20 jam serta 24 jam. Pemanasan bertujuan untuk membantu mempercepat reaksi. Pada dasarnya metode ini

dilakukan agar reaksi berjalan sempurna, karena uap yang terjadi akibat pemanasan akan terkondensasi pada alat kondensor dan kembali ke labu bulat. Dengan demikian tidak ada uap yang keluar dari sistem sehingga produk yang terbentuk akan lebih sempurna.

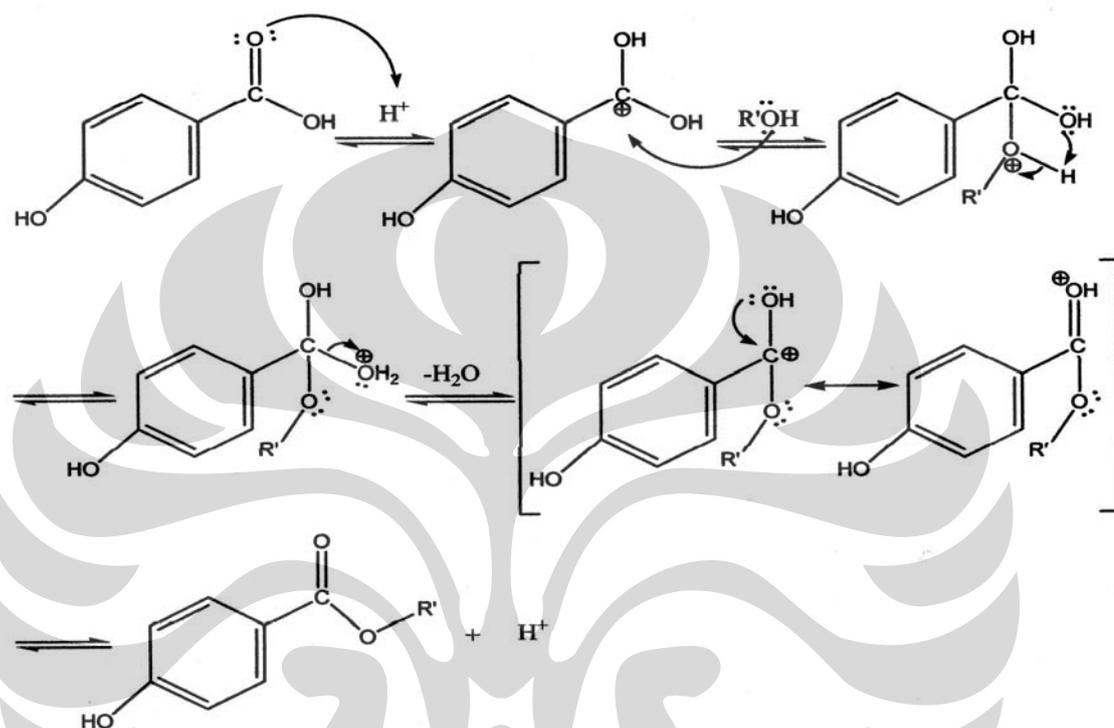
Laju esterifikasi suatu asam karboksilat bergantung pada halangan sterik dalam alkohol dan asam karboksilat. Hal ini terjadi karena produk diester melibatkan -OH alkohol primer yang lebih reaktif daripada -OH alkohol sekunder sehingga lebih mudah untuk membentuk produknya (Muzdalifa, 2009). Produk ester yang mungkin terbentuk untuk etilen glikol dapat dilihat pada reaksi di bawah ini:



Sedangkan untuk reaksi esterifikasi dengan menggunakan gliserol produk yang mungkin terbentuk dapat dilihat pada reaksi di bawah ini :



Sementara reaksi esterifikasi asam p-hidroksi benzoat dengan alkohol menggunakan katalis asam mekanisme reaksinya dapat dilihat pada gambar dibawah ini :



Gambar 4.9 Mekanisme reaksi esterifikasi asam p-hidroksi benzoat dengan alkohol menggunakan katalis asam

4.6 Pemurnian Produk Esterifikasi

Pemurnian produk esterifikasi yang terbentuk dilakukan dengan cara ekstraksi menggunakan kloroform. Setelah reaksi selesai, didinginkan kemudian dilakukan penyaringan untuk memisahkan katalis. Campuran ditambahkan dengan kloroform dengan tujuan agar ester yang terbentuk dan sisa asam p-hidroksi benzoat terdistribusi dalam fasa organik kloroform. Penetralan dilakukan untuk menghilangkan sisa asam p-hidroksi benzoat dan katalis asam yaitu dengan penambahan larutan NaHCO₃ 10%. Proses penetralan diidentifikasi dengan kertas pH Indikator hingga nilai pH menunjukkan angka sekitar 7. Pada campuran yang

memiliki pH 7 ini selanjutnya dilakukan proses pemisahan dengan cara ekstraksi untuk memisahkan fasa organik dengan fasa air. Pelarut organik yang digunakan adalah kloroform. Setelah terpisah, fasa organik ditampung dalam beaker glass yang telah berisi anhidrat Na_2SO_4 . Penggunaan padatan anhidrat Na_2SO_4 ini adalah untuk menarik sisa air yang mungkin masih ada dalam fasa organik. Selanjutnya fasa organik disaring dari anhidrat Na_2SO_4 . Ester yang diperoleh berbentuk cairan yang berwarna coklat dapat dilihat pada gambar dibawah ini :

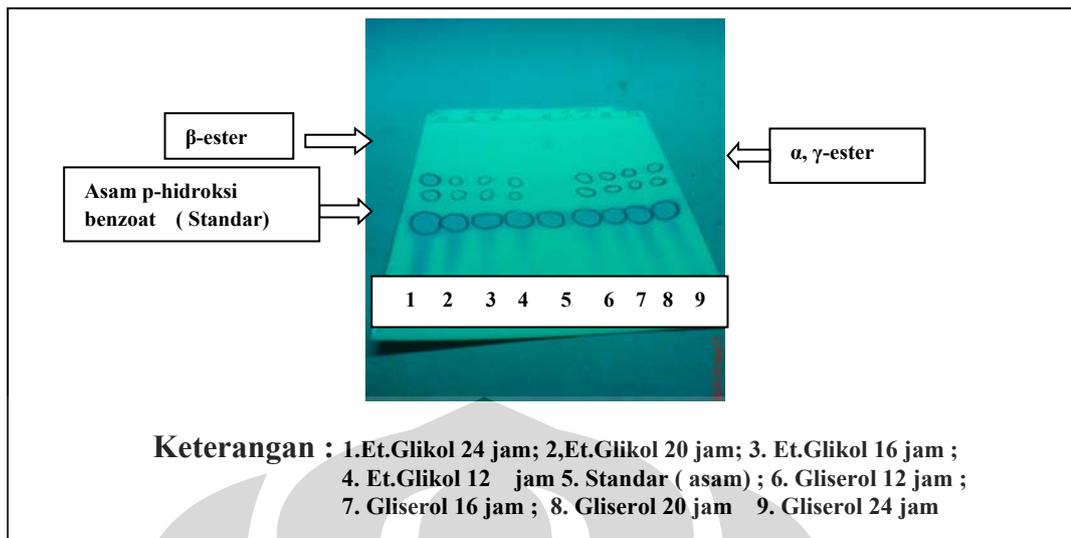


Gambar 4.10 Ester hasil pemurnian

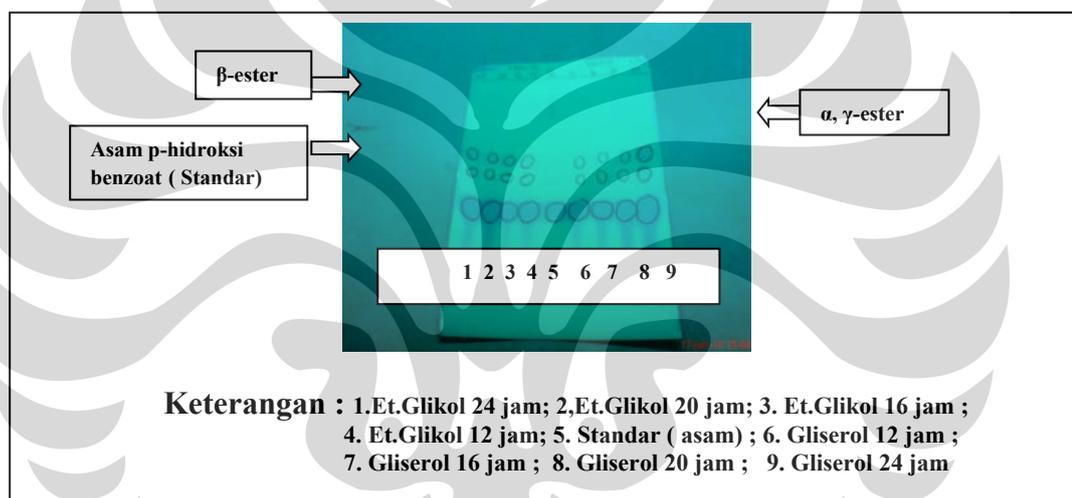
4.7 Analisis Hasil Reaksi Esterifikasi

4.7.1 Kromatografi Lapis Tipis

Analisis KLT dilakukan dengan cara menotolkan sampel pada plat kromatografi lapis tipis. Fasa diam berupa silika dan fasa gerak (eluen) yaitu n-heksana : etil asetat (7:5) yang merupakan komposisi optimal fasa gerak untuk analisis ini. Dari hasil KLT terlihat bahwa reaksi yang menggunakan katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ClO}_4^-$ dan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ pada waktu 12 jam, sudah menghasilkan ester berupa α , γ -ester dan β -ester. Analisis kualitatif diperoleh dari hasil identifikasi bercak pada plat kromatogram.



Gambar 4.11 Hasil KLT Esterfikasi dengan katalis asam $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ClO}_4^-$



Gambar 4.12 Hasil KLT Esterfikasi dengan katalis asam $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$

4.7.2 High Pressure Liquid Cromatography (HPLC)

Hasil reaksi Esterfikasi yang telah dimurnikan diuji dengan HPLC untuk mengetahui produk ester yang terbentuk secara kuantitatif. Pengujian HPLC dilakukan di Laboratorium Instrumentasi Departemen Kimia, UI, dengan kolom C-18 dan perbandingan eluen (fasa gerak) yang digunakan metanol: air (1:4). Hasil HPLC untuk persen (%) konversi asam terhadap produk yang terbentuk dengan menggunakan katalis asam $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ dan $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ClO}_4^-$ terhadap

luas area dengan variasi waktu 12 jam, 16 jam, 20 jam dan 24 jam, dapat dilihat pada tabel di bawah ini :

Tabel 4.7 Data hasil % konversi asam terhadap produk menggunakan katalis asam $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ dan katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ClO}_4^-$

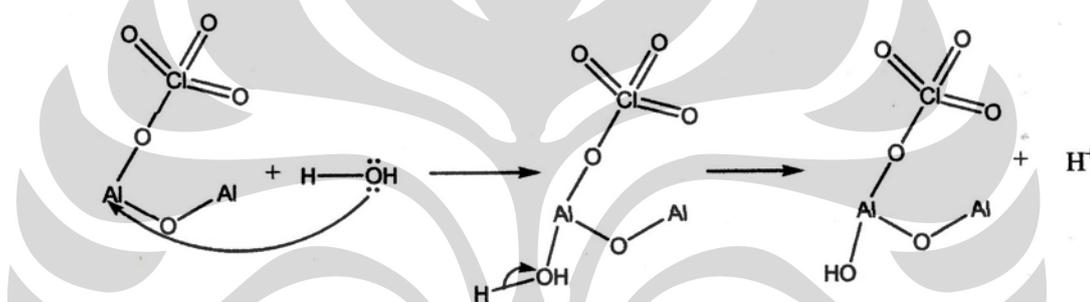
No	Keterangan/	Waktu (Jam)	% Konversi asam	
			Etilen Glikol	Gliserol
1	Katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$	12	88,07	0
		16	34,82	0,41
		20	3,82	0
		24	91,12	100
2	Katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ClO}_4^-$	12	24,14	57,75
		16	27,40	94,57
		20	99,50	100
		24	71,13	100

Dari hasil yang diperoleh dengan penggunaan katalis asam $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$, reaktan etilen glikol dengan waktu 12 jam telah menghasilkan % konversi asam terhadap produk sebesar 88,07, sedangkan reaktan gliserol belum menghasilkan produk. Pada waktu 16 jam gliserol mulai menghasilkan produk sedangkan etilen glikol mengalami penurunan produk. Hal ini disebabkan karena produk samping yakni air terikat pada sisi asam lewis Al sehingga katalis tidak berfungsi sebab makin banyak air yang terbentuk akan terjadi kompetisi reaksi hidrolisis, sehingga dengan bertambahnya waktu reaksi terjadi penurunan produk reaksi juga. Pada waktu 24 jam % konversi asam terhadap produk mengalami peningkatan. Hal ini disebabkan karena H^+ sebagai asam bronsted mulai mengkatalisis reaksi.

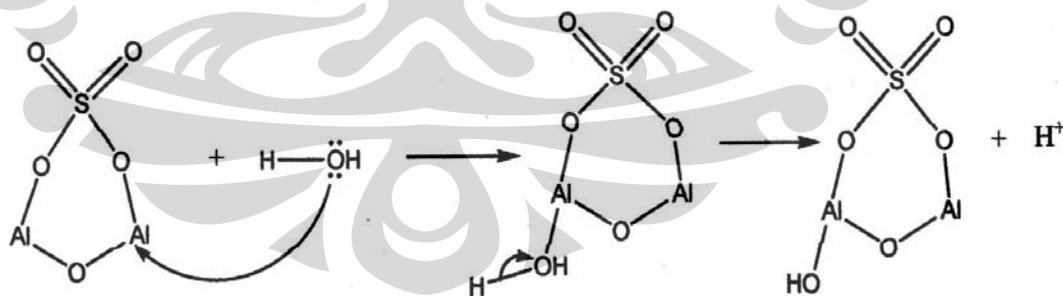
Sementara reaksi yang menggunakan katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ClO}_4^-$ dengan waktu 12 jam reaktan etilen glikol dan gliserol telah menghasilkan % konversi

asam terhadap produk sebesar 24,14 dan 57,73 . Seiring dengan bertambahnya waktu, pada waktu 20 jam % konversi asam terhadap produk mengalami peningkatan etilen glikol menjadi 99,50% dan gliserol 100 % . Akan tetapi pada waktu 24 jam etilen glikol mengalami penurunan menjadi 71,13%, hal ini disebabkan karena H^+ yang berasal dari produk samping habis sehingga tidak berfungsi lagi sebagai katalis. Sedangkan gliserol tidak mengalami perubahan.

Hal ini dapat dilihat pada gambar di bawah ini, dimana sisi aktif dari katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ dan katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ClO}_4^-$ tertutupi oleh adanya air sebagai hasil samping sehingga katalis tidak dapat berfungsi.



Gambar 4.13 Reaksi produk samping air dengan katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ClO}_4^-$



Gambar 4.14 Reaksi produk samping air dengan katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$

Disamping karena adanya kompetisi reaksi hidrolisis, cara pengambilan sampel (sampling) dan proses pemurnian juga mempengaruhi

besarnya % konversi asam terhadap produk. Pada proses sampling kemungkinan yang terjadi pengambilan sampel hanya pelarutnya saja atau produk samping atau produk ester. Hal ini karena pelarut yang digunakan adalah DMSO, dimana DMSO tidak larut dalam air yang merupakan produk samping dari reaksi esterifikasi sehingga larutannya tidak homogen. Pada proses pemurnian yang kurang optimal juga menyebabkan hasil persen konversi asam fluktuatif, karena pada proses penambahan NaHCO_3 , kemungkinan tidak semua asam menjadi garam yang larut dalam air. Sehingga masih ada sisa asam yang ikut terekstraksi oleh klorofom.

Produk ester yang dihasilkan merupakan campuran α , γ -ester dan β -ester, dimana produk α , γ -ester lebih banyak dibandingkan dengan produk β -ester. Hal ini disebabkan karena OH primer pada etilen glikol dan gliserol lebih mudah bereaksi dari pada OH sekunder.

4.7.3 *Fourier Transform Infra Red (FT-IR)*

Spektrum FT-IR hasil pengukuran digunakan untuk mengetahui gugus fungsi yang terdapat dalam sampel, karena spektrum infra merah senyawa organik bersifat khas dan mempunyai karakter spektrum yang berbeda dengan senyawa lain. Daerah spektrum infra merah terdapat pada $4000\text{-}650\text{ cm}^{-1}$.

Pada penelitian ini dilakukan tiga pengukuran FT-IR, yaitu untuk asam p-hidroksi benzoat, ester hasil reaksi dengan katalis asam $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$, dan ester hasil reaksi dengan katalis asam $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ClO}_4^-$. Hasil pengukuran FT-IR untuk asam p-hidroksi benzoat dapat dilihat pada lampiran. Spektrum yang dihasilkan berupa pita-pita serapan pada daerah panjang gelombang tertentu. Identifikasi gugus fungsi dari pita-pita serapan yang terdapat pada spektrum untuk ester dengan katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ dan katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ClO}_4^-$ dapat dilihat pada table 4.8

Tabel 4.8 Identifikasi gugus fungsi spektrum FT-IR ester dengan katalis asam $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ dan katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ClO}_4^-$

No	Identifikasi gugus fungsi	Bilangan gelombang (cm^{-1})	Bilangan gelombang $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ClO}_4^-$ (cm^{-1})	Bilangan gelombang $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ (cm^{-1})
1.	OH alkohol	3500 – 3300	3400	3366
2.	-CH ₂ - -CH-	2960 – 3030	2995,45	2995,45
3.	C=O ester	1820 – 1660	1640	1620
4.	C-O ester	1300 – 1000	1280	1300

Gugus C=O ester menyerap dalam daerah frekuensi 1820 – 1660 cm^{-1} . Dari analisis serapan yang menggunakan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ dalam hal ini gliserol dengan waktu 24 jam, ester berada terletak pada bilangan gelombang yang lebih rendah yakni 1620 cm^{-1} . Hal ini disebabkan oleh adanya efek konjugasi antara gugus karbonil ester dengan cincin benzena dari ester yang berasal dari asam p-hidroksi benzoat Selain itu uluran C-O ester yang terlihat pada bilangan gelombang 1300 cm^{-1} . Sedangkan reaksi yang menggunakan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ClO}_4^-$ dalam hal ini etilen glikol ester yang dihasilkan berada pada 1640 cm^{-1} , uluran C-O ester yang terlihat pada bilangan gelombang 1280 cm^{-1}

BAB 5

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Dari hasil penelitian ini dapat disimpulkan bahwa:

1. Reaksi katalisis dengan katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ClO}_4^-$ pada reaksi esterifikasi asam p-hidroksi benzoat dengan etilen glikol dan dengan gliserol menghasilkan persen (%) konversi asam terhadap produk ester lebih besar dengan daripada katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$
2. Pengujian produk reaksi terhadap waktu reaksi menghasilkan persen konversi asam yang fluktuatif. Hal ini disebabkan oleh adanya kompetisi reaksi hidrolisis juga cara sampling serta proses pemurnian.
3. Waktu reaksi optimum pembentukan % konversi asam terhadap produk ester dengan katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ClO}_4^-$ adalah pada waktu 20 jam, untuk etilen glikol konversi asam terhadap ester yang terbentuk adalah 99,05 % sedangkan gliserol sebesar adalah 100 %.

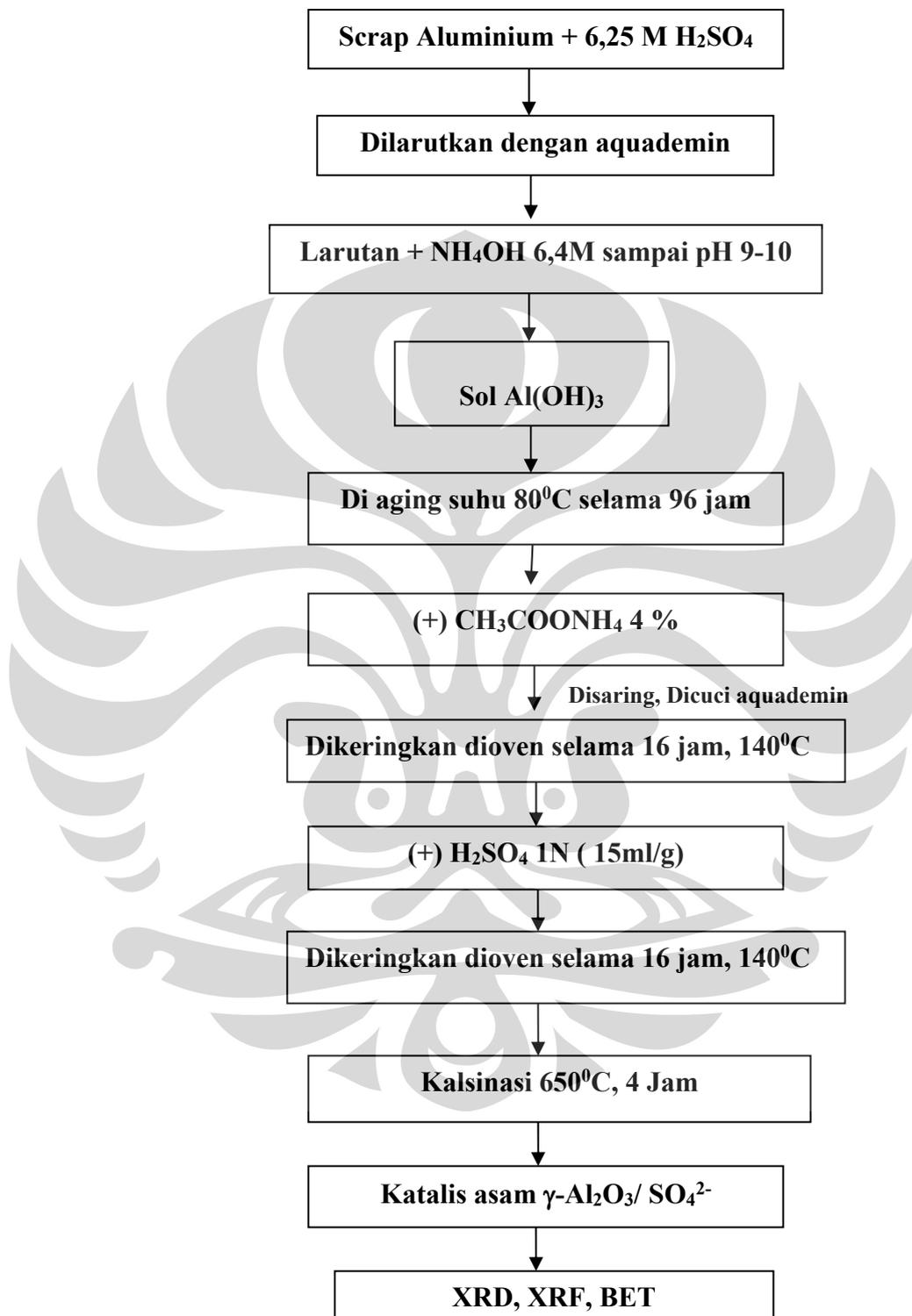
5.2 Saran

1. Dilakukan reaksi esterifikasi dengan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sebagai standar terlebih dahulu agar dapat diketahui keasaman $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sebelum diimpreg.
2. Sebaiknya dalam melakukan sampling dilakukan dengan cara batch tidak kontinyu. Agar hasil yang diperoleh lebih akurat.

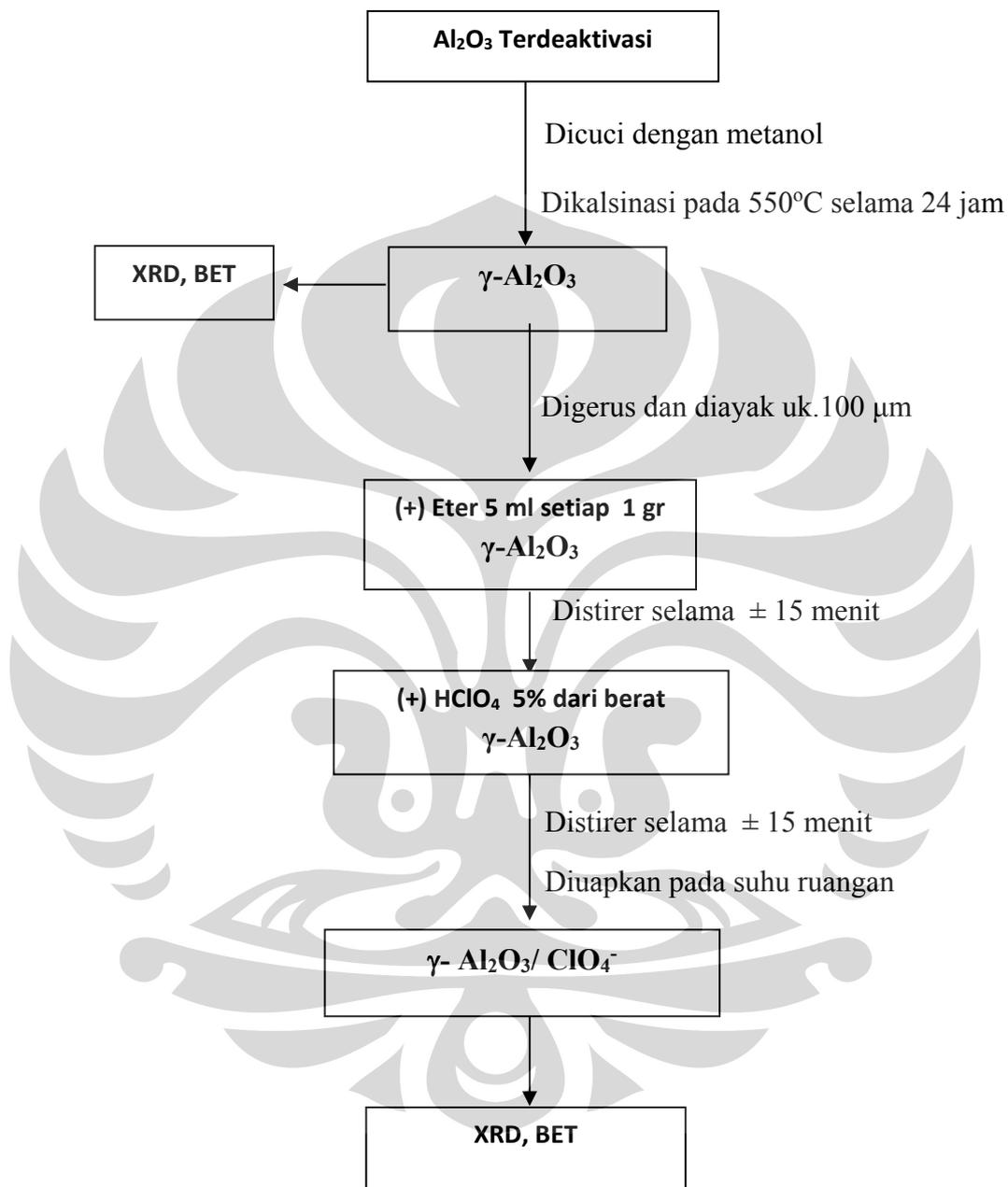
DAFTAR REFERENSI

- Augustine, R. L. 1996. *Heterogeneous Catalysis for the Synthetic Chemistry*. New York: Marcel Dekker Inc.
- Cernalia, Dharnita. 2008. *Analisis Aspartam Dalam Minuman Ringan Secara KLT Densitometer*. Karya Utama Sarjana Farmasi Ekstensi. Departemen Farmasi FMIPA UI.
- Cotton, F. Albert., Wilkinson, Geoffrey. 1989. *Kimia Anorganik Dasar*. Jakarta: Penerbit Universitas Indonesia (UI-Press)
- Chakraborti, Asit K. Bavneet Singh, et al. Protic Acid Immobilized on Solid Support as an Extremely Efficient Recyclable Catalyst System for a Direct and Atom economical Esterification of carboxylic Acids with Alcohols, Punjab, India 2009
- Di Serio, Martino. Riccardo Tesser. Lu Pengmei dan elio Santacesaria. 2008. *Heterogenous for Biodiesel production*. Italy : Universitas di Italia
- Fleming, I & Williams, D.H. 1980. *Spectroscopic methods in organic chemistry*: London: McGraw-Hill
- Fessenden and Fessenden. 1986. *Kimia Organik*. Jilid 2. Jakarta: Penerbit Erlangga.
- Fauziah, Norma. 2009. *Studi Reaksi Esterifikasi Asam p-Hidroksi Benzoat dengan Etilen Glikol menggunakan Katalis Asam Homogen dan Heterogen*. Depok : Universitas Indonesia
- Hura, Calvin. 2007. *Sintesis Biodiesel (Metil Ester) Melalui Reaksi Transesterifikasi Trigliserida Minyak Jarak Menggunakan Katalis Heterogen Gamma Al₂O₃ dengan Impregnasi KOH dan K₂CO₃*. Depok: Universitas Indonesia.
- Jackson, S. David. Hargreaves, Justin S. J. 2008. *Metal Oxide Catalysis*. Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, Weinheim. Glasgow, UK.
- Kiss, Anton A, Alexandre C. Dimian & Gadi Rothenberg. 2007. *Biodiesel by Catalytic Reactive Distillation Powered by Metal Oxides*. J. Energy & Fuels. American Chemical Society

- Kiss, Anton A, Alexandre C. Dimian & Gadi Rothenberg. 2007. *Solid Acid catalysts for Biodeisel Production Towards Sustainable Energy*. Netherland : University of Amsterdam
- Muzdalifa, Lila. 2009, *Reaksi Esterfikasi Asam p-Hidroksi benzoat dengan Gliserol menggunakan katalis Asam*, Depok : Universitas Indonesia
- Mekhemer, Gamal A.H., Hussein A. Khalaf, et al. *Sulfated Alumina Catalysts : Consequences of Sulfate Content and Source*. Springer-Verlag 2005.
- Padmawinata, Kosasih. 1991. *Pengantar Kromatografi*. Bandung: ITB.
- Rachmawati, Any, 2009. *Sintesis katalis padatan Asam Al_2O_3/SO_4^{2-} dan digunakan pada Sintesis Senyawa Metil Ester Asam Lemak Dari Limbah Produksi margarin Minyak*. Depok : Universitas Indonesia
- Rilian, Muhamad. 2007. *Transpormasi Minyak Jarak Menjadi Senyawa Metil ester menggunakan katalis Padatan Asam dan Basa Dengan Reaktor Fixed Bed Distilasi Reaktif*. Depok : Universitas Indonesia
- Santos, P.Souza, H. Sauza Santos, S.P Toledo 2000. *Standard Transition Aluminas Electron Microscopy Studies*. Brazil : Universidade de Sao Paulo
- Siska, Putri Elfia 2010. Esterfikasi Asam p-Hidroksi Benzoat dengan glukosa menggunakan Katalis Heterogen Alumina, Depok, Universitas Indonesia
- Sujendra, Leoputra. 2007. *Regenerasi Katalis Alumina Terdeaktivasi Oleh reaksi Dehidrasi metanol Menjadi Dimetil Eter*. Depok : Universitas Indonesia
- Sunardi. 2006. *Diktat Kuliah Cara-Cara Pemisahan*. Depok: Departemen Kimia FMIPA UI
- Wibowo, Widayanti. 2004. *Hand Out Kuliah Kapita Selekt Kimia Fisik IV: Katalis Heterogen dan Reaksi Katalisis*. Depok : Departemen Kimia FMIPA UI.

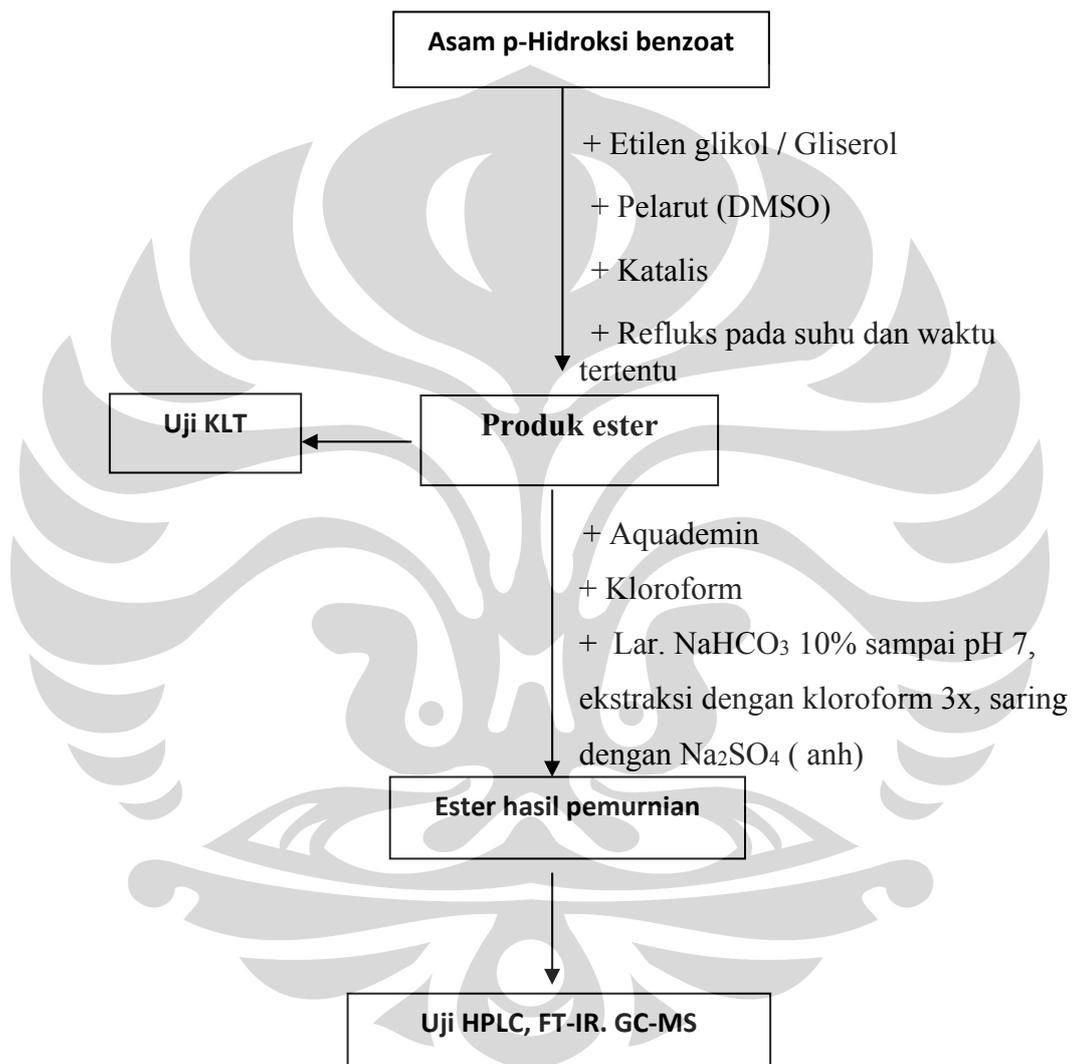
Lampiran 1**Bagan Pembuatan Katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$** 

Lampiran 2
Bagan Regenerasi Katalis γ - Al_2O_3 dan Impregnasi γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HClO}_4$

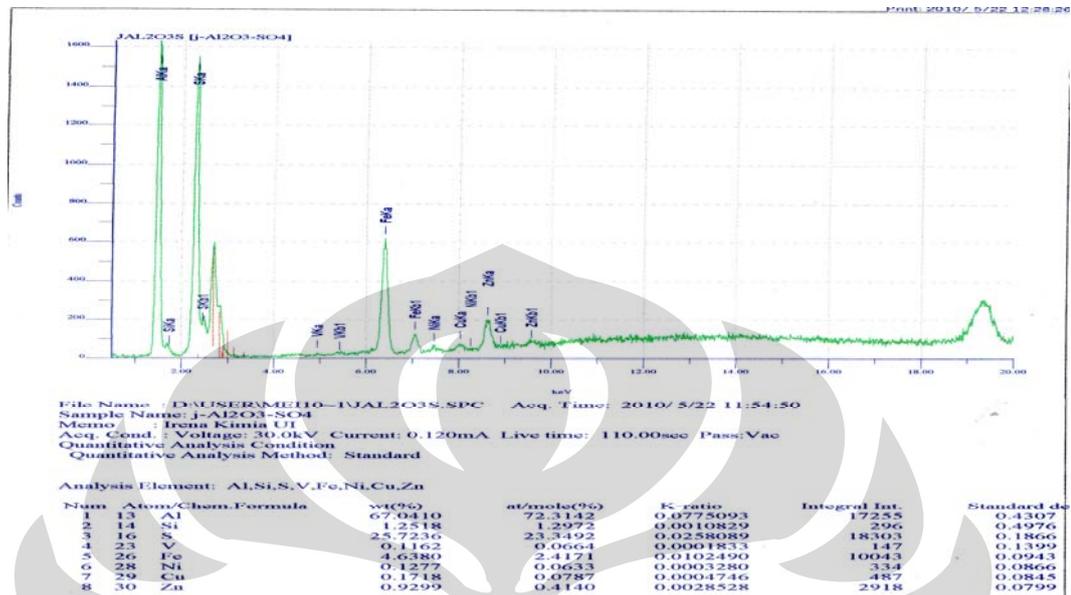


Lampiran 3

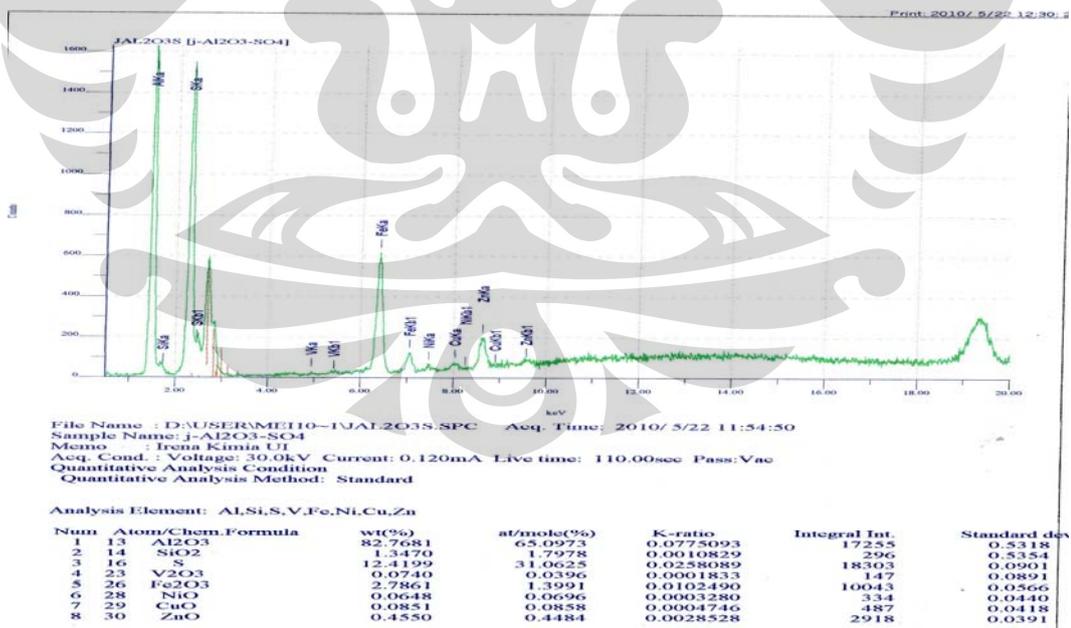
Reaksi esterfikasi Asam p-Hidroksi Benzoat dengan Etilen Glikol dan dengan Gliserol Menggunakan katalis asam $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ dan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ClO}_4^-$



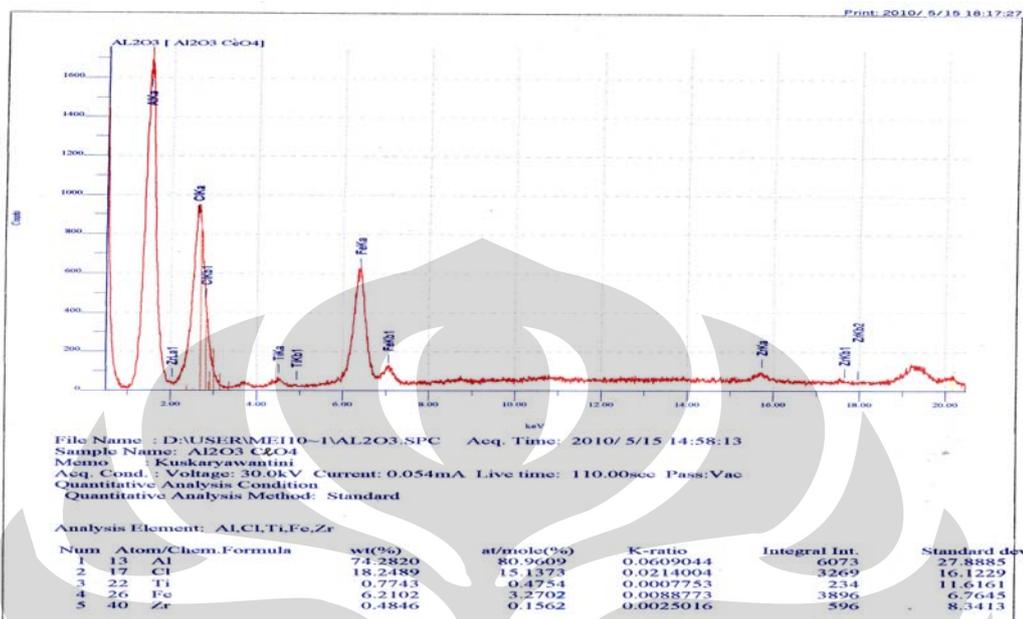
Lampiran 4

XRF Katalis asam $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ (Unsur)

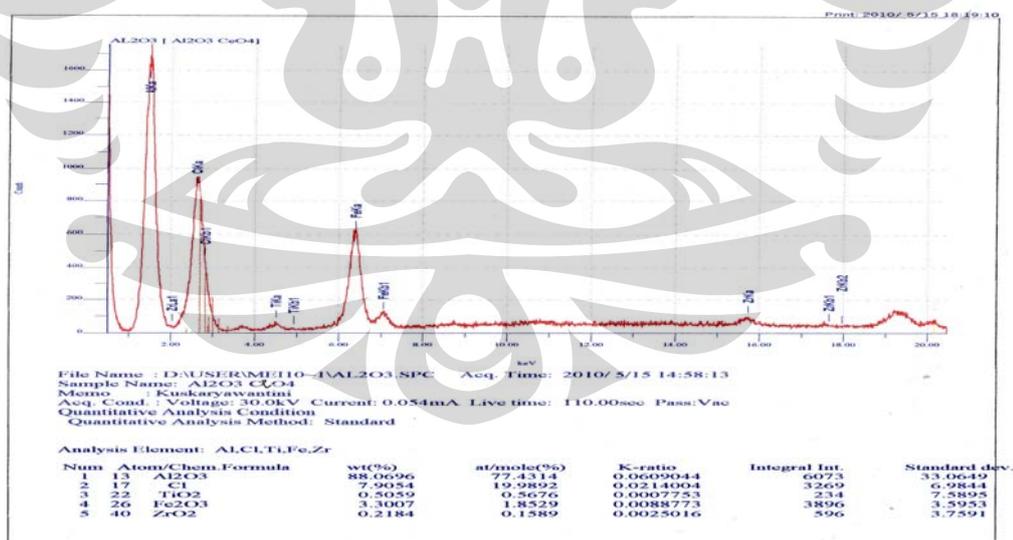
Lampiran 5

XRF Katalis asam $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ (Senyawa)

Lampiran 6

XRF katalis asam $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ClO}_4^-$ (Unsur)

Lampiran 7

XRF katalis asam $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ClO}_4^-$ (Senyawa)

Lampiran 8

Hasil analisis BET Katalis asam $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$

Quantachrome NovaWinZ - Data Acquisition and
for NOVA instruments
©1994-2003, Quantachrome Instruments
version 2.1

Quantachrome
INSTRUMENTS

Optimizing particle performance

*** This report was generated by an unaudited system ***

Analysis
Operator: Sukardi-Lemi Date: 2010/05/26
Sample ID: Alumin t. sulfa Filename: C:\QCdata\physisorb\E-AI SO4-ok.qps
Sample Desc: Comment: NONE
Sample weight: 0.1380 g Sample Volume: 0.0354 cc Sample Density: 3.9000 cc/g
Outgas Time: 1.0 hrs Outgas Temp: 100.0 C Analysis gas: Nitrogen
Analysis Time: 388.0 min End of run: 2010/05/26 15:05:36 Instrument: Nova Station A
Bath Temp: 77.3 K Press. Tolerance: 0.100/0.100 (ads/des) Equil time: 90/90 sec (ads/des)

Multi-Point BET**Data Reduction Parameters**

Adsorbate Thermal Transpiration: on Eff. mol. diameter (D): 3.5400 Å Eff. cell stem diam. (d): 7.0000 mm
Nitrogen Temperature 77.350 K
Molecular Wt.: 28.013 g/mol Cross Section: 16.200 Å²/mol Liquid Density: 0.808 g/cc

Multi-Point BET

Relative Pressure [P/Po]	Volume@STP1 / [W((Po/P) - 1)] [cc/g]	Relative Pressure [P/Po]	Volume@STP1 / [W((Po/P) - 1)] [cc/g]
9.83660e-02	51.9752	1.6795e+00	1.74279e-01
1.24421e-01	54.6425	2.0807e+00	59.3317
1.50538e-01	57.1531	2.4809e+00	61.5250
			2.8463e+00
			3.2266e+00

BET summary

Slope = 15.395
Intercept = 1.646e-01
Correlation coefficient, r = 0.999998
C constant = 94.5
Surface Area = 223.81 m²/g

Total Pore Volume**Data Reduction Parameters**

Adsorbate Thermal Transpiration: on Eff. mol. diameter (D): 3.5400 Å Eff. cell stem diam. (d): 7.0000 mm
Nitrogen Temperature 77.350 K
Molecular Wt.: 28.013 g/mol Cross Section: 16.200 Å²/mol Liquid Density: 0.808 g/cc

Total Pore Volume summary**Total Pore Volume**

Total pore volume = 2.196e-01 cc/g for pores smaller than 5980.8 Å (Diameter) at P/Po = 0.99679

Data Reduction Parameters

Adsorbate Thermal Transpiration: on Eff. mol. diameter (D): 3.5400 Å Eff. cell stem diam. (d): 7.0000 mm
Nitrogen Temperature 77.350 K
Molecular Wt.: 28.013 g/mol Cross Section: 16.200 Å²/mol Liquid Density: 0.808 g/cc

Average Pore Size summary

Average pore Diameter = 3.92525e+01 Å

Lampiran 9

Hasil analisis BET Katalis asam $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ClO}_4^-$

for NOVA instruments
©1994-2003, Quantachrome Instruments
version 2.1

Quantachrome
INSTRUMENTS

Optimizing particle performance

*** This report was generated by an unaudited system ***

Analysis		Report	
Operator: Sukardi-Lemigas	Date: 2010/05/31	Operator: Sukardi-Lemigas	Date: 6/2/2010
Sample ID: Al-ClO4	Filename: C:\QCdata\physisorb\VE-CL4-bk.qps	Comment: 9 mm Long Standard sample cell with filler rod.	Sample Density: 3.9000 cc/g
Sample Desc: Powder	Sample Volume: 0.0348 cc	Outgas Temp: 110.0 C	Analysis gas: Nitrogen
Sample weight: 0.1356 g	End of run: 2010/06/01 22:31:43	Instrument: Nova Station A	Press. Tolerance: 0.100/0.100 (ads/des)
Outgas Time: 4.0 hrs	Equil time: 90/90 sec (ads/des)		
Analysis Time: 653.9 min			
Bath Temp: 273.0 K			

Multi-Point BET

Data Reduction Parameters			
Adsorbate	Thermal Transpiration: on	Eff. mol. diameter (D): 3.5400 \AA	Eff. cell stem diam. (d): 7.0000 mm
	Nitrogen	Temperature 77.350 K	
	Molecular Wt.: 28.013 g/mol	Cross Section: 16.200 $\text{\AA}^2/\text{mol}$	Liquid Density: 0.808 g/cc

Multi-Point BET

Relative Pressure [P/Po]	Volume@STP1 / [W((Po/P) - 1)] [cc/g]	Relative Pressure [P/Po]	Volume@STP1 / [W((Po/P) - 1)] [cc/g]
9.77070e-02	61.9696	1.3981e+00	70.4321
1.22994e-01	64.8917	1.7292e+00	73.1065
1.48595e-01	67.7122	2.0623e+00	73.1065

BET summary

Slope = 13.065
Intercept = 1.218e-01
Correlation coefficient, r = 0.999999
C constant = 108.4
Surface Area = 264.10 m²/g

Total Pore Volume

Data Reduction Parameters

Adsorbate	Thermal Transpiration: on	Eff. mol. diameter (D): 3.5400 \AA	Eff. cell stem diam. (d): 7.0000 mm
	Nitrogen	Temperature 77.350 K	
	Molecular Wt.: 28.013 g/mol	Cross Section: 16.200 $\text{\AA}^2/\text{mol}$	Liquid Density: 0.808 g/cc

Total Pore Volume summary

Total Pore Volume

Total pore volume = 3.728e-01 cc/g for pores smaller than 11547.6 \AA (Diameter) at P/Po = 0.99834

Average Pore Size

Data Reduction Parameters

Adsorbate	Thermal Transpiration: on	Eff. mol. diameter (D): 3.5400 \AA	Eff. cell stem diam. (d): 7.0000 mm
	Nitrogen	Temperature 77.350 K	
	Molecular Wt.: 28.013 g/mol	Cross Section: 16.200 $\text{\AA}^2/\text{mol}$	Liquid Density: 0.808 g/cc

Average Pore Size summary

Average pore Diameter = 5.64629e+01 \AA

Universitas Indonesia

Lampiran 10

Hasil analisis BET Katalis γ -Al₂O₃ regenerasi

Micromeritics Instrument Corporation
 ASAP 2400 V3.07 PAGE 8
 SAMPLE DIRECTORY/NUMBER: DATA1 /86 START 19:05:33 05/12/07
 SAMPLE ID: Sample A COMPL 04:24:36 05/13/07
 SUBMITTER: KAT REPR 17:01:14 05/15/07
 OPERATOR: RY SAMPLE WT: 0.3241 g
 STATION NUMBER: 2 EQUIL INTERVAL: 5 sec FREE SPACE: 53.8774 cc

SUMMARY REPORT

AREA

BET SURFACE AREA:	179.9976	sq. m/g
SINGLE POINT SURFACE AREA AT P/Po 0.1982:	173.1925	sq. m/g
BJH CUMULATIVE ADSORPTION SURFACE AREA OF PORES BETWEEN 17.0000 AND 3000.0000 A DIAMETER:	207.5463	sq. m/g
BJH CUMULATIVE DESORPTION SURFACE AREA OF PORES BETWEEN 17.0000 AND 3000.0000 A DIAMETER:	237.2889	sq. m/g

VOLUME

SINGLE POINT TOTAL PORE VOLUME OF PORES LESS THAN 1749.6118 A DIAMETER AT P/Po 0.9888:	0.412184	cc/g
BJH CUMULATIVE ADSORPTION PORE VOLUME OF PORES BETWEEN 17.0000 AND 3000.0000 A DIAMETER:	0.423591	cc/g
BJH CUMULATIVE DESORPTION PORE VOLUME OF PORES BETWEEN 17.0000 AND 3000.0000 A DIAMETER:	0.417338	cc/g

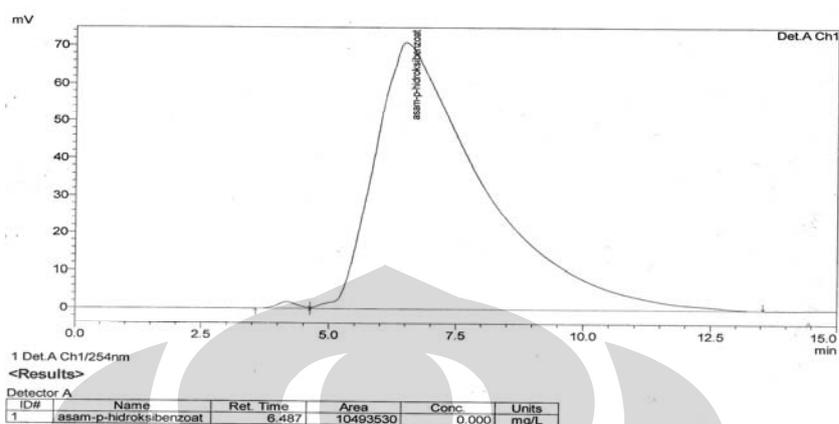
PORE SIZE

AVERAGE PORE DIAMETER (4V/A BY BET):	91.5978	A
BJH ADSORPTION AVERAGE PORE DIAMETER (4V/A):	81.6380	A
BJH DESORPTION AVERAGE PORE DIAMETER (4V/A):	70.3510	A

Universitas Indonesia

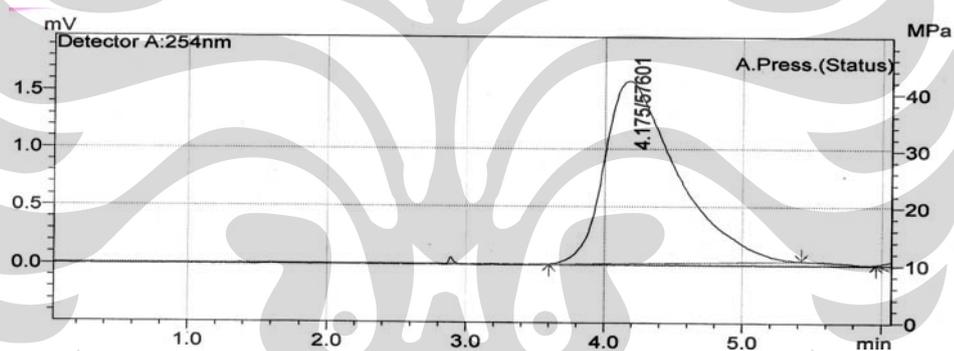
Lampiran 11

Hasil HPLC Standard Asam p-hidroksi benzoat



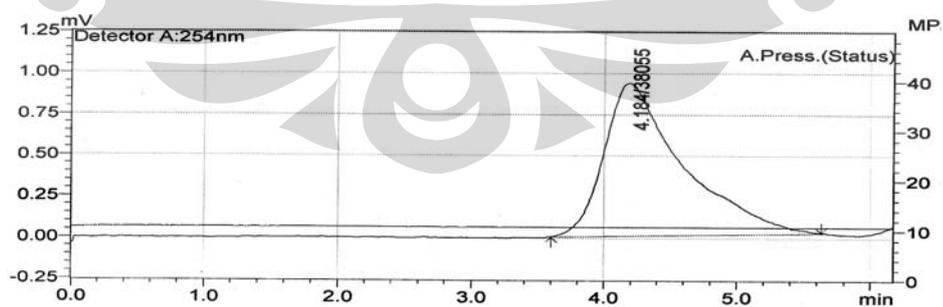
Lampiran 12

Hasil HPLC Standard Etilen glikol



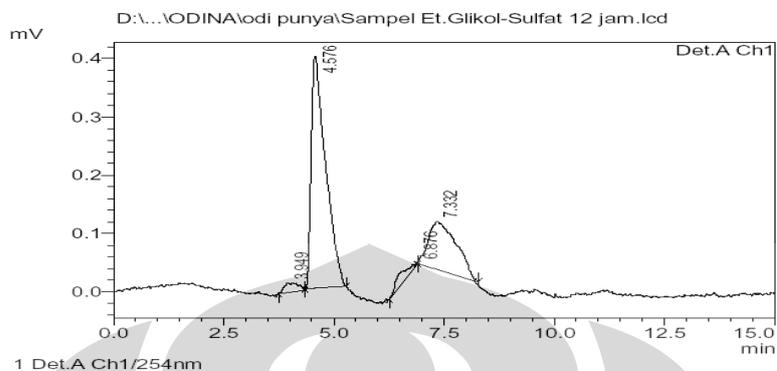
Lampiran 13

Hasil HPLC Standard Gliserol



Lampiran 14

Hasil HPLC Etilen Glikol Dengan Katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ selama 12 jam

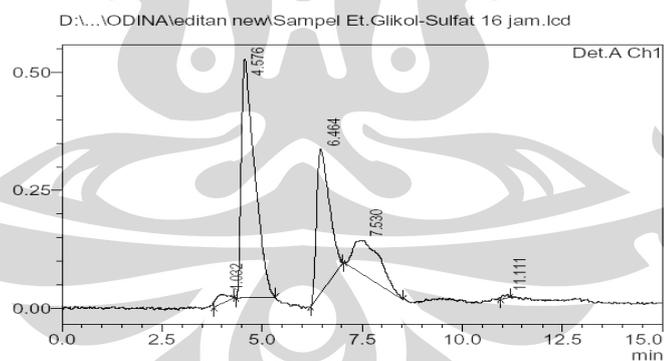


Detector A Ch1 254nm

Peak #	Ret. Time	Area	Area %
1	3.949	359	2.666
2	4.576	8940	66.377
3	6.876	497	3.690
4	7.332	3672	27.267
Total		13468	100.000

Lampiran 15

Hasil HPLC Etilen Glikol Dengan Katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ selama 16 jam



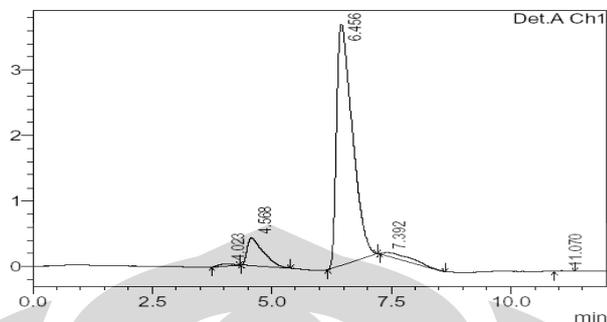
Detector A Ch1 254nm

Peak #	Ret. Time	Area	Area %
1	4.032	414	1.868
2	4.576	11587	52.219
3	6.464	6639	29.923
4	7.530	3471	15.643
5	11.111	77	0.347
Total		22188	100.000

Lampiran 16

Hasil HPLC Etilen Glikol Dengan Katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ selama 20 jam

D:\...\ODINA\editan new\Sampel Et.Glikol-Sulfat 20 jam.lcd



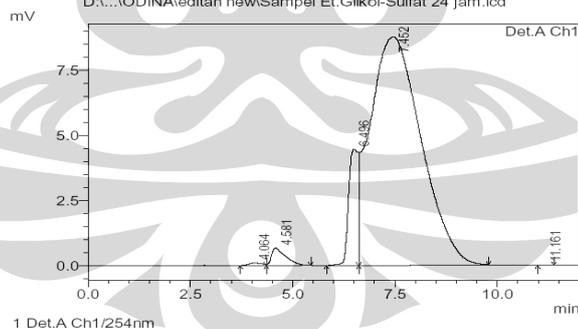
Detector A Ch1 254nm

Peak #	Ret. Time	Area	Area %
1	4.023	822	0.833
2	4.568	9878	10.019
3	6.456	84527	85.734
4	7.392	3206	3.252
5	11.070	159	0.161
Total		98592	100.000

Lampiran 17

Hasil HPLC Etilen Glikol Dengan Katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ selama 24 jam

D:\...\ODINA\editan new\Sampel Et.Glikol-Sulfat 24 jam.lcd



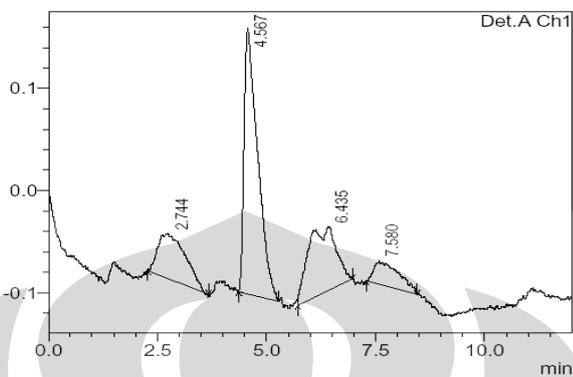
Detector A Ch1 254nm

Peak #	Ret. Time	Area	Area %
1	4.064	2185	0.258
2	4.581	16103	1.904
3	6.496	73470	8.685
4	7.452	753928	89.127
5	11.161	221	0.026
Total		845906	100.000

Lampiran 18

Hasil HPLC Etilen Glikol Dengan Katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ClO}_4^-$ selama 12 jam

D:\...ODINA\odi punya\Sampel Et.Glikol 1- Klorat 12 jam.lcd



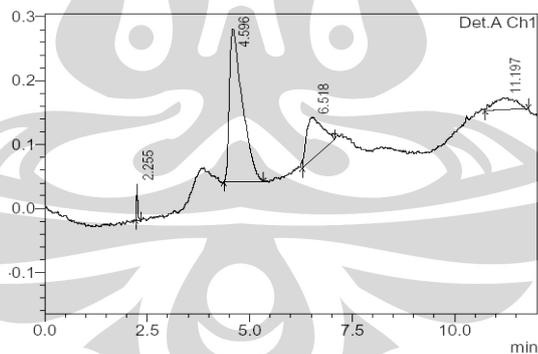
Detector A Ch1 254nm

Peak #	Ret. Time	Area	Height	Area %
1	2.744	1950	44	17.008
2	4.567	5640	260	49.186
3	6.435	2940	63	25.640
4	7.580	936	23	8.166
Total		11467	389	100.000

Lampiran 19

Hasil HPLC Etilen Glikol Dengan Katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ClO}_4^-$ selama 16 jam

D:\...ODINA\editan new\Sampel Et.Glikol- Klorat 16 jam 1.lcd



Detector A Ch1 254nm

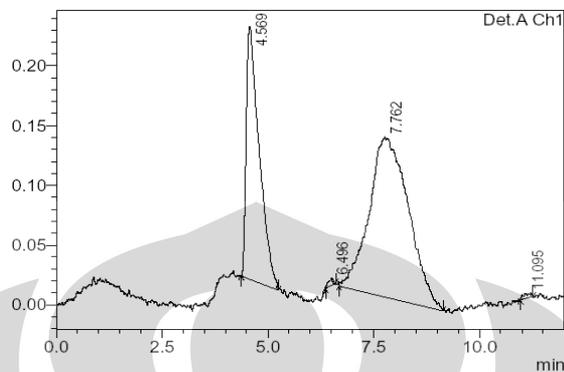
Peak #	Ret. Time	Area	Area %
1	2.255	110	1.412
2	4.596	5237	67.241
3	6.518	1772	22.756
4	11.197	669	8.591
Total		7788	100.000

Universitas Indonesia

Lampiran 20

Hasil HPLC Etilen Glikol Dengan Katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ClO}_4^-$ selama 20 jam

D:\...ODINA\editan new\Sampel Et.Glikol 1- Klorat 20 jam.lcd



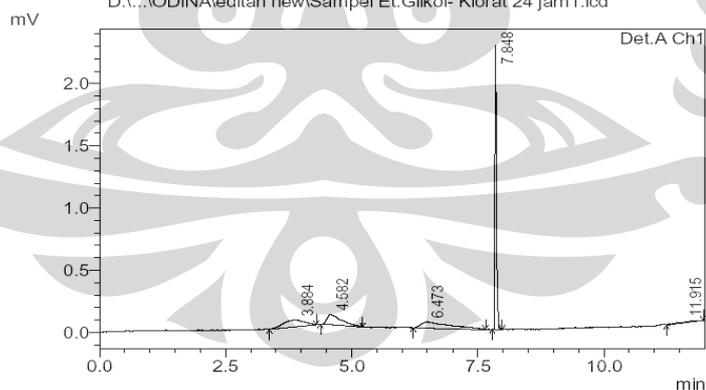
Detector A Ch1 254nm

Peak #	Ret. Time	Area	Area %
1	4.569	4514	33.956
2	6.496	44	0.330
3	7.762	8684	65.328
4	11.095	51	0.385
Total		13294	100.000

Lampiran 21

Hasil HPLC Etilen Glikol Dengan Katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ClO}_4^-$ selama 24 jam

D:\...ODINA\editan new\Sampel Et.Glikol- Klorat 24 jam1.lcd



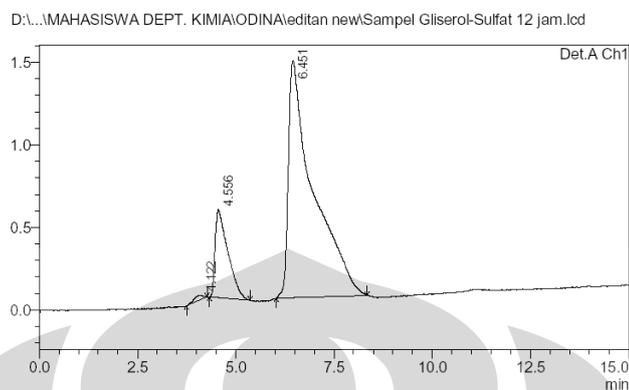
Detector A Ch1 254nm

Peak #	Ret. Time	Area	Area %
1	3.884	1738	17.040
2	4.582	1686	16.526
3	6.473	1956	19.180
4	7.848	4496	44.079
5	11.915	324	3.175
Total		10200	100.000

Universitas Indonesia

Lampiran 22

Hasil HPLC Gliserol Dengan Katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ selama 12 jam

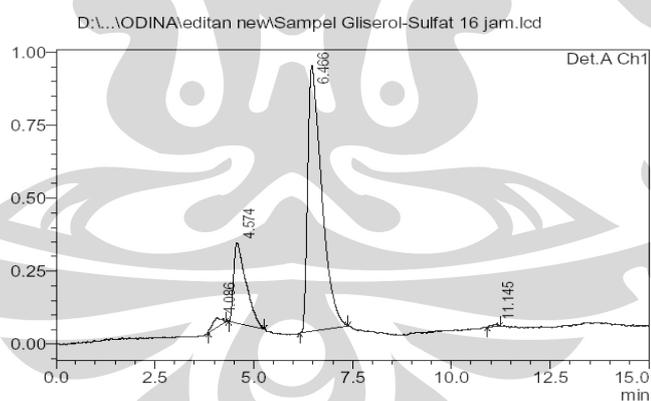


Detector A Ch1 254nm

Peak #	Ret. Time	Area	Area %
1	4.122	496	0.652
2	4.556	12108	15.911
3	6.451	63492	83.437
Total		76096	100.000

Lampiran 23

Hasil HPLC Gliserol Dengan Katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ selama 16 jam

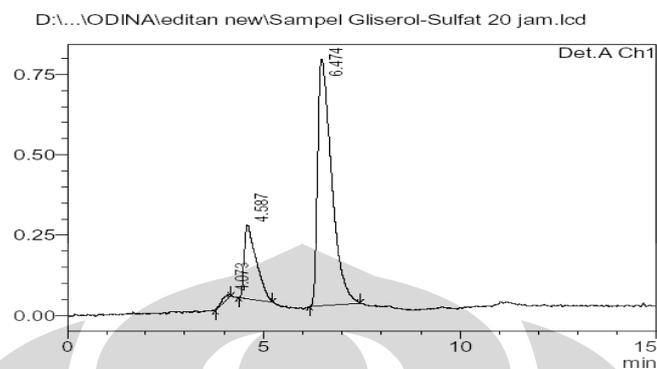


Detector A Ch1 254nm

Peak #	Ret. Time	Area	Area %
1	4.086	533	1.839
2	4.574	5915	20.404
3	6.466	22448	77.436
4	11.145	93	0.321
Total		28989	100.000

Lampiran 24

Hasil HPLC Gliserol Dengan Katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ selama 20 jam

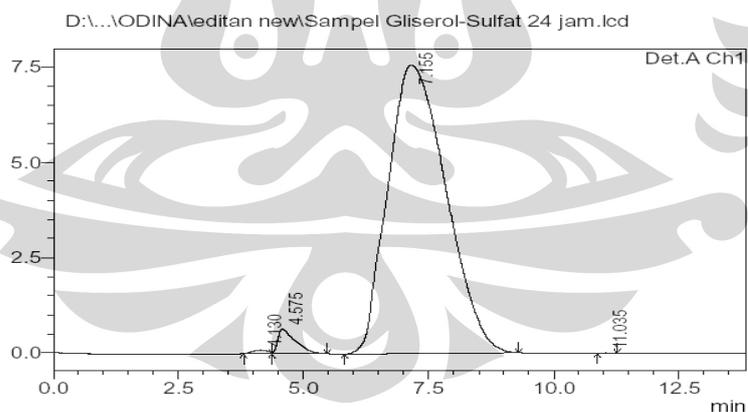


Detector A Ch1 254nm

Peak #	Ret. Time	Area	Area %
1	4.073	232	0.958
2	4.587	4872	20.149
3	6.474	19074	78.893
Total		24178	100.000

Lampiran 25

Hasil HPLC Gliserol Dengan Katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ selama 24 jam



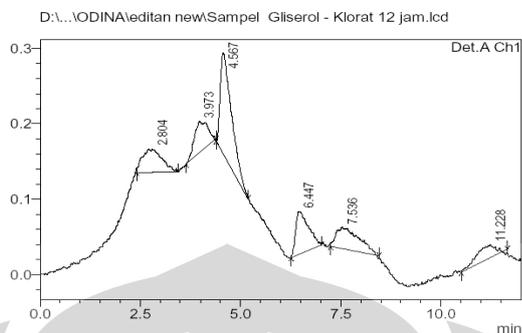
Detector A Ch1 254nm

Peak #	Ret. Time	Area	Area %
1	4.130	1948	0.308
2	4.575	15710	2.488
3	7.155	613639	97.190
4	11.035	86	0.014
Total		631383	100.000

Universitas Indonesia

Lampiran 26

Hasil HPLC Gliserol Dengan Katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ClO}_4^-$ selama 12 jam

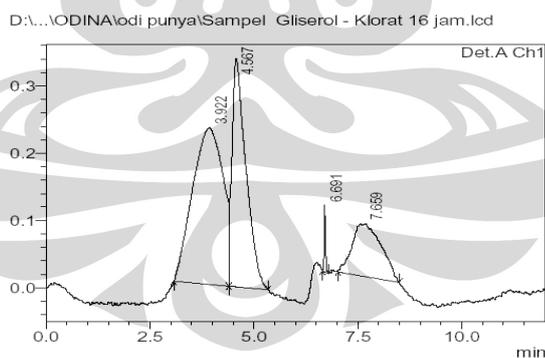


Detector A Ch1 254nm

Peak #	Ret. Time	Area	Height	Area %
1	2.804	1038	31	13.561
2	3.973	966	43	12.622
3	4.567	2640	133	34.493
4	6.447	1272	58	16.614
5	7.536	1143	29	14.929
6	11.228	596	18	7.781
Total		7655	311	100.000

Lampiran 27

Hasil HPLC Gliserol Dengan Katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ClO}_4^-$ selama 16 jam

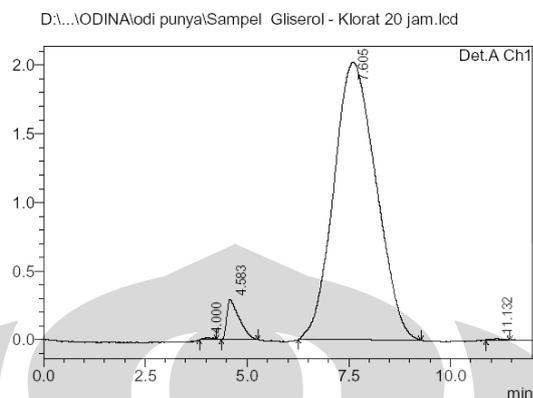


Detector A Ch1 254nm

Peak #	Ret. Time	Area	Height	Area %
1	3.922	11718	233	49.590
2	4.567	7892	339	33.399
3	6.691	218	99	0.922
4	7.659	3802	79	16.089
Total		23630	750	100.000

Lampiran 28

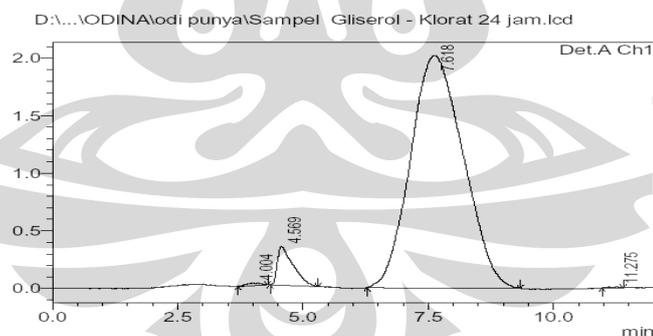
Hasil HPLC Gliserol Dengan Katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ClO}_4^-$ selama 20 jam



Peak #	Ret. Time	Area	Area %
1	4.000	196	0.128
2	4.583	6231	4.084
3	7.605	145924	95.640
4	11.132	226	0.148
Total		152576	100.000

Lampiran 29

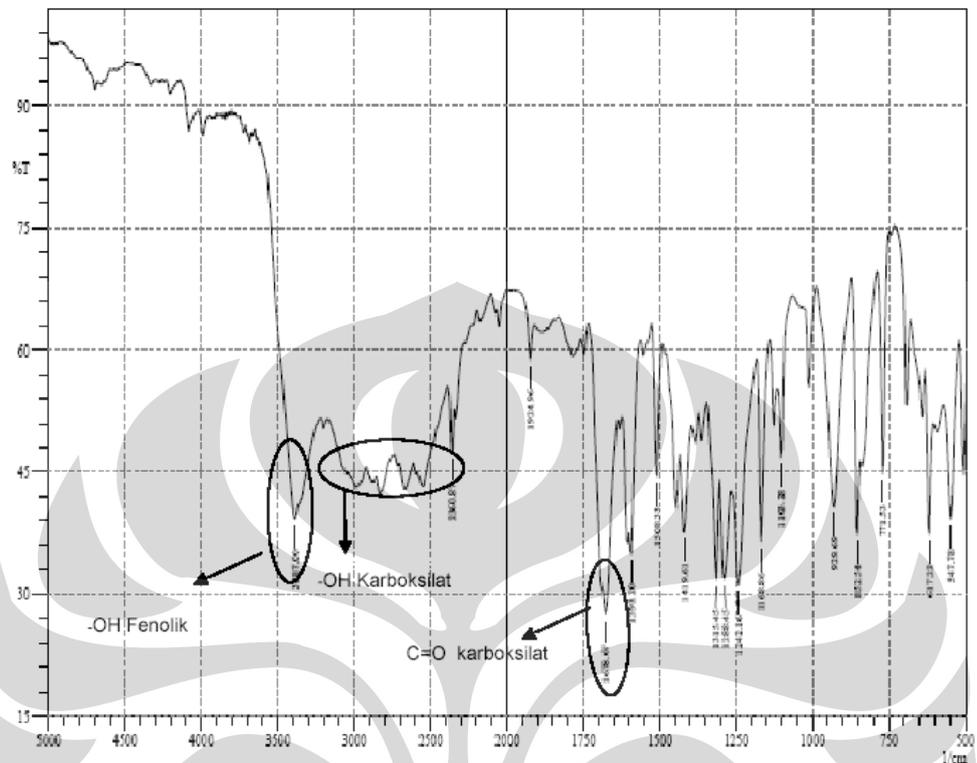
Hasil HPLC Gliserol Dengan Katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ClO}_4^-$ selama 24 jam



Peak #	Ret. Time	Area	Area %
1	4.004	435	0.279
2	4.569	7331	4.698
3	7.618	148101	94.910
4	11.275	176	0.113
Total		156043	100.000

Lampiran 30

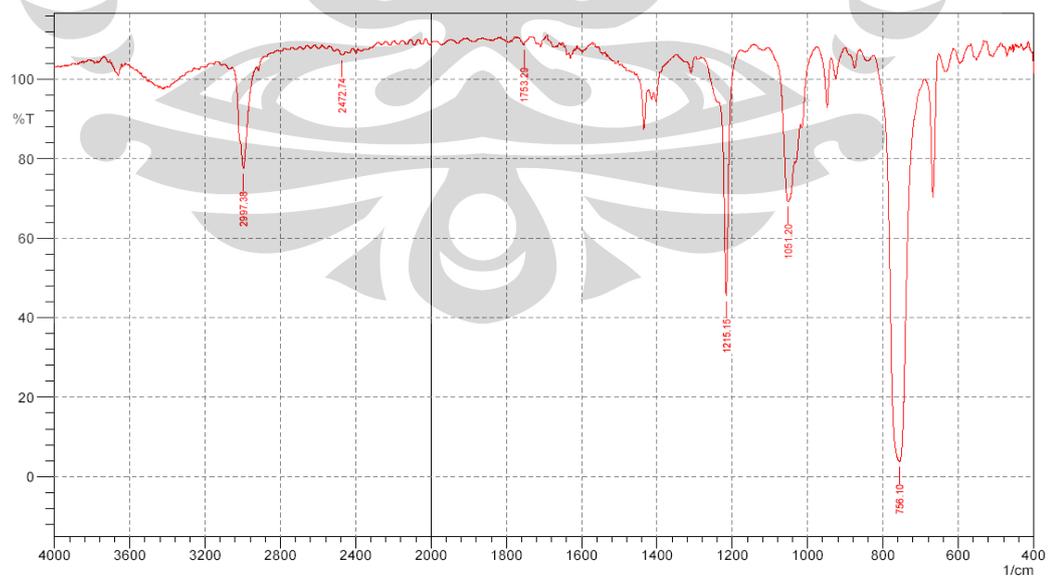
Spektrum FT-IR Asam p-Hidroksi Benzoat



Lampiran 31

Spektrum FT-IR Etilen Glikol Dengan Katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ selama 12 jam

SHIMADZU



etilen glikol-SO4 12 jam

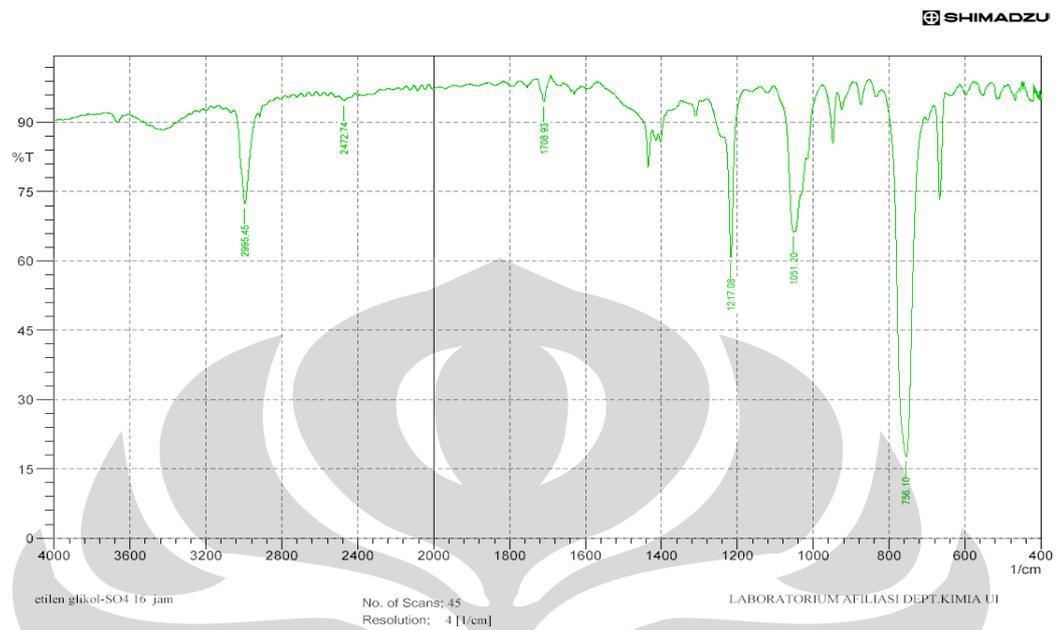
No. of Scans: 45
Resolution: 4 [1/cm]

LABORATORIUM AFILIASI DEPT.KIMIA UI

Universitas Indonesia

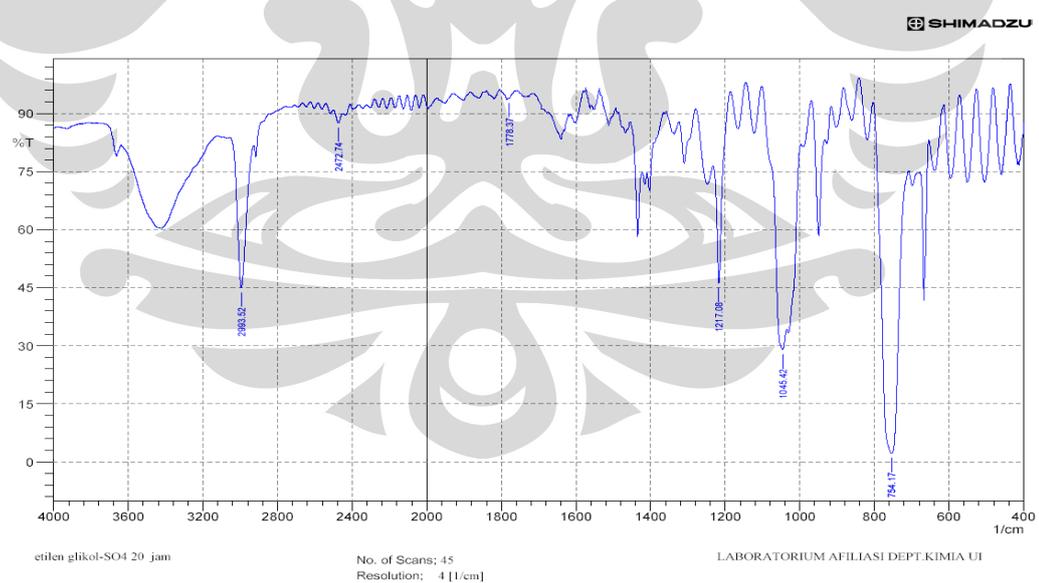
Lampiran 32

Spektrum FT-IR Etilen Glikol Dengan Katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ selama 16 jam



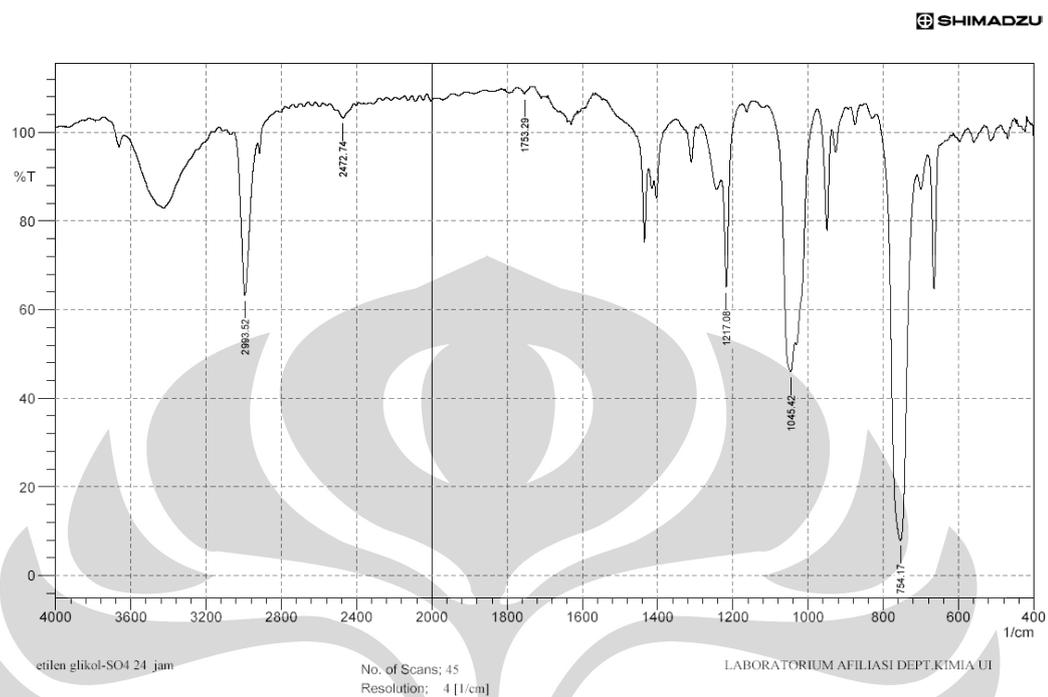
Lampiran 33

Spektrum FT-IR Etilen Glikol Dengan Katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ selama 20 jam



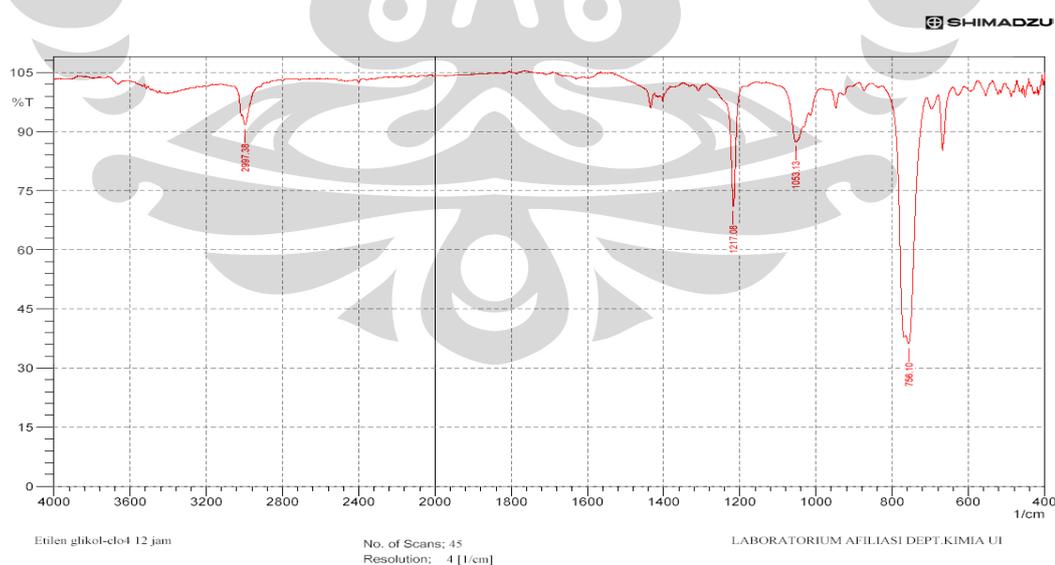
Lampiran 34

Spektrum FT-IR Etilen Glikol Dengan Katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ selama 24 jam



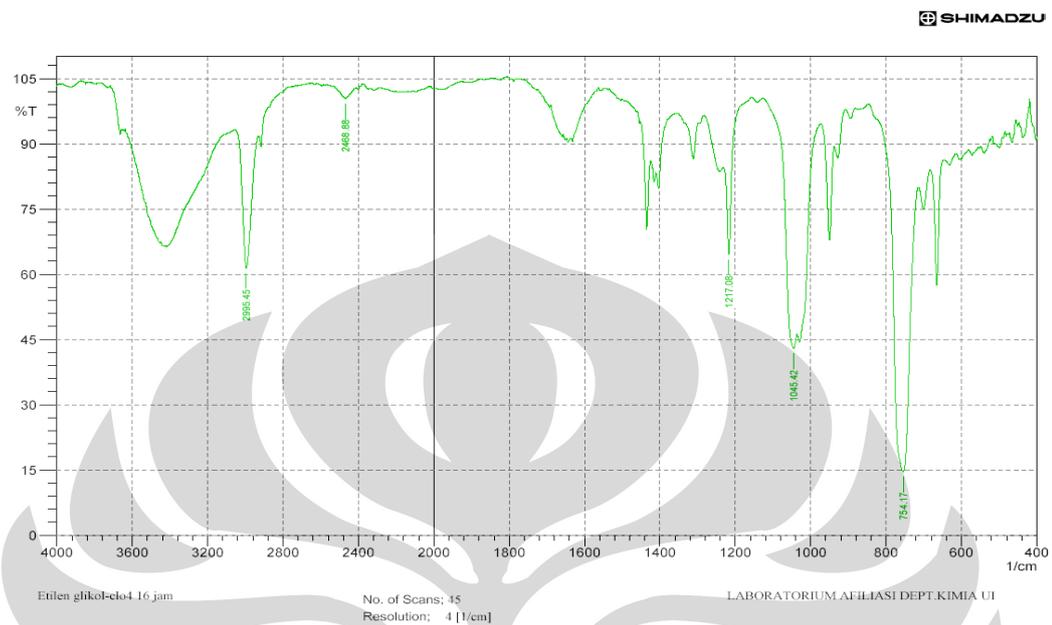
Lampiran 35

Spektrum FT-IR Etilen Glikol Dengan Katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ClO}_4^-$ selama 12 jam

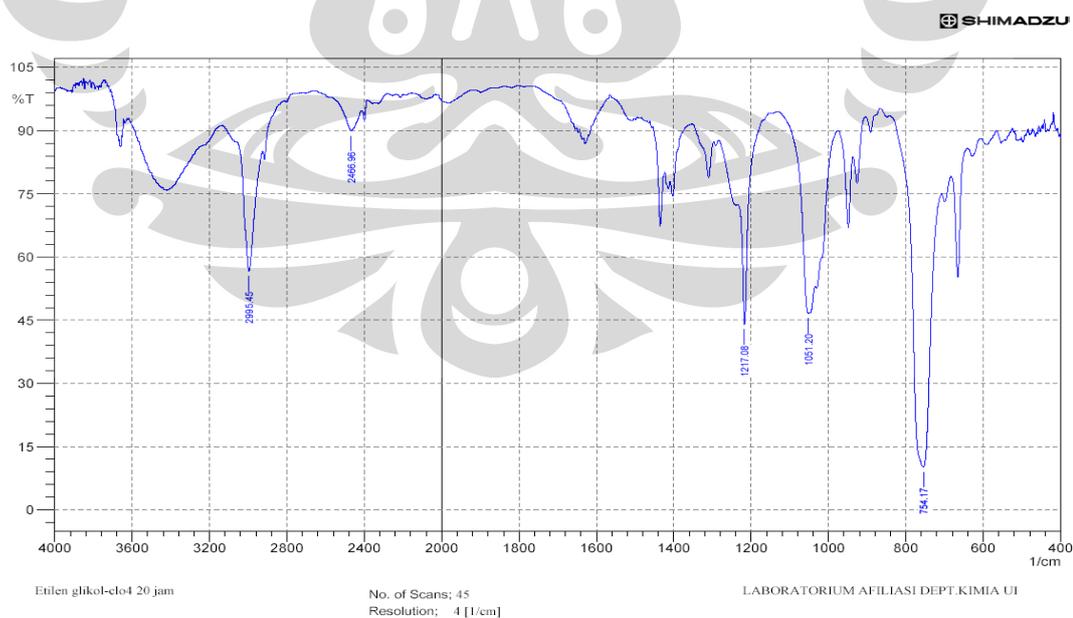


Universitas Indonesia

Lampiran 36

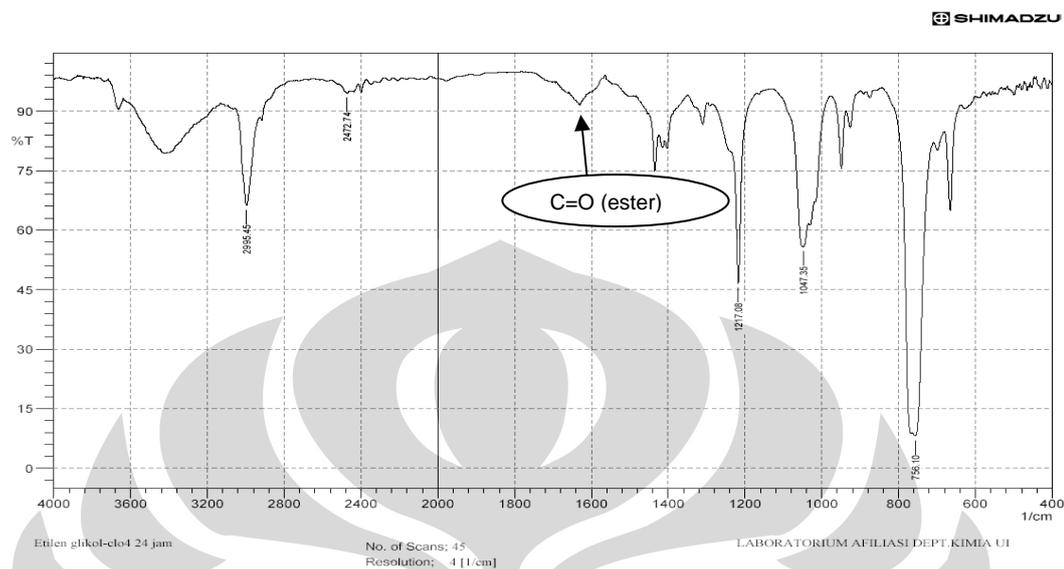
Spektrum FT-IR Etilen Glikol Dengan Katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ClO}_4^-$ selama 16 jam

Lampiran 37

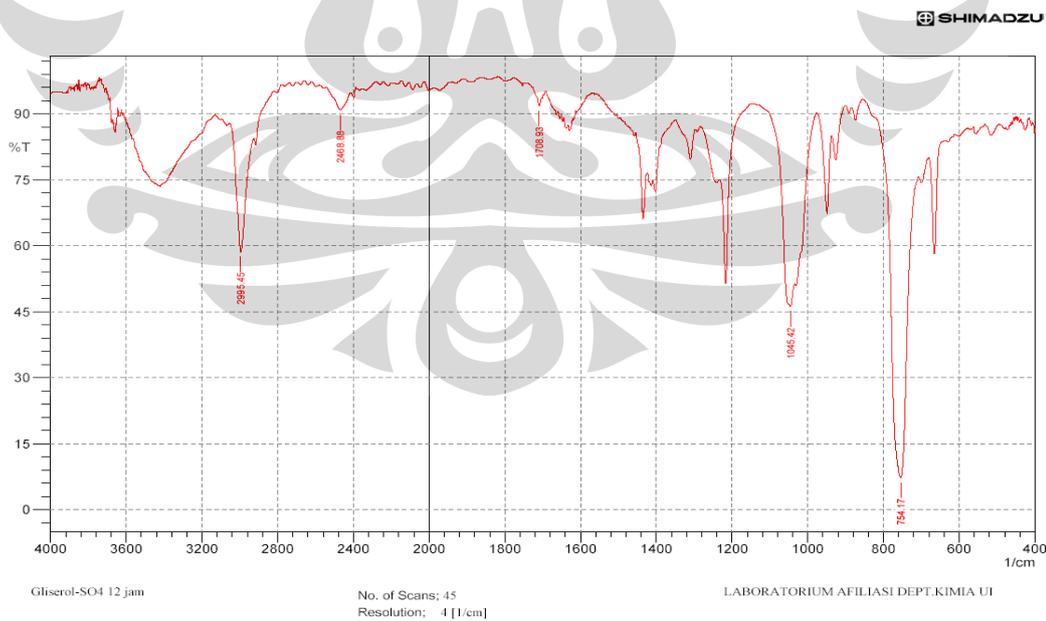
Spektrum FT-IR Etilen Glikol Dengan Katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ClO}_4^-$ selama 20 jam

Universitas Indonesia

Lampiran 38

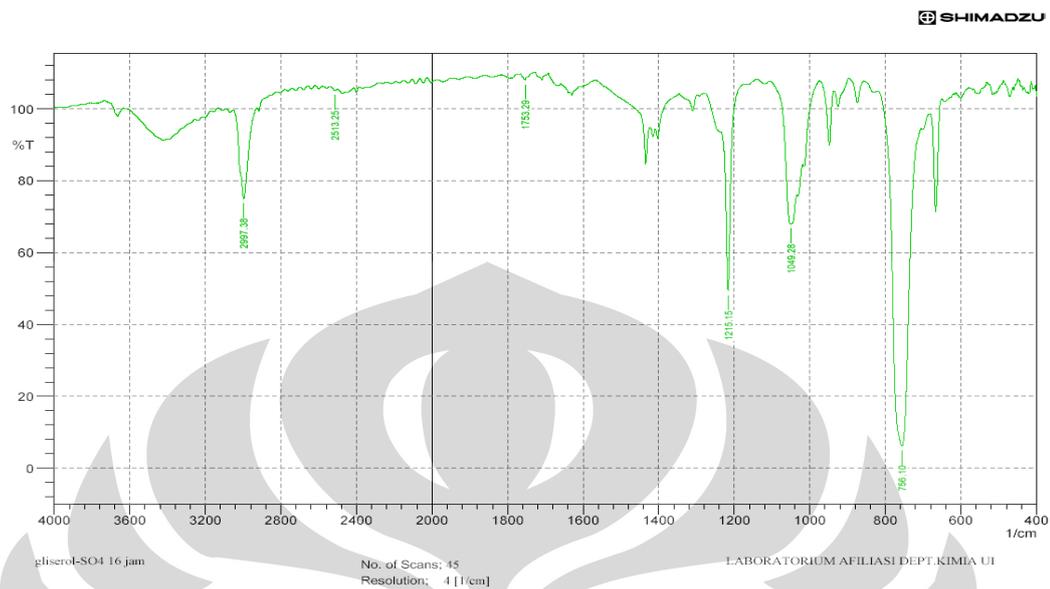
Spektrum FT-IR Etilen Glikol Dengan Katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ClO}_4^-$ selama 24 jam

Lampiran 39

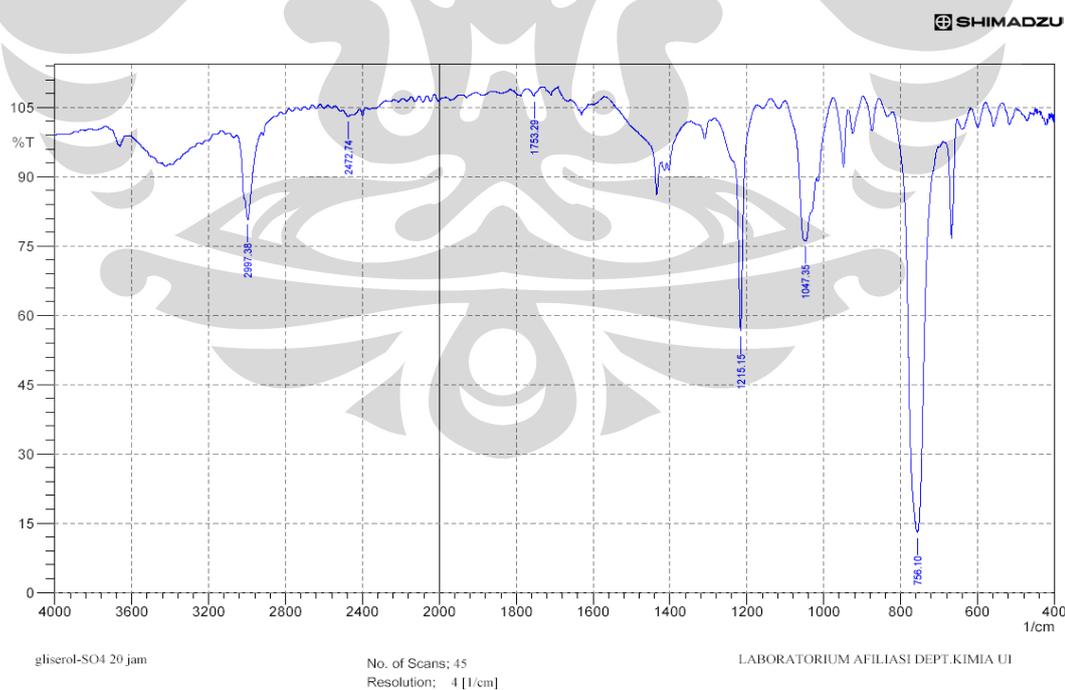
Spektrum FT-IR Gliserol Dengan Katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ selama 12 jam

Universitas Indonesia

Lampiran 40

Spektrum FT-IR Gliserol Dengan Katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ selama 16 jam

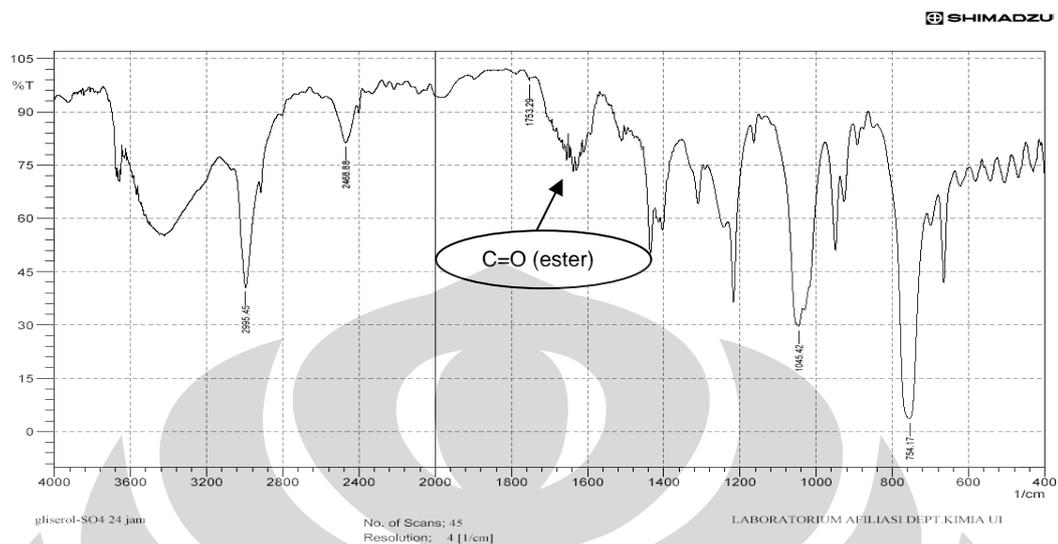
Lampiran 41

Spektrum FT-IR Gliserol Dengan Katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ selama 20 jam

Universitas Indonesia

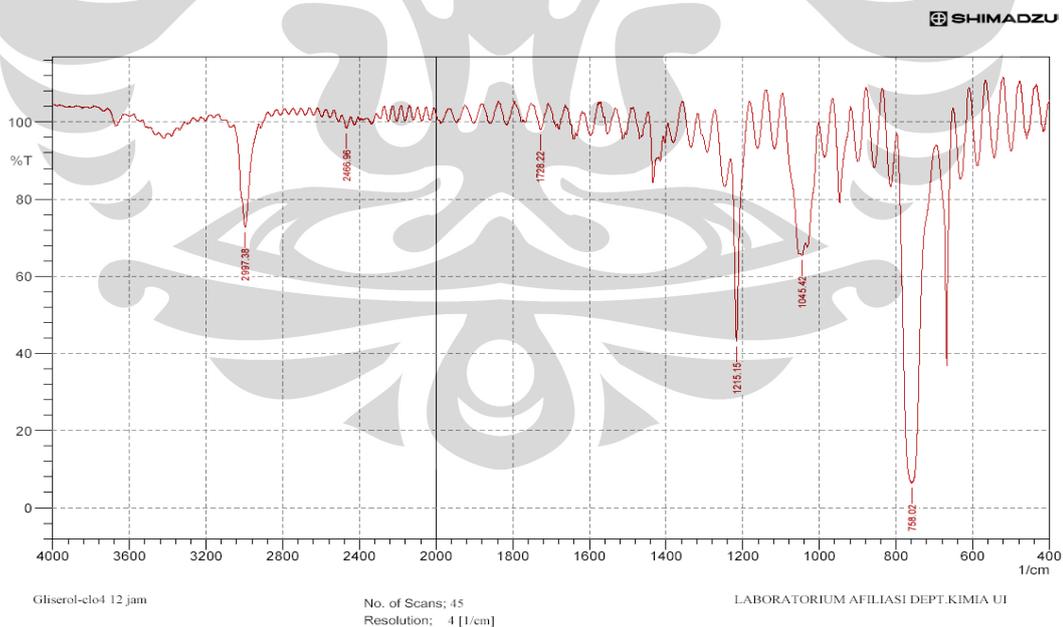
Lampiran 42

Spektrum FT-IR Gliserol Dengan Katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ selama 24 jam



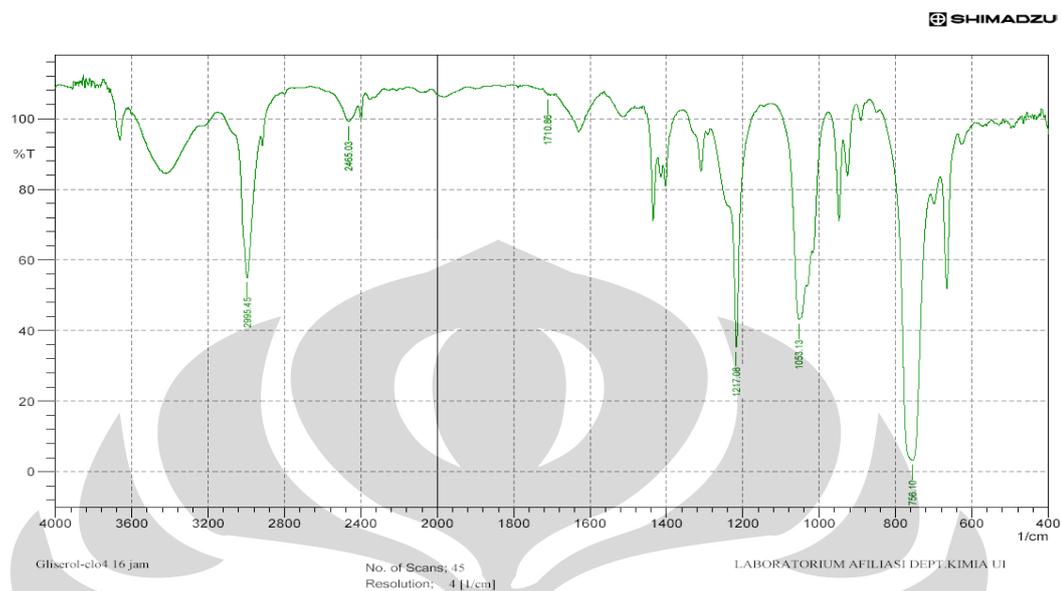
Lampiran 43

Spektrum FT-IR Gliserol Dengan Katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ClO}_4^-$ selama 12 jam



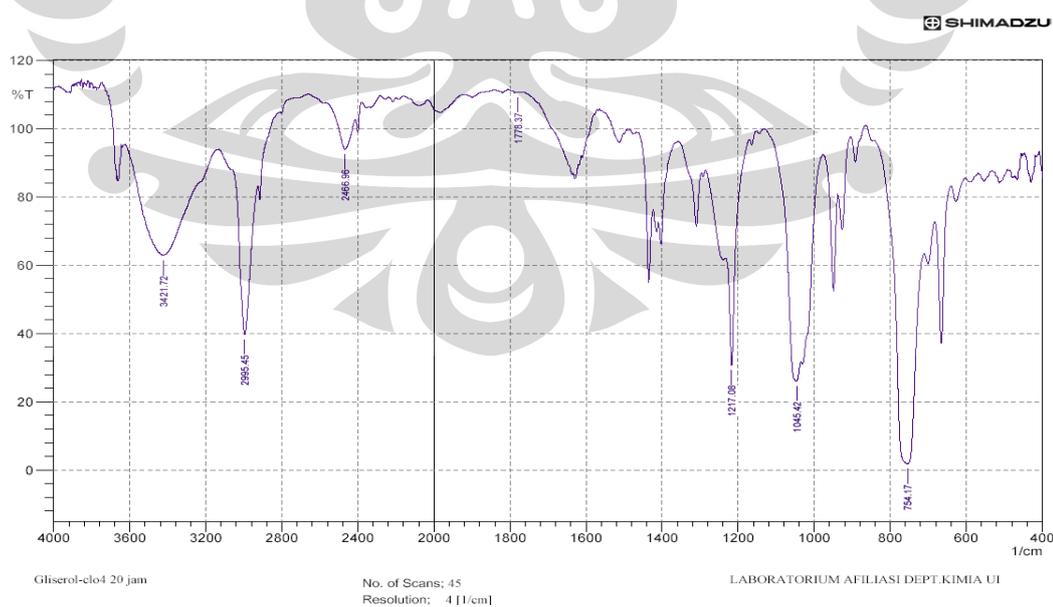
Lampiran 44

Spektrum FT-IR Gliserol Dengan Katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ClO}_4^-$ selama 16 jam



Lampiran 45

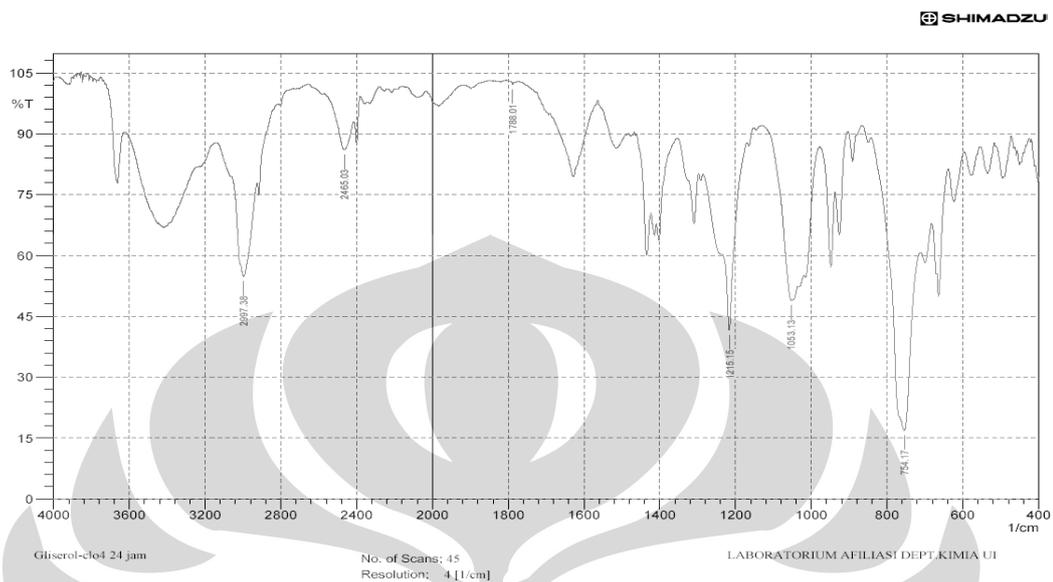
Spektrum FT-IR Gliserol Dengan Katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ClO}_4^-$ selama 20 jam



Universitas Indonesia

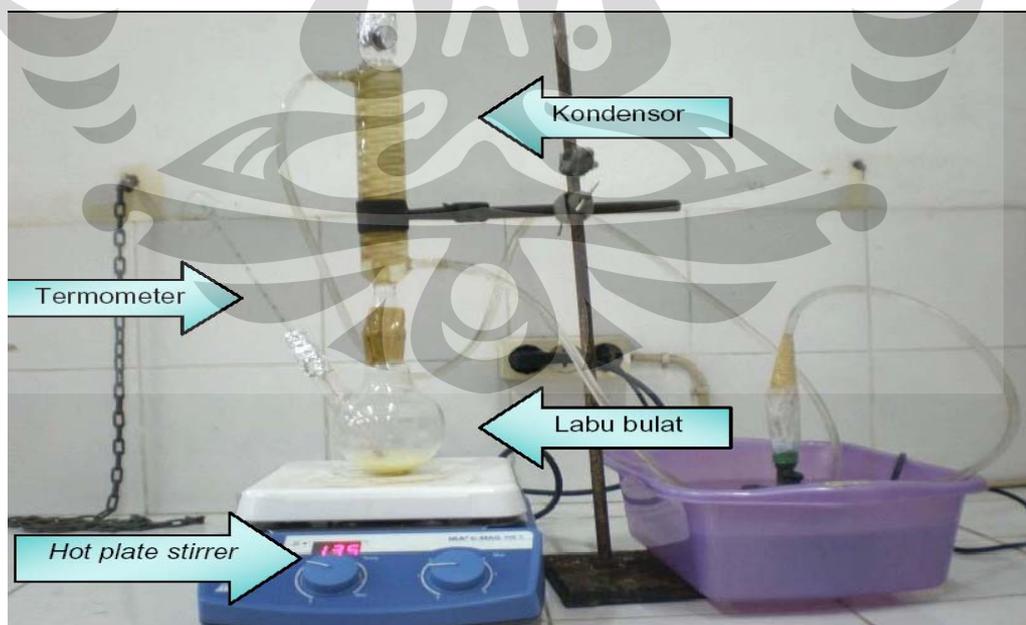
Lampiran 46

Spektrum FT-IR Gliserol Dengan Katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ClO}_4^-$ selama 24 jam



Lampiran 47

Gambar Peralatan Reaksi

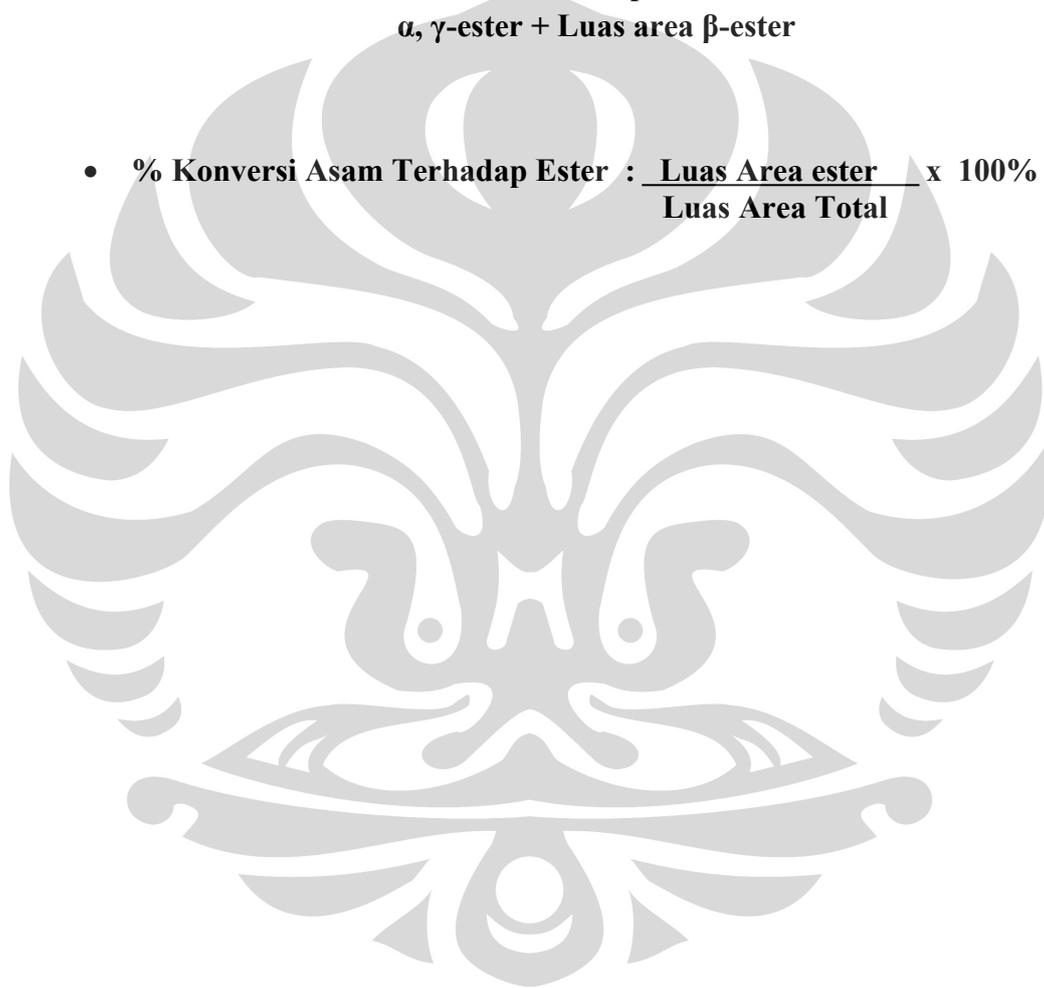


Universitas Indonesia

Lampiran 48

Cara Perhitungan % Konversi Asam Terhadap Ester

- **Luas area ester = Luas area α , γ -ester + Luas area β -ester**
- **Luas Area Total = Luas Area Asam p-Hidroksi Benzoat + Luas area α , γ -ester + Luas area β -ester**
- **% Konversi Asam Terhadap Ester : $\frac{\text{Luas Area ester}}{\text{Luas Area Total}} \times 100\%$**





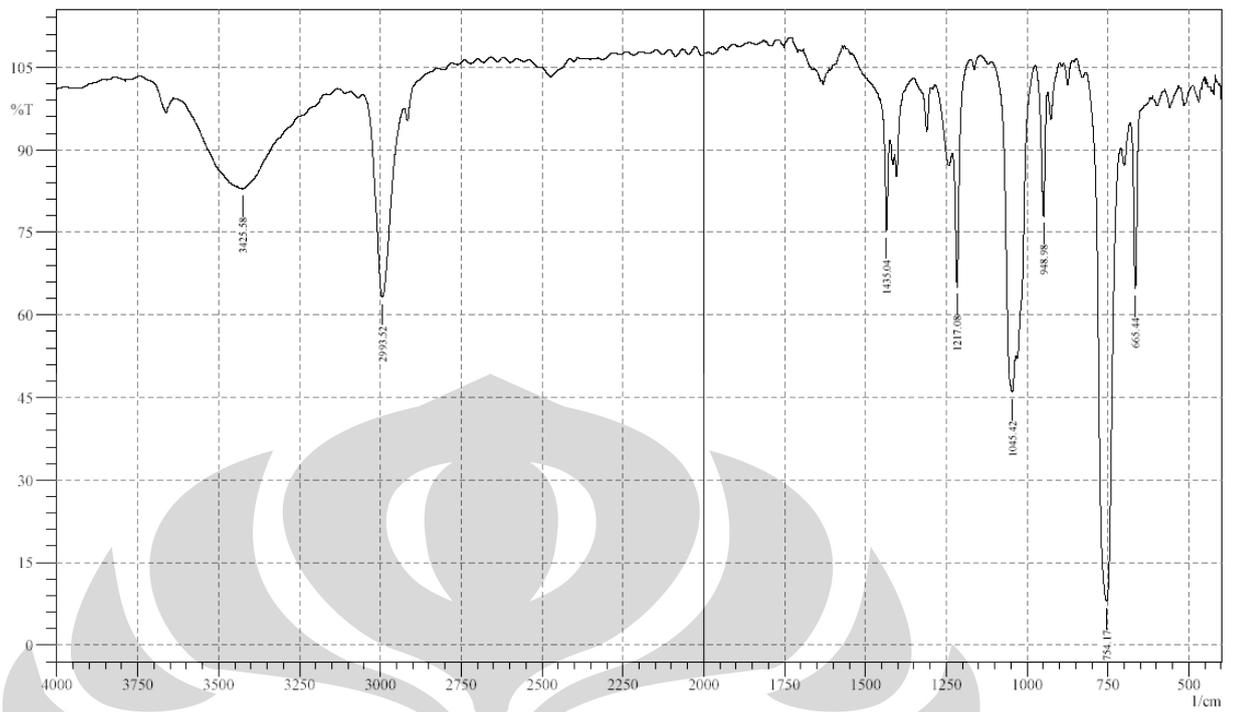
Universitas Indonesia



LAMPIRAN

HASIL UJI TLC SCANNER GLISEROL DENGAN KATALIS $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$

Universitas Indonesia



etilen glikol 24 jam

No. of Scans; 45
Resolution; 4 [1/cm]

Date/Time; 05/07/2010 18:37:48
User; Administrator

Universitas Indonesia