

UNIVERSITAS INDONESIA

**PREPARASI KATALIS H_2SO_4/SiO_2 DENGAN METODE SOL-
GEL DAN UJI KATALISIS TERHADAP REAKSI
ESTERIFIKASI ASAM-3,4,5-TRIHIDROKSIBENZOAT
DENGAN SUKROSA**

SKRIPSI

**YULIAN LIS
0606069470**

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
DEPARTEMEN KIMIA
DEPOK
JANUARI 2011**



UNIVERSITAS INDONESIA

**PREPARASI KATALIS H_2SO_4/SiO_2 DENGAN METODE SOL-
GEL DAN UJI KATALISIS TERHADAP REAKSI
ESTERIFIKASI ASAM-3,4,5-TRIHIDROKSIBENZOAT
DENGAN SUKROSA**

SKRIPSI

Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar sarjana sains

YULIAN LIS

0606069470

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN
ALAM**

PROGRAM STUDI ILMU KIMIA

DEPOK

JANUARI 2011

PERNYATAAN ORISINALITAS

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

Nama : Yulian Lis

NPM : 0606069470

Tanda Tangan :

Tanggal : 3 Januari 2011

HALAMAN PENGESAHAN

Skripsi ini diajukan oleh :
Nama : Yulian Lis
NPM : 0606069470
Program Studi : Ilmu Kimia
Judul Skripsi : Preparasi katalis H_2SO_4/SiO_2 dengan metode sol-gel dan uji katalisis terhadap reaksi esterifikasi asam-3,4,5-trihidroksibenzoat dengan sukrosa

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

DEWAN PENGUJI

Pembimbing : Dr. Widajanti Wibowo ()
Pembimbing : Dr. Herry Cahyana ()
Penguji : Prof. Dr. Soleh Kosela, M.Sc ()
Penguji : Dr. Ivandini Tribidasari A. ()
Penguji : Dr. Yuni Krisyuningsih K. ()

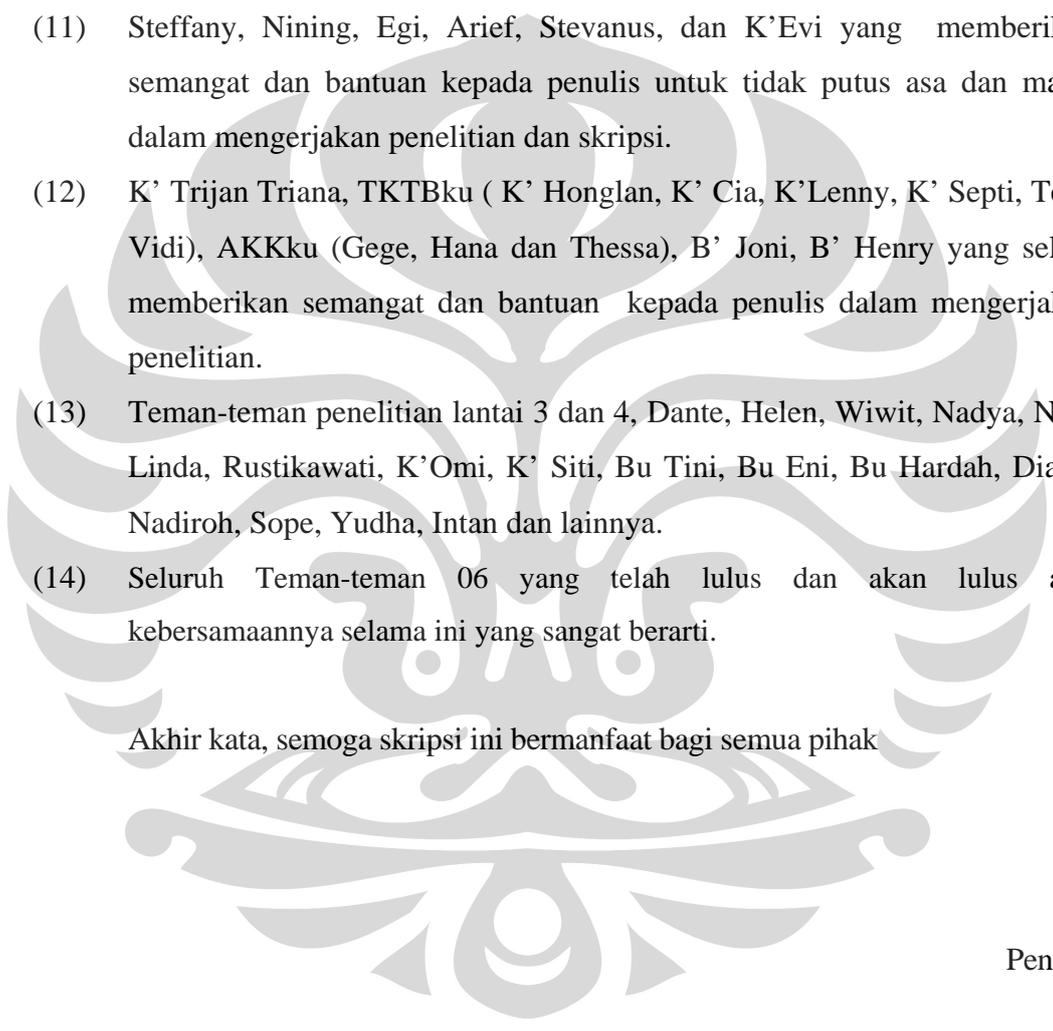
Ditetapkan di : Depok
Tanggal : 3 Januari 2011

KATA PENGANTAR

Puji syukur penulis panjatkan kepada Tuhan Yesus Kristus atas pimpinannya sehingga skripsi ini dapat terselesaikan dengan baik. Banyak berkat yang Ia berikan untuk membantu penulis dalam menyelesaikan skripsi ini. Penulisan skripsi ini dilakukan dalam rangka memenuhi salah satu syarat untuk mencapai gelar Sarjana Sains Program Studi Ilmu Kimia pada Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Indonesia.

Penulis menyadari bahwa tanpa bantuan dan bimbingan dari berbagai pihak, sangatlah sulit bagi penulis untuk menyelesaikan skripsi ini. Oleh karena itu, penulis mengucapkan terima kasih kepada:

- (1) Orang tua, kakak-kakak dan adik-adik terkasih yang telah mendukung dalam doa, tenaga dan waktu untuk penulis dalam menyelesaikan pendidikan sarjana di Departemen Kimia FMIPA UI.
- (2) Dr. Widajanti Wibowo selaku pembimbing I yang banyak memberikan bantuan dan bimbingan yang sangat berarti bagi penulis.
- (3) Dr. Herry Cahyana selaku pembimbing II yang telah memberikan bantuan dan bimbingan bagi penulis.
- (4) Ir. Widyastuti Samadi, M.Si selaku pembimbing akademis yang senantiasa memberikan bimbingan akademis kepada penulis selama menjalankan pendidikan di Departemen Kimia FMIPA UI.
- (5) Dr. Ridla Bakri selaku ketua Departemen Kimia FMIPA UI, Dra. Tresye Utari, M.Si selaku koordinator penelitian yang telah memberikan kesempatan dan bantuan dalam penelitian, dan seluruh dosen Departemen Kimia FMIPA UI yang tidak hanya memberikan begitu banyak ilmu yang bermanfaat, tetapi juga telah menjadi sumber inspirasi yang berarti bagi penulis.
- (6) Iman Abdullah, M.Si yang telah banyak memberikan masukan yang sangat berarti bagi penulis.
- (7) Ir. Hedi Surrahman, M. Si. yang telah banyak membantu terlaksananya penelitian dalam penyediaan alat dan bahan;

- 
- (8) Mba Emma, Mba Tri, Mba Cucu dan Mba Ina atas bahan kimianya. Babe, P' Kiri, P' Min dan seluruh staf Departemen Kimia UI atas bantuannya;
 - (9) K' Alfin, K' Rasyid, K' Novi, K' Puji dan Pegawai Lab Afiliasi Kimia UI lainnya yang telah banyak membantu dalam karakterisasi sampel penelitian.
 - (10) Pak Wisnu dari BATAN, Pak Bambang dari salemba UI dan Ibu Puspa Dewi dari LIPI Kimia atas bantuannya dalam karakterisasi sampel.
 - (11) Steffany, Nining, Egi, Arief, Stevanus, dan K'Evi yang memberikan semangat dan bantuan kepada penulis untuk tidak putus asa dan malas dalam mengerjakan penelitian dan skripsi.
 - (12) K' Trijan Triana, TKTBku (K' Honglan, K' Cia, K'Lenny, K' Septi, Tere, Vidi), AKKku (Gege, Hana dan Thessa), B' Joni, B' Henry yang selalu memberikan semangat dan bantuan kepada penulis dalam mengerjakan penelitian.
 - (13) Teman-teman penelitian lantai 3 dan 4, Dante, Helen, Wiwit, Nadya, Nita, Linda, Rustikawati, K'Omi, K' Siti, Bu Tini, Bu Eni, Bu Hardah, Diana, Nadiroh, Sope, Yudha, Intan dan lainnya.
 - (14) Seluruh Teman-teman 06 yang telah lulus dan akan lulus atas kebersamaannya selama ini yang sangat berarti.

Akhir kata, semoga skripsi ini bermanfaat bagi semua pihak

Penulis

2011

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

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

Nama : Yulian Lis
NPM : 0606069470
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 :

Preparasi katalis H_2SO_4/SiO_2 dengan metode sol-gel dan uji katalisis terhadap reaksi esterifikasi asam-3,4,5-trihidroksibenzoat dengan sukrosa

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

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya.

Dibuat di : Depok
Pada tanggal : 3 Januari 2011
Yang menyatakan

(Yulian Lis)

ABSTRAK

Nama : Yulian Lis
Program Studi : Kimia
Judul : Preparasi katalis $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$ dengan metode sol-gel dan uji katalisis terhadap reaksi esterifikasi asam-3,4,5-trihidroksibenzoat dengan sukrosa

Pada penelitian ini, katalis $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$ dibuat dengan menggunakan metode immobilisasi sol-gel dan impregnasi pada silika gel. Katalis $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$ dikarakterisasi dengan XRD, XRF, dan FTIR. Katalis yang dihasilkan diuji dengan metode *leaching* untuk mengetahui banyaknya asam sulfat yang terlepas dan digunakan pada reaksi esterifikasi. Persen *leaching* yang diperoleh dari impregnasi pada silika gel sebesar 4,78% per 0,1 g katalis dan untuk katalis sol-gel sebesar 7,1% per 0,1 g katalis. Berdasarkan hasil yang diperoleh, katalis sol-gel selanjutnya digunakan untuk reaksi esterifikasi asam-3,4,5-trihidroksibenzoat (asam galat) dan sukrosa dengan suhu 90 °C dan 110 °C, rasio mol asam galat dan sukrosa 2:3, 8:1, 9:1 dengan suhu optimum 110 °C, waktu reaksi 24 jam, 5% katalis dan pelarut DMSO. Sebelum reaksi esterifikasi, reaktan dicampur dan dipanaskan dalam *oven microwave* selama 4 menit dan dibandingkan dengan 10 menit. Hasil reaksi esterifikasi dianalisis menggunakan HPLC, FT-IR dan LC-ESI-MS dan menunjukkan sebagian besar asam galat telah bereaksi. Hasil LC-ESI-MS menunjukkan hanya terbentuk *monogalloyl glucose*. Selanjutnya, produk ester diuji dengan metode *DPPH radical scavenging* dan menunjukkan bahwa ester yang dihasilkan memiliki IC_{50} 34,68 ppm.

Kata Kunci : $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$, sol-gel, impregnasi, esterifikasi, asam-3,4,5-trihidroksibenzoat (asamgalat), antioksidan
xivii+77 halaman : 48 gambar; 7 tabel; 18 lampiran
Daftar Pustaka : 34 (1980-2010)

ABSTRACT

Name : Yulian Lis
Program Study : Chemistry
Title : Preparation of catalyst $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$ by sol-gel method and its catalytic tested on the esterification reaction of 3,4,5-trihydroxyl benzoic acid and sucrose

In this research, the catalysts $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$ were prepared by sol-gel and impregnation methods and were characterized with XRD, XRF and FT-IR. Both catalysts were tested by leaching method to determine the leaching of sulfuric acid and were used on the esterification reaction. Percent leaching of H_2SO_4 from the impregnated silica gel was 4.78% per 0.1 g catalyst and from the immobilized sol-gel was 7.1% per 0.1 g catalyst. Based on these results, sol-gel catalyst was used on the esterification reaction between 3,4,5-trihydroxyl benzoic acid (gallic acid) and sucrose at temperatures of 90°C and 110 °C, by varying the molar ratios of gallic acid/sucrose 2/3; 8/1 and 9/1 at optimum temperature of 110 °C, for 24 hours and 5% catalyst using DMSO as solvent. Prior to the esterification reaction, the reactants mixture was heated in a microwave oven for 4 minutes compare to 10 minutes. The esterification reaction products were analyzed by HPLC, FT-IR and LC-ESI-MS and showed that almost all gallic acid was reacted. The LC-ESI-MS results indicated that only monogalloyl glucose was produced. Furthermore, the esterification product was determined by DPPH radical scavenging method and showed that IC_{50} from the ester was 34,68 ppm.

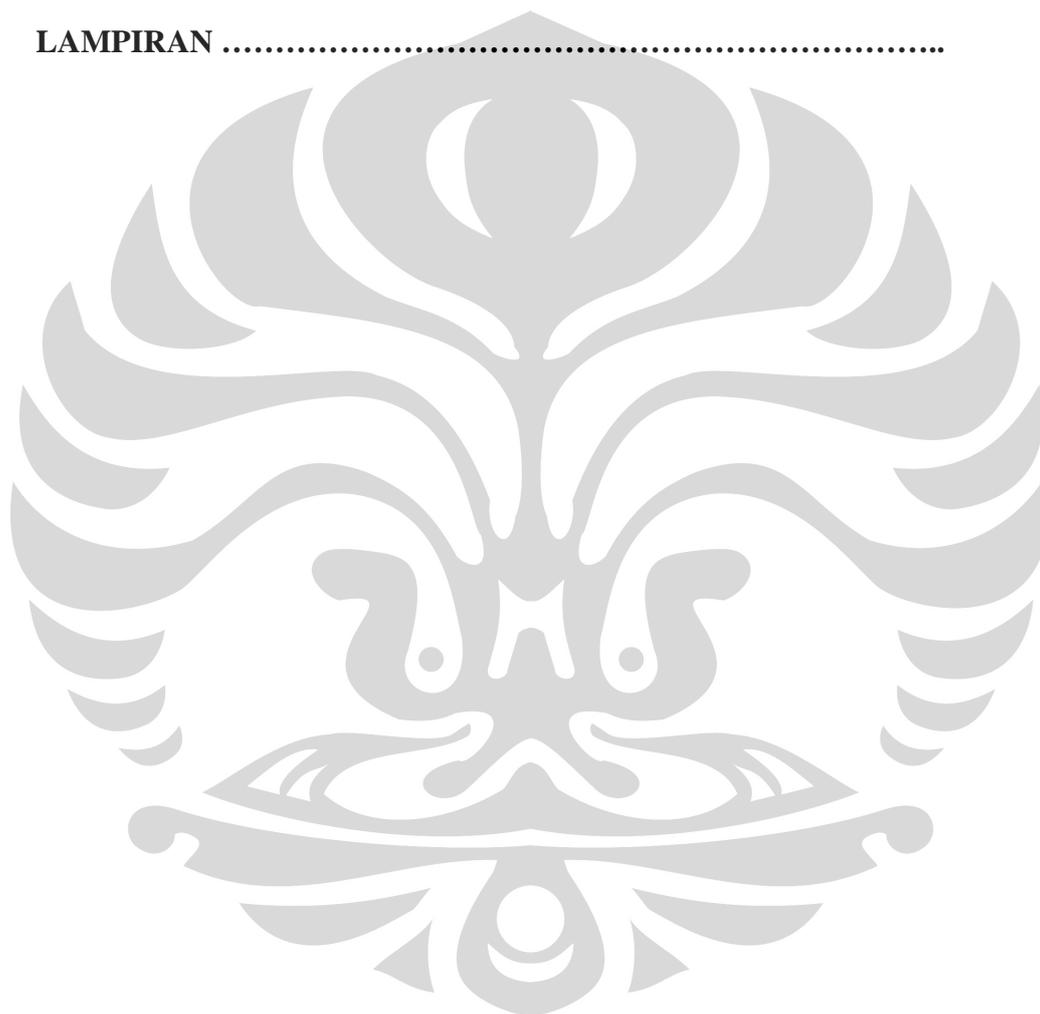
Key Words : $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$, Sol-gel, impregnation, esterification, 3,4,5-trihydroxylbenzoic acid (gallic acid), antioxidant
xvii+70 pages : 48 pictures; 7 tables; 18 appendixes
Bibliography : 34 (1980-2010)

DAFTAR ISI

| | |
|--|-----------|
| HALAMAN JUDUL | i |
| PERNYATAAN ORISINALITAS | ii |
| LEMBAR PENGESAHAN | iii |
| KATA PENGANTAR..... | iv |
| LEMBAR PERSETUJUAN PUBLIKASI KARYA ILMIAH | vi |
| ABSTRAK | vii |
| DAFTAR ISI | ix |
| DAFTAR GAMBAR | xii |
| DAFTAR TABEL | xiv |
| DAFTAR LAMPIRAN | xv |
| 1. PENDAHULUAN | 1 |
| 1.1 Latar Belakang | 1 |
| 1.2 Perumusan Masalah | 3 |
| 1.3 Tujuan Penelitian | 3 |
| 1.4 Hipotesis | 3 |
| 2. TINJAUAN PUSTAKA | 5 |
| 2.1 Katalis | 5 |
| 2.2 Katalis Heterogen | 6 |
| 2.3 Metode Sol-Gel | 7 |
| 2.4 Silika | 9 |
| 2.4.1 Silikon Dioksida | 9 |
| 2.4.2 Silika Gel | 11 |
| 2.5 Asam-3,4,5-trihidroksibenzoat | 12 |
| 2.6 Reaksi Esterifikasi | 14 |
| 2.6.1 Esterifikasi dengan katalis basa..... | 15 |
| 2.6.2 Esterifikasi dengan katalis asam..... | 16 |
| 2.7 Antioksidan..... | 17 |
| 2.8 Karakterisasi Katalis..... | 18 |
| 2.8.1 Difraksi sinar-x..... | 18 |
| 2.8.2 Fluoresensi Sinar-X..... | 19 |
| 2.8.3.Spektroskopi Infra Merah (FT-IR)..... | 20 |
| 2.8.4.High Performance Liquid Chromatography (HPLC)..... | 21 |
| 3. METODE PENELITIAN | 23 |
| 3.1 Alat dan Bahan | 23 |
| 3.1.1 Alat yang digunakan | 23 |
| 3.1.2 Bahan yang Digunakan | 23 |
| 3.2 Metode Kerja | 23 |
| 3.2.1 Ekstraksi Silika dari Kaolin | 24 |
| 3.2.2 Pembuatan Silika Gel | 24 |

| | |
|--|-----------|
| 3.2.3 Pembuatan Katalis H ₂ SO ₄ /SiO ₂ | 25 |
| 3.2.3.1 Katalis H ₂ SO ₄ /SiO ₂ (IM)..... | 25 |
| 3.2.3.2 Katalis H ₂ SO ₄ /SiO ₂ (SG)..... | 25 |
| 3.3 Karakterisasi Katalis H ₂ SO ₄ /SiO ₂ | 26 |
| 3.4 Metode <i>leaching</i> | 26 |
| 3.5 Reaksi esterifikasi asam galat dengan sukrosa | 26 |
| 3.5.1 Variasi reaksi esterifikasi | 27 |
| 3.5.1.1 Reaksi esterifikasi: variasi suhu..... | 27 |
| 3.5.1.2 Reaksi esterifikasi: variasi lama campuran dipanaskan dalam <i>oven microwave</i> | 27 |
| 3.5.1.3 Reaksi esterifikasi: variasi rasio mol asam galat dan sukrosa..... | 27 |
| 3.6 Analisis produk ester..... | 27 |
| 3.6.1 Analisis HPLC | 27 |
| 3.6.2 Analisis FT-IR | 28 |
| 3.6.3 Analisis LC-MS | 28 |
| 3.7 Uji aktivitas antioksidan | 28 |
| 3.7.1 Uji aktivitas antioksidan produk reaksi..... | 28 |
| 3.7.2 Uji aktivitas antioksidan asam galat..... | 29 |
| 4. HASIL DAN PEMBAHASAN..... | 30 |
| 4.1 Pembuatan Silika gel dari kaolin | 30 |
| 4.1.1 Ekstraksi silika dari kaolin | 30 |
| 4.1.2 Pembuatan silika gel | 32 |
| 4.2 Pembentukan katalis H ₂ SO ₄ /SiO ₂ (IM)..... | 33 |
| 4.3 Pembentukan katalis H ₂ SO ₄ /SiO ₂ (SG)..... | 34 |
| 4.4 Karakterisasi Katalis..... | 34 |
| 4.4.1 Karakterisasi XRD..... | 34 |
| 4.4.1.1 XRD katalis H ₂ SO ₄ /SiO ₂ (IM)..... | 34 |
| 4.4.1.2 XRD katalis H ₂ SO ₄ /SiO ₂ (SG)..... | 35 |
| 4.4.2 FT-IR..... | 35 |
| 4.4.2.1 FT-IR katalis H ₂ SO ₄ /SiO ₂ (IM)..... | 35 |
| 4.4.2.2 FT-IR katalis H ₂ SO ₄ /SiO ₂ (SG)..... | 36 |
| 4.4.3 Karakterisasi XRF katalis H ₂ SO ₄ /SiO ₂ (SG & IM)..... | 37 |
| 4.4.4 Metode <i>leaching</i> | 39 |
| 4.4.5 Uji aktivitas katalis H ₂ SO ₄ /SiO ₂ (SG & IM) pada reaksi esterifikasi | 39 |
| 4.5 Esterifikasi asam galat dan sukrosa | 41 |
| 4.6 Analisis Produk Ester | 44 |
| 4.6.1 Analisis FT-IR | 44 |
| 4.6.2 Analisis HPLC..... | 45 |
| 4.6.3 Analisis LC MS-ESI..... | 46 |
| 4.7 Analisis Produk yang terbentuk..... | 49 |
| 4.8 Pengaruh Reaksi esterifikasi dengan beberapa variasi..... | 50 |
| 4.8.1 Pengaruh suhu reaksi..... | 51 |
| 4.8.2 Pengaruh lama pemanasan pada <i>oven microwave</i> | 52 |
| 4.8.3 Pengaruh rasio mol asam galat dan sukrosa..... | 53 |

| | |
|---|-----------|
| 4.9 Aktivitas Antioksidan..... | 54 |
| 4.9.1 Aktivitas antioksidan produk ester..... | 55 |
| 4.9.2 Aktivitas antioksidan asam galat..... | 56 |
| 5. KESIMPULAN DAN SARAN | 58 |
| 5.1 Kesimpulan | 58 |
| 5.2 Saran | 58 |
| DAFTAR PUSTAKA | 59 |
| LAMPIRAN | 62 |



DAFTAR GAMBAR

| | | |
|--------------|---|----|
| Gambar 1.1. | Ester antara sukrosa dengan asam galat.... | 1 |
| Gambar 2.1. | Kurva hubungan antara katalis dengan energi aktivasi | 5 |
| Gambar 2.2. | Mekanisme reaksi pada permukaan katalis heterogen..... | 7 |
| Gambar 2.3. | Silika-gel dengan metode sol-gel. | 8 |
| Gambar 2.4. | Representasi koordinasi tetrahedral antara oksigen dengan silicon: (a) model bola dan batang, (b) tetrahedron solid, (c) kerangka tetrahedron, (d) model ruang terisi (rapat kemas) | 9 |
| Gambar 2.5. | Representasi dua dimensi susunan unit-unit tetrahedral $[\text{SiO}_4]^{4-}$ amorfus dan kristalin | 10 |
| Gambar 2.6. | Pembentukan ikatan siloksan | 12 |
| Gambar 2.7. | <i>Tannin</i> terkondensasi | 13 |
| Gambar 2.8. | Produk ester dari <i>tannin</i> terhidrolisis | 13 |
| Gambar 2.9. | Reaksi Esterifikasi | 14 |
| Gambar 2.10. | Mekanisme reaksi esterifikasi dengan katalis asam..... | 15 |
| Gambar 2.11. | Reaksi esterifikasi dengan katalis asam..... | 16 |
| Gambar 2.12. | Difraksi sinar-X pada suatu kristal..... | 18 |
| Gambar 2.13. | Proses terbentuknya sinar-X karakteristik <i>X-ray Fluorescence Spectroscopy</i> | 20 |
| Gambar 3.1. | Bagan proses impregnasi (IM) | 25 |
| Gambar 3.2. | Bagan proses sol-gel (SG) | 25 |
| Gambar 3.3. | Bagan metode <i>leaching</i> | 26 |
| Gambar 3.4. | Bagan contoh formula reaksi esterifikasi..... | 27 |
| Gambar 3.5. | Bagan variasi konsentrasi dalam pengukuran aktivitas antioksidan sampel dengan metode DPPH..... | 29 |
| Gambar 4.1. | Silika hasil ekstraksi dari kaolin metastabil | 31 |
| Gambar 4.2. | Difraktogram SiO_2 hasil ekstraksi dari kaolin | 31 |
| Gambar 4.3. | Pembentukan ikatan siloksan | 33 |
| Gambar 4.4. | Pola XRD katalis $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$ (IM)..... | 34 |
| Gambar 4.5. | Pola XRD katalis $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$ (SG)..... | 35 |
| Gambar 4.6. | Spektra FT-IR silika gel (dari kaolin) dan katalis $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$ (IM)..... | 36 |
| Gambar 4.7. | Spektra FT-IR silika gel (dari TEOS) dan katalis $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$ (SG)..... | 37 |
| Gambar 4.8. | Pola XRF katalis $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$ (SG) | 38 |
| Gambar 4.9. | Pola XRF katalis $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$ (IM) | 38 |
| Gambar 4.10. | Kromatogram HPLC uji aktivitas katalis $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$ (SG & IM)..... | 40 |
| Gambar 4.11. | Mekanisme immobilisasi H_2SO_4 pada silika gel..... | 41 |
| Gambar 4.12. | Produk ester | 41 |
| Gambar 4.13. | Sukrosa..... | 42 |
| Gambar 4.14. | Urutan posisi gugus $-\text{OH}$ primer yang terlibat dalam esterifikasi berdasarkan laju kinetik | 43 |
| Gambar 4.15. | Urutan posisi gugus $-\text{OH}$ primer yang terlibat dalam esterifikasi berdasarkan posisi-OH | 43 |

| | |
|---|----|
| Gambar 4.16. Mekanisme reaksi esterifikasi asam galat dan sukrosa... | 44 |
| Gambar 4.17. Spektrum FTIR produk ester..... | 45 |
| Gambar 4.18. Kromatogram HPLC produk ester..... | 46 |
| Gambar 4.19. Data hasil karakterisasi LC MS-ESI produk galat dan sukrosa 8:1, lama reaktan dipanaskan dalam <i>oven microwave</i> 10 menit, 110 °C, 24 jam dan 5% katali SG.... | 47 |
| Gambar 4.20. <i>Monogalloyl glucose</i> | 49 |
| Gambar 4.21. Reaksi Intermolekular asam galat..... | 49 |
| Gambar 4.22. Reaksi Dekarboksilasi..... | 50 |
| Gambar 4.23. Reaksi Dekarboksilasi <i>digalloyl ester</i> | 50 |
| Gambar4.24. Hubungan linier antara luas area dengan konsentrasi asam galat.. .. | 51 |
| Gambar4.25. Skema reaksi inhibisi radikal bebas DPPH oleh antioksidan menjadi molekul nonradikal DPPH..... | 54 |
| Gambar 4.26. Perbandingan warna larutan DPPH radikal sebelum dan setelah pencampuran dengan sampel ester | 55 |
| Gambar 4.27. Perbandingan warna larutan DPPH radikal sebelum dan setelah pencampuran dengan sampel asam galat | 55 |
| Gambar 4.28. Hubungan linier antara persen inhibisi radikal dengan produk ester... .. | 56 |
| Gambar 4.29. Hubungan linier antara persen inhibisi radikal dengan asam galat..... | 57 |

DAFTAR TABEL

| | |
|--|----|
| Tabel 2.1. Densitas silika kristalin dan amorfus..... | 10 |
| Tabel 2.2. Kelarutan asam silikat dalam air | 12 |
| Tabel 4.1. Data LC MS-ESI produk asam galat dan sukrosa 8:1, lama reaktan dipanaskan dalam <i>oven microwave</i> 10 menit, 110 °C, 24 jam, dan 5% katalis sol-gel..... | 48 |
| Tabel 4.2. Luas area standar asam galat..... | 51 |
| Tabel 4.3. Persen konversi berdasarkan pengaruh suhu..... | 52 |
| Tabel 4.4. Persen konversi berdasarkan lama pemanasan..... | 53 |
| Tabel 4.5. Persen konversi berdasarkan rasio mol asam galat dan sukrosa..... | 53 |



DAFTAR LAMPIRAN

| | |
|--|----|
| Lampiran 1: Bagan Rancangan Umum Penelitian | 62 |
| Lampiran 2: Bagan Pembuatan silika gel | 62 |
| Lampiran 3: Proses pembuatan silika gel | 63 |
| Lampiran 4: Pola difraksi sampel kaolin..... | 63 |
| Lampiran 5: Data XRF Silika Berdasar Unsur | 64 |
| Lampiran 6: Pola XRD silika gel..... | 64 |
| Lampiran 7: Spektrum FT-IR silika gel dari kaolin..... | 65 |
| Lampiran 8: Spektrum FT-IR silika gel dari TEOS..... | 66 |
| Lampiran 9: Spektra FT-IR silika gel (dari kaolin) dan katalis H ₂ SO ₄ /SiO ₂ (IM)..... | 67 |
| Lampiran 10: Spektra FT-IR silika gel (dari TEOS) dan katalis H ₂ SO ₄ /SiO ₂ (SG)..... | 68 |
| Lampiran 11: Spektrum FT-IR Asam Galat..... | 69 |
| Lampiran 12: Data LC MS-ESI produk asam galat: sukrosa (8:1), 24 jam, 110 °C, 5% katalis Sol-gel dan lama pemanasan reaktan 10 menit..... | 70 |
| Lampiran 13: Kromatogram HPLC standar galat | 71 |
| Lampiran 14: Kromatogram HPLC pada penggunaan asam galat dan sukrosa 2:3, 24 jam, 3% katalis lama pemanasan 4 menit, suhu 90 °C, dan 110 °C..... | 73 |
| Lampiran 15: Kromatogram HPLC pada penggunaan 2:3, 24 jam, 3% katalis sol-gel, suhu 110 °C, lama pemanasan 10 menit..... | 74 |
| Lampiran 16: Kromatogram HPLC pada 24 jam, 3% katalis sol-gel, suhu 110 °C, lama pemanasan 10 menit, rasio mol asam galat dan sukrosa 8:1 dan 9:1..... | 75 |
| Lampiran 17: Tabel nilai absorbansi campuran larutan DPPH dan ester... | 77 |
| Lampiran 18: Tabel nilai absorbansi campuran larutan DPPH dan asam galat..... | 77 |

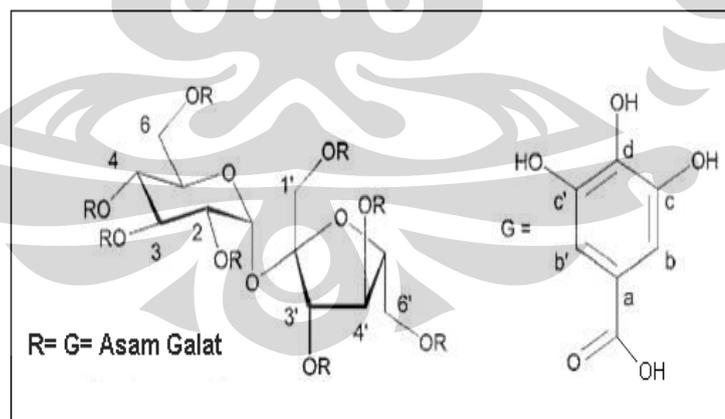
BAB 1

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Asam-3,4,5-trihidroksibenzoat (asam galat) dan turunannya merupakan senyawa polifenolik yang banyak dimanfaatkan sebagai antioksidan, antiinflamasi, antifungi, antikarsinogenik dan lain-lain. Dalam kehidupan sehari-hari asam galat ditemukan pada: daun teh hijau, teh hitam, delima, kulit kayu oak, anggur dan lainnya (Ximenes, 2010).

Dalam pengelompokannya, asam galat termasuk golongan *tannin* pada senyawa polifenolik. *Tannin* dibagi menjadi dua bagian, yaitu *tannin* terhidrolisis (*hydrolyzable tannin*) dan *tannin* terkondensasi (*nonhydrolyzable/condensed tannin*). *Tannin* terhidrolisis umumnya merupakan produk ester yang berasal dari reaksi glukosa atau senyawa sakarida lainnya dengan asam galat (Hagerman, 2002). Hal ini sesuai dengan reaksi esterifikasi yang merupakan reaksi antara asam karboksilat (gugus karboksilat dari asam galat) dan alkohol (gugus alkohol pada sakarida). Bila digunakan sakarida berupa sukrosa, asam galat dapat bereaksi hingga delapan molekul dengan satu molekul sukrosa. Hal ini tergambar pada Gambar 1.1.



Gambar 1.1. Ester antara sukrosa dengan asam galat

Produk ester yang terbentuk dapat berfungsi sebagai antioksidan yang bermanfaat untuk menunda, memperlambat dan mencegah proses oksidasi lipid, contohnya senyawa fenolik yang memiliki gugus hidroksil akan menyumbangkan atom H kepada radikal bebas sehingga radikal tersebut tidak lagi bersifat reaktif.

Reaksi esterifikasi memiliki energi aktivasi yang tinggi sehingga untuk mempercepat tercapainya kesetimbangan digunakan suatu katalis. Katalis yang digunakan dapat berfasa sama dengan substratnya disebut katalis homogen dan sebagai katalis heterogen yang berupa padatan dalam sistem fasa larutan atau gas. Dibandingkan sistem katalisis homogen, katalisis heterogen memiliki beberapa keunggulan, diantaranya: katalis mudah dipisahkan, stabil pada suhu yang relatif tinggi sehingga dapat digunakan secara berulang, dapat digunakan untuk reaksi kontinu yang lazim digunakan dalam suatu skala besar (industri) dan tidak korosif pada reaktor (Tanabe, 1981).

Beberapa penelitian mengenai katalis heterogen telah banyak dilakukan. Katalis padat bersifat kurang reaktif dibandingkan dengan katalis homogen, tapi Junzo dan Jonji (2010) berhasil mensintesis asam-4-hidroksibenzoat dari 4-hidroksibenzaldehid dan alkohol dengan menggunakan katalis $ZnCl_2$ yang diirradiasi gelombang mikrowave, yang bertujuan untuk mengaktivasi reaktan sehingga produk dapat terbentuk lebih cepat.

Sedangkan Abdullah (2010) melakukan penelitian mengenai reaksi esterifikasi asam-4-hidroksibenzoat dan sukrosa menggunakan katalis H_2SO_4/SiO_2 , dimana produknya dapat berfungsi sebagai antioksidan.

Sementara itu, Piaoping (2005) melakukan penelitian dengan membandingkan metode sol-gel dan metode impregnasi dalam pembuatan katalis heterogen H_2SO_4/SiO_2 yang akan digunakan untuk reaksi kondensasi aldol dari sikloheksanon. Hasilnya, katalis dengan metode sol-gel menghasilkan persentase dan selektivitas produk yang lebih besar daripada katalis dengan metode impregnasi.

Pada penelitian ini digunakan H_2SO_4/SiO_2 sebagai katalis heterogen asam. Silika (SiO_2) dipilih sebagai bahan pendukung katalis karena immobilisasi asam-asam protik pada silika gel dapat memberikan persentase hasil reaksi yang lebih baik (mencapai 98%) dibanding dengan immobilisasi asam yang sama pada

permukaan alumina. Hal ini berkaitan dengan daya adsorpsi silika yang besar terhadap asam protik sehingga meningkatkan sifat asam Bronsted dan aktivitas katalitiknya (Chakraborti, 2009).

1.2 Perumusan Masalah

Penelitian yang dilakukan oleh Iman Abdullah (2010) pada reaksi esterifikasi asam-4-hidroksibenzoat dan sukrosa menghasilkan produk ester yang memiliki IC_{50} (Konsentrasi penghambatan 50%) sebesar 65,07 ppm. Pada penelitian ini digunakan asam galat dan sukrosa sebagai substrat sehingga diharapkan produk antioksidannya memiliki aktivitas yang lebih baik dengan nilai IC_{50} yang lebih kecil.

Pada penelitian yang dilakukan oleh Piaoping (2005), metode sol-gel yang digunakan dalam pembuatan katalis H_2SO_4/SiO_2 untuk reaksi kondensasi aldol dari sikloheksanon menghasilkan persentase hasil produk yang lebih besar dibandingkan katalis dengan metode impregnasi.

Pada penelitian ini akan dipelajari sintesis ester dari sukrosa dan asam galat dengan katalis H_2SO_4/SiO_2 dengan metode sol-gel serta membandingkannya dengan metode impregnasi.

1.3 Tujuan Penelitian

Tujuan penelitian ini antara lain:

- Melakukan sintesis katalis H_2SO_4/SiO_2 dengan metode immobilisasi sol-gel serta membandingkan aktivitas katalisisnya dengan metode impregnasi pada silika gel.
- Mempelajari pengaruh suhu reaksi, rasio mol reaktan, dan lamanya waktu pemanasan campuran reaktan dalam *oven microwave* sebelum reaksi esterifikasi.
- Mempelajari waktu optimum reaktan dipanaskan ke dalam *oven microwave*
- Menguji aktivitas antioksidan produk dengan menggunakan metode DPPH (1,1-difenil-2-pikrilhidrazil).

1.4 Hipotesis

Aktivitas katalisis $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$ yang dibuat dengan metode sol-gel lebih baik daripada katalis $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$ yang dibuat dengan metode impregnasi pada silika gel (Piaoping, 2005) dan produk reaksi esterifikasi asam galat dan sukrosa akan memiliki aktivitas antioksidan lebih baik dibandingkan produk reaksi esterifikasi antara asam-4-hidroksibenzoat dan sukrosa (Abdullah, 2010).

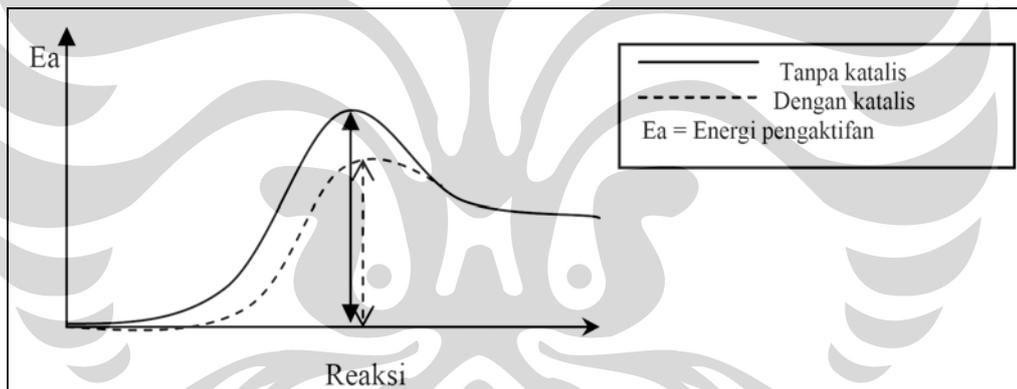


BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Katalis

Katalis adalah zat kimia yang ditambahkan ke dalam campuran reaksi untuk mempercepat laju reaksi mencapai keadaan kesetimbangan. Katalis bereaksi dengan reaktan menghasilkan intermediet reaktif yang selanjutnya menghasilkan produk reaksi (Wibowo, Widajanti, 2004). Energi aktivasi adalah energi minimum yang dibutuhkan untuk menghasilkan produk (Atkins, P.W., 1997). Rendahnya energi aktivasi akan membuat semakin banyak reaktan yang dapat melampaui energi tersebut sehingga laju reaksi bertambah. Perbedaan suatu reaksi dengan dan tanpa katalis dapat dilihat pada Gambar 2.1.



Gambar 2.1. Kurva hubungan antara katalis dengan energi aktivasi

[Sumber: Al-Abadleh, A. Hind, V.H.Grassian, 2003]

Katalis tersusun dari komponen-komponen yang menunjang sifat dan fungsi katalis yang diharapkan. Komponen-komponen tersebut meliputi: (Wibowo, Widajanti, 2004)

1. Sisi aktif/pusat aktif merupakan bagian terpenting dari katalis yang berfungsi untuk mempercepat mengarahkan reaksi, dimana reaktan terikat dan mengkonversi reaktan secara selektif menjadi produk.

2. Penyangga/pendukung; komponen ini ditambahkan dalam preparasi katalis yang merupakan tempat terdistribusinya sisi aktif katalis. Fungsi dari penyangga adalah menaikkan luas permukaan katalis, menghasilkan kekuatan mekanik suatu bahan katalis yang mudah rapuh dan menstabilkan struktur aktif katalis.
3. Promotor berfungsi untuk meningkatkan kinerja katalis seperti aktivitas, stabilitas dan katalis.

Berdasarkan fasanya, katalis dapat dibagi menjadi tiga yaitu katalis heterogen yang mempunyai fasa berbeda dengan reaktan, interaksi yang biasanya terjadi adalah interaksi padat-cair atau padat-gas; Katalis homogen yang mempunyai fasa yang sama dengan reaktan, interaksi yang biasanya terjadi adalah interaksi cair-cair; dan katalis enzim/biokatalis yang mempunyai fasa berada antara katalis homogen dan heterogen), biasanya berupa molekul protein dengan ukuran koloid (Al-Abadleh, 2003).

2.2 Katalis Heterogen

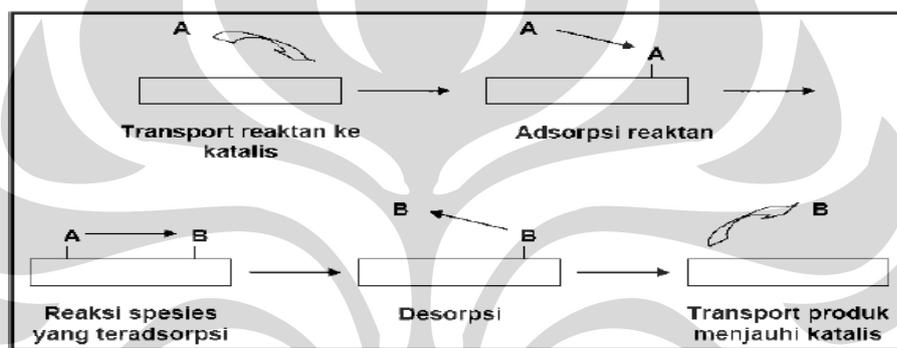
Katalis heterogen merupakan katalis yang paling banyak digunakan dalam proses produksi pada industri. Katalis heterogen yang digunakan disesuaikan dengan fasa reaktan dan bersifat tidak larut dalam sistem reaksi. Umumnya katalis ini berupa padatan dan interaksinya terjadi pada permukaan padat-cair atau padat-gas (<http://www.dielselset.com>, 2010).

Keunggulan menggunakan katalis heterogen dibandingkan dengan katalis homogenya adalah: mudah dipisahkan antara produk dan katalis, aktivitas dan selektivitas katalis tinggi, katalis tidak membuat korosi pada kolom reaksi/reaktor, dapat digunakan secara berulang setelah diregenerasi, dan lebih stabil terhadap perlakuan panas sehingga reaksi dapat dilakukan pada suhu tinggi (Tanabe, 1981).

Reaksi proses katalisis heterogen lebih kompleks karena katalis tidak terdistribusi secara seragam dalam medium reaksi sehingga terdiri dari beberapa tahap sebagaimana tergambar pada Gambar 2.2.:

1. Transport reaktan ke permukaan katalis
2. Interaksi antara reaktan dengan katalis (adsorpsi)
3. Reaksi antara spesi-spesi teradsorpsi untuk menghasilkan produk
4. Desorpsi produk dari permukaan katalis
5. Transport produk menjauhi katalis

Tahap 1 dan 5 merupakan suatu tahap transport fisik, tahap 2 dan 4 adalah interaksi antara substrat dengan katalis yang melibatkan perubahan kimia, sedangkan tahap 3 terjadi penurunan energi aktivasi reaksi (Wibowo, widajanti., 2004).



Gambar 2.2. Mekanisme reaksi pada permukaan katalis heterogen

[Sumber: Wibowo, Widajanti, 2004]

2.3 Metode Sol-Gel

Pada tahun 1971, Dislich berhasil membuat gelas borosilikat pada suhu ruang dengan menggunakan logam alkoksida. Semenjak itu, pembuatan bahan-bahan keramik dan gelas mendapat perhatian untuk dikembangkan dengan proses sol-gel. Metode sol-gel merupakan suatu metode yang digunakan untuk menghasilkan bahan-bahan keramik anorganik melalui reaksi kimia di dalam suatu larutan pada temperatur ruang. Proses ini dapat menghasilkan suatu bahan berupa keramik, fiber, komposit yang mempunyai kristal halus, tingkat kemurnian yang tinggi serta homogen.

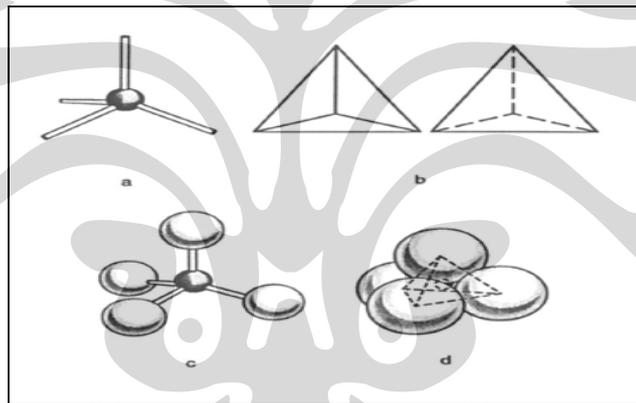
Proses pembentukan silika gel melalui proses sol-gel seperti terlihat pada Gambar 2.3 sangat dipengaruhi oleh komposisi logam alkoksida, air, pH dan suhu. Keberhasilan proses sol-gel sangat tergantung pada proses hidrolisis dan

2.4 Silika

2.4.1 Silikon Dioksida

Silika, SiO_2 , murni terdapat dalam dua bentuk, yaitu kuarsa dan kristobalit. Di alam, silika berada di urutan kedua setelah oksigen berdasarkan kelimpahannya ($\pm 28\%$ dari kerak bumi). Bersama-sama dengan oksida magnesium, kalsium, aluminium dan besi, silikon dioksida membentuk mineral silikat yang terkandung dalam bebatuan dan tanah (Cotton & Wilkinson, 1989).

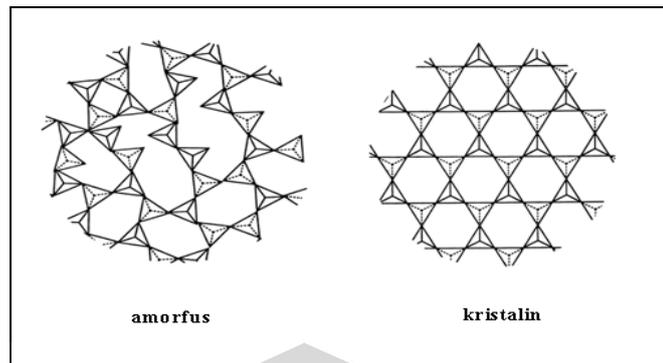
Si selalu terikat secara tetrahedral kepada empat atom oksigen yang berada pada sudut-sudut tetrahedron seperti terlihat pada Gambar 2.4. Ion oksigen jauh lebih besar daripada ion Si^{4+} sehingga ion-ion oksigen membentuk struktur tetrahedral dan ion silika terdapat pada lubang tetrahedral.



Gambar 2.4. Representasi koordinasi tetrahedral antara oksigen dengan silikon: (a) model bola dan batang, (b) tetrahedron solid, (c) kerangka tetrahedron, (d) model ruang terisi (rapat kemas).

[Sumber: Bergna, 1994]

Silika alam dapat berupa kristalin seperti pada kuarsa, kristobalit, tridimit, koesit dan stishovit, atau berupa amorfus seperti dalam opal. Silika kristalin memiliki susunan unit SiO_4 yang teratur sedangkan pada silika amorf susunannya acak, seperti terlihat pada Gambar 2.5. Perbedaan struktur pada silika tersebut menyebabkan adanya perbedaan densitas pada berbagai jenis silika dan dapat dilihat pada Tabel 2.1



Gambar 2.5. Representasi dua dimensi susunan unit-unit tetrahedral $[\text{SiO}_4]^{4-}$: amorfus dan kristalin

[Sumber: Bergna, Horacio E, 1994]

Tabel 2.1. Densitas silika kristalin dan amorfus

| Silica | Densitas (g/mL pada 273 K) |
|----------------------|----------------------------|
| Koesit | 3,01 |
| α -Quartz | 2,65 |
| β -Quartz | 2,53 |
| β -Tridimit | 2,26 |
| β -kristobalit | 2,21 |
| Silica amorf | 2,20 |

[Sumber: Bergna, 1994]

Salah satu alternatif mendapatkan sumber silika adalah dari kaolin atau “kaolinite” yang merupakan mineral lempung/ *clay* dengan formula $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Kaolin mengandung SiO_2 sekitar 50% sehingga kaolin dapat digunakan sebagai alternatif sumber SiO_2 untuk pembuatan silika gel. (Sari, 2004). Untuk memperoleh silika dari kaolin, diperlukan tahapan sebagai berikut :

- Pemanasan kaolin dengan suhu tinggi (800°C) untuk membentuk kaolin metastabil agar ikatan Si-O-Al menjadi lemah.
- Sistem refluks dengan suhu 100°C dan menambahkan aquaregia untuk memutus ikatan Si-O-Al sehingga didapat padatan silika.

2.4.2 Silika Gel

Silika gel adalah padatan amorf dan berpori yang terbentuk dari proses polimerisasi asam silikat. Ide pembuatan silika gel ini pertama kali dikemukakan oleh Sir Thomas Graham (1861). Silika gel bersifat inert, netral, luas permukaannya besar, dan memiliki daya adsorpsi besar. Sifat fisik silika gel bergantung pada kondisi preparasinya, namun umumnya memiliki diameter pori 2200 – 2600 pm, luas permukaan 750 – 800 m² g⁻¹ dan densitas 0,67 – 0,75 g cm⁻³ (Greenwood & Earnshaw, 1989). Pemanfaatan silika gel banyak digunakan sebagai adsorben anorganik, penyerap air dan sebagai fasa diam dalam kromatografi lapisan tipis dan kromatografi gas.

Silika gel yang memiliki daya adsorpsi yang tinggi, luas permukaan pori yang besar sangat baik digunakan sebagai padatan pendukung katalis. Sebagai contoh, asam perklorat yang diimmobilisasi pada permukaan silika akan memiliki aktivitas katalitik yang superior untuk reaksi esterifikasi karena berhubungan dengan kemampuan silika dalam meningkatkan sifat asam Bronsted perklorat tersebut (Chakraborti, 2009).

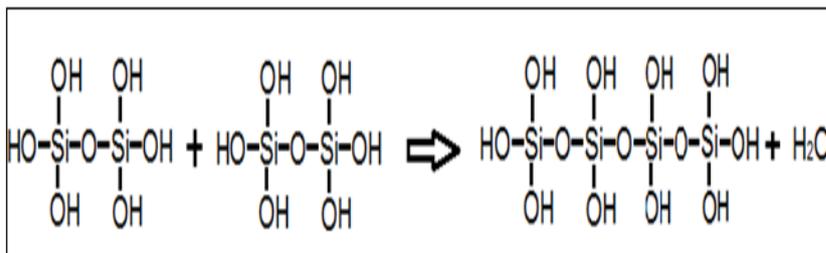
Untuk membuat silika gel, silika (SiO₂) direaksikan dengan natrium karbonat pada suhu 800°C membentuk natrium silikat (*water glass*) yang bersifat larut dalam air.



Larutan natrium silikat yang diperoleh kemudian ditambah dengan H₂SO₄ untuk membentuk asam silikat.



Gel SiO₂ terbentuk akibat terjadinya kondensasi Si(OH)₄ membentuk rantai siloksan (-Si-O-Si-) sebagaimana tergambar pada Gambar 2.6. Kemudian rantai siloksan akan mengalami *crosslinking* membentuk jaringan tiga dimensi.



Gambar 2.6. Pembentukan ikatan siloksan

Dari proses polimerisasi dan *crosslinking* tersebut terbentuk asam polisilikat dengan komposisi yang bervariasi $[\text{SiO}_x(\text{OH})_{4-2x}]_n$. Dengan semakin panjangnya rantai siloksan yang terbentuk (semakin banyak unit $\text{Si}(\text{OH})_4$ yang berpolimerisasi kondensasi), kelarutan asam (poli)silikat menjadi semakin menurun, sehingga akhirnya terbentuk gel (Sari, 2004). Kecenderungan penurunan kelarutan ini dapat dilihat pada Tabel 2.2.

Tabel 2.2. Kelarutan asam silikat dalam air

| Formula | N | Nama | Kelarutan dalam air pada 20°C, mol/L |
|--------------------------------------|-----|------------------------|--------------------------------------|
| $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ | 0,5 | Asam disilikat | 20×10^{-4} |
| H_2SiO_3 | 1 | Asam metasilikat | 10×10^{-4} |
| $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ | 1,5 | Asam piroasilikat | $9,6 \times 10^{-4}$ |
| H_4SiO_4 | 2 | Asam ortosilikat | 7×10^{-4} |
| $\text{H}_{10}\text{Si}_2\text{O}_9$ | 2,5 | Asam pentahidrosilikat | $2,9 \times 10^{-4}$ |

[Sumber: Greenwood & Earnshaw, 1989]

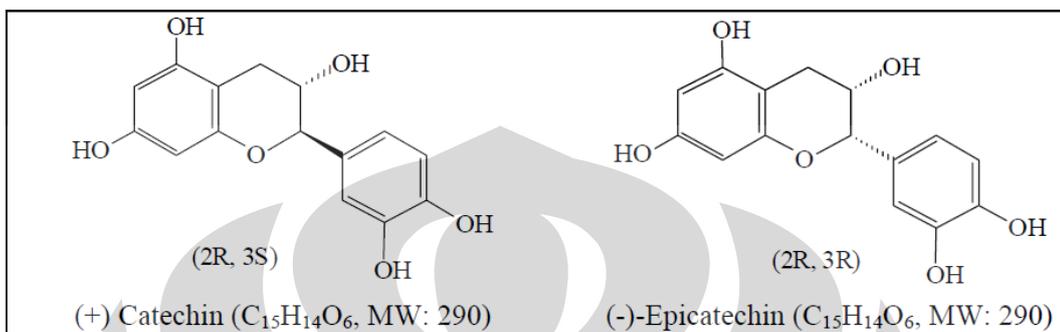
Selanjutnya, melalui proses pengeringan di dalam oven, molekul air terlepas sehingga terbentuk silika gel dengan menyisakan gugus-gugus silanol pada permukaannya.



2.5 Asam-3,4,5-trihidroksibenzoat

Asam-3,4,5-trihidroksibenzoat (asam galat) merupakan golongan *tannin* pada senyawa polifenol. Subdivisi pada golongan *Tannin*, yaitu; *Tannin*

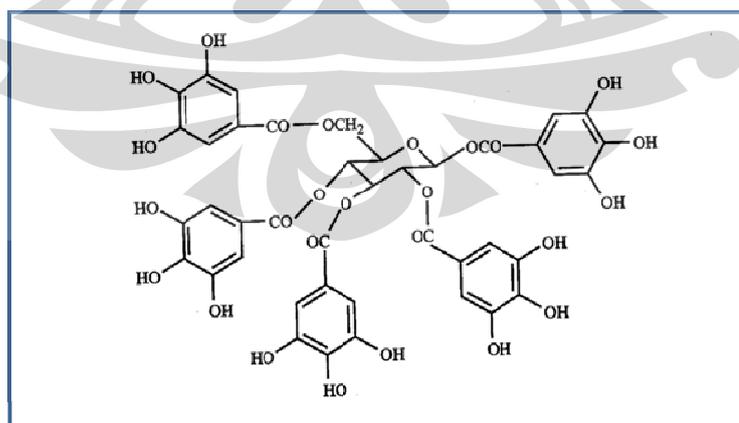
terhidrolisis yang terdiri dari golongan *gallotannin*, *ellagotannin* dan gabungan keduanya, sedangkan *tannin* terkondensasi merupakan golongan polifenolik yang mengikat senyawa *flavonoid*, seperti; *catechin*, *epicatechin*, dan lainnya. Beberapa contoh *tannin* terkondensasi dapat dilihat pada Gambar 2.7.



Gambar 2.7. Tannin terkondensasi

[Sumber: Hagerman, 2002]

Produk ester yang merupakan turunan asam galat adalah kelompok *gallotannin*. *Gallotannin* merupakan gabungan antara glukosa atau kelompok sakarida lainnya dengan asam galat. Senyawa paling sederhana pada *gallotannin* adalah PGG (*Pentagalloyl glucose/β-1,2,3,4,6-Pentagalloyl-O-D-Glucopyranose*) sebagaimana tergambar pada Gambar 2.8 (Hagerman, 2002).



Gambar 2.8. Produk ester dari tannin terhidrolisis

[Sumber: Hagerman, 2002]

2.6 Reaksi Esterifikasi

Reaksi esterifikasi adalah suatu reaksi antara asam karboksilat dan alkohol membentuk ester. Ester ialah suatu senyawa yang mengandung gugus $-\text{CO}_2\text{R}$ dengan R dapat berupa alkil maupun aril. Reaksi esterifikasi dengan katalis asam merupakan reaksi bersifat dapat balik (*reversible*). Laju esterifikasi asam karboksilat tergantung pada halangan sterik dalam alkohol dan asam karboksilat. Kekuatan asam dari asam karboksilat hanya memberi pengaruh yang kecil dalam laju pembentukan ester. Reaktifitas senyawa alkohol pada reaksi esterifikasi adalah sebagai berikut:



Sedangkan reaktifitas asam karboksilat terhadap reaksi esterifikasi adalah:



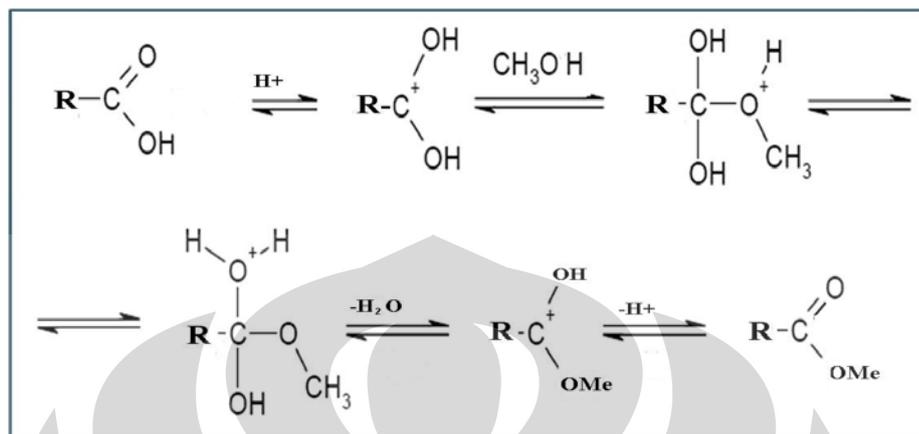
Persamaan untuk reaksi antara sebuah asam RCOOH dengan sebuah alkohol $\text{R}'\text{OH}$ (dimana R dan R' bisa sama atau berbeda) tergambar pada Gambar 2.9.



Gambar 2.9. Reaksi esterifikasi

[Sumber: Hart, Harold, et al., 2003]

Mekanisme reaksi esterifikasi yang dikatalisis asam (antara asam karboksilat dengan methanol) sebagaimana tergambar pada Gambar 2.10.



Gambar 2.10. Mekanisme reaksi esterifikasi dengan katalis asam

Ester juga dapat dibuat dari reaksi-reaksi antara alkohol dengan asil klorida atau anhidrida asam. Jika asil klorida ditambahkan kedalam sebuah alkohol, maka reaksi yang terjadi cukup progresif (bahkan berlangsung hebat) pada suhu kamar menghasilkan sebuah ester dan gas hidrogen klorida. Reaksi-reaksi dengan anhidrida asam berlangsung lebih lambat dibanding reaksi-reaksi yang serupa dengan asil klorida, dan biasanya reaksi perlu dibantu dengan pemanasan.

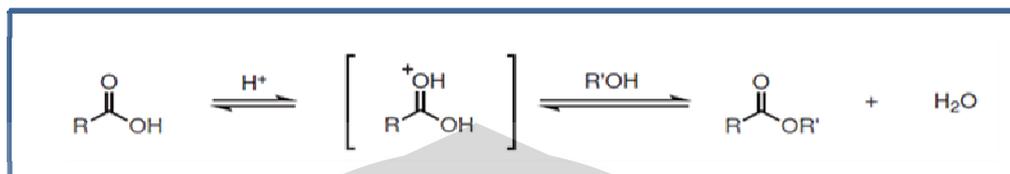
2.6.1 Esterifikasi dengan Katalis Basa

Basa dalam reaksi pembentukan ester dapat berfungsi sebagai katalis pada satu waktu, namun bersifat nonkatalis pada suatu kesempatan lain. Katalis basa tidak cocok untuk reaksi esterifikasi karena ester akan terhidrolisis ketika reaksi berlangsung dalam medium air. Untuk beberapa reaksi yang terbatas, biasanya digunakan pelarut bukan air dalam reaksi tersebut, misalnya dengan menggunakan katalis KOH/KOMe dalam gliserin. Katalis basa lain yang dapat digunakan adalah 4-dimetilaminopiridina (DMAP). (Junzo & Joji, 2010).

2.6.2 Esterifikasi dengan Katalis Asam

Katalis Asam Bronsted

Asam bronsted merupakan katalis yang sering digunakan dalam reaksi esterifikasi seperti tergambar pada Gambar 2.11.



Gambar 2.11. Reaksi esterifikasi dengan katalis asam

[Sumber: Junzo Otera; Jonji Nishikido., 2010]

Jika reagen yang direaksikan bersifat tahan/tidak rusak oleh asam, reaksi biasanya dilakukan dengan katalis seperti HCl, HBr, H₂SO₄, NaHSO₄, ClSO₃H, NH₂SO₃H, H₃PO₄, HBF₄, CH₃COOH, dan lain-lain. Jika keasaman katalis tidak cukup tinggi untuk mengaktifasi reaksi, dapat digunakan kombinasi asam dengan aktivator lain. Misalnya esterifikasi antara fenol dengan asam karboksilat, alifatik maupun aromatik, yang sulit dilakukan pada kondisi normal dapat dikatalisis dengan menggunakan kombinasi H₃BO₃ dan H₂SO₄.

Cara lain untuk mengaktifkan katalis asam adalah dengan menggunakan gelombang *microwave*. Reaksi esterifikasi dengan H₂SO₄, yang biasanya membutuhkan waktu reaksi sangat lama pada teknik refluks, dapat dilakukan pada suhu ruang hanya dalam waktu beberapa jam dengan menggunakan gelombang ultrasonik. Selain itu, cairan ionik yang bersifat asam Bronsted juga dapat berfungsi sebagai katalis dan pelarut dalam reaksi esterifikasi. Cairan ionik asam dapat mengkatalisis reaksi esterifikasi yang berlangsung dalam medium air. Sementara itu dengan meng-immobilisasi cairan ionik pada suatu padatan pendukung dapat meningkatkan efektifitas penggunaannya karena katalis yang bersangkutan dapat dipakai ulang untuk reaksi (Junzo & Jonji, 2010).

2.7 Antioksidan

Antioksidan adalah senyawa yang mempunyai struktur molekul yang dapat memberikan elektronnya dengan cuma-cuma kepada molekul radikal bebas tanpa terganggu sama sekali dan dapat memutus reaksi berantai dari radikal bebas. Antioksidan didefinisikan sebagai senyawa yang dapat menunda, memperlambat dan mencegah proses oksidasi lipid. Terdapat tiga macam antioksidan yaitu :

1. Antioksidan yang dibuat oleh tubuh kita sendiri yang berupa enzim antara lain superoksida dismutase, glutathione peroxidase, perhidrase dan katalase.
2. Antioksidan alami yang dapat diperoleh dari tanaman atau hewan yaitu tokoferol, vitamin C, betakaroten, flavonoid dan senyawa fenolik.
3. Antioksidan sintetik yang dibuat dari bahan-bahan kimia yaitu Butylated Hydroxyanisole (BHA), BHT, TBHQ, PG dan NDGA yang ditambahkan dalam makanan untuk mencegah kerusakan lemak.

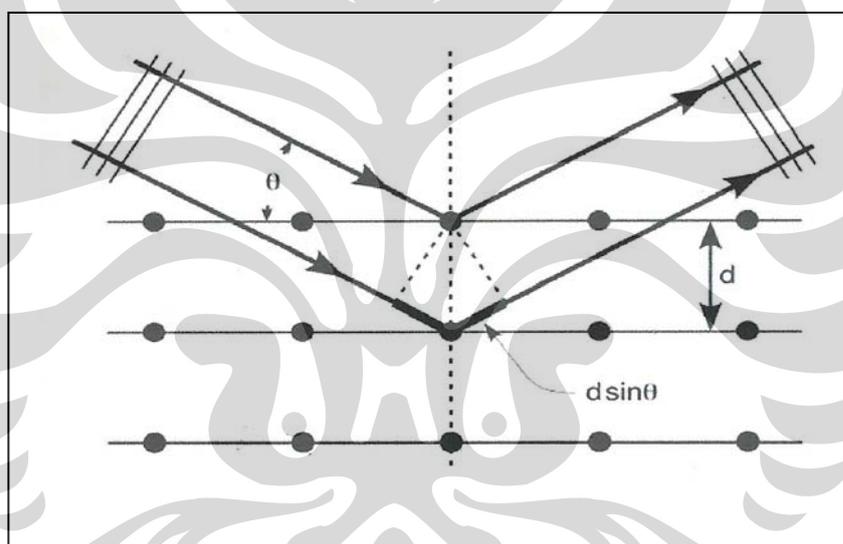
Radikal bebas adalah atom atau molekul yang tidak stabil dan sangat reaktif karena mengandung satu atau lebih elektron tidak berpasangan pada orbital terluarnya. Untuk mencapai kestabilan atom atau molekul, radikal bebas akan bereaksi dengan molekul disekitarnya untuk memperoleh pasangan elektron. Reaksi ini akan berlangsung terus menerus dalam tubuh dan bila tidak dihentikan akan menimbulkan berbagai penyakit seperti kanker, jantung, katarak, penuaan dini, serta penyakit degeneratif lainnya sehingga tubuh memerlukan suatu substansi penting yaitu antioksidan yang mampu menangkap radikal bebas tersebut sehingga tidak dapat menginduksi suatu penyakit (Kikuzaki, 2002; Sibuea, 2003; dan Halliwell, 2000).

Sumber radikal bebas, bisa berupa sumber endogen maupun eksogen. Sumber endogenus berasal dari hasil metabolisme tubuh yang berlangsung secara normal, dan tubuh memiliki enzim antioksidan alami yang dapat menangkalnya, sedangkan sumber radikal bebas eksogen berasal dari luar sistem tubuh, diantaranya sinar UV dan zat kimia polutan.

2.8 Karakterisasi Katalis

2.8.1 Difraksi Sinar-X

Difraksi sinar-X merupakan metode untuk menentukan struktur kristal dari suatu padatan dengan cara hamburan sinar-X. Prinsip dasar XRD adalah hamburan elektron yang mengenai permukaan kristal sebagaimana tergambar pada Gambar 2.12. Bila sinar dilewatkan ke permukaan kristal, sebagian sinar tersebut akan dihamburkan dan sebagian lagi akan diteruskan ke lapisan berikutnya. Sinar yang dihamburkan akan berinterferensi konstruktif (menguatkan) dan destruktif (melemahkan). Hamburan sinar yang berinterferensi konstruktif inilah yang digunakan untuk analisis (Hura, 2007).



Gambar 2.12. Difraksi sinar-X pada suatu kristal

[<http://digilib.unnes.ac.id>, 2010]

Jika 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 dan destruktif. Interferensi konstruktif terjadi bila berkas sinar-X yang dihamburkan berada dalam keadaan satu fasa.

Melalui analisis XRD dapat diketahui dimensi kisi (d adalah jarak antar kisi) dalam struktur mineral sehingga dapat ditentukan apakah suatu material mempunyai kerapatan yang tinggi atau tidak dan dapat diketahui dari persamaan

Bragg, yaitu nilai sudut difraksi θ yang berbanding terbalik dengan nilai d (jarak antar kisi dalam kristal), sesuai dengan persamaan Bragg:

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

dengan:

n = orde difraksi

d = jarak antar kisi

θ = sudut difraksi

λ = panjang gelombang sinar x

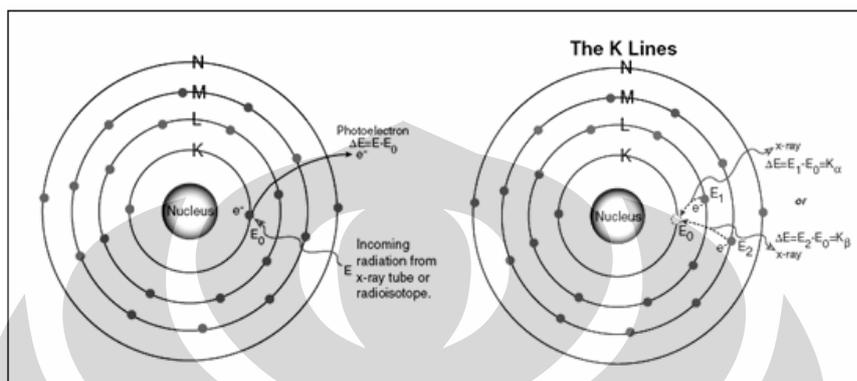
Dari hasil pengukuran XRD didapat nilai d , sudut 2θ dan intensitasnya. Senyawa dan struktur sampel dapat diketahui dengan cara membandingkannya dengan data standar.

2.8.2 Fluoresensi Sinar-X

Metode XRF (*X-Ray Fluorescence*) digunakan untuk menentukan komposisi unsur suatu material secara kualitatif dan kuantitatif. Kelemahan dari metode XRF adalah tidak dapat mengetahui senyawa dan struktur apa yang dibentuk oleh unsur-unsur yang terkandung dalam material serta tidak dapat menganalisis unsur di bawah nomor atom 10.

Analisa menggunakan XRF dilakukan berdasarkan identifikasi dan pencacahan sinar X karakteristik yang terjadi dari peristiwa efek fotolistrik. Apabila terjadi eksitasi sinar X yang berasal dari tabung X-Ray atau sumber radioaktif lalu mengenai sampel, sinar X tersebut dapat diabsorpsi oleh material dan dapat terjadi efek fotolistrik, yaitu proses di mana sinar-X diabsorpsi oleh atom dengan cara mentransfer energinya pada elektron yang terdapat pada kulit 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 23 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. Jenis spektrum X-Ray dari sampel yang diradiasi akan menggambarkan puncak-puncak pada intensitas yang berbeda seperti pada Gambar 2.13. (<http://www.fastcomtec.com/fwww/xray/xrf.htm>,2010).



Gambar 2.13. Proses terbentuknya sinar-X karakteristik X-Ray Fluorescence Spectroscopy

[<http://www.fastcomtec.com/fwww/xray/xrf.html>, 2010]

2.8.3 Spektroskopi Infra Merah (FT-IR)

Spektroskopi infra merah merupakan teknik spektroskopi untuk mengidentifikasi gugus-gugus fungsional yang terdapat pada suatu senyawa organik. Pada dasarnya inti-inti atom yang terikat oleh ikatan kovalen dapat mengalami getaran (vibrasi) atau osilasi. Bila suatu molekul menyerap radiasi infra merah, energi yang diserap akan menyebabkan kenaikan dalam amplitudo getaran atom-atom di dalamnya. Atom dalam molekul bervibrasi secara konstan baik berupa uluran (*stretching*) maupun tekukan (*bending*). Dengan demikian, molekul berada dalam keadaan vibrasi tereksitasi sehingga energi yang terserap ini akan dilepas kembali dalam bentuk panas bila molekul itu kembali ke keadaan dasar.

Banyaknya energi yang diserap oleh suatu ikatan bergantung pada perubahan dalam momen ikatan seperti vibrasi atom-atom yang saling berikatan. Oleh sebab itu, tipe ikatan yang berbeda akan menyerap radiasi infra merah pada panjang gelombang yang berbeda pula, sehingga spektroskopi infra merah dapat digunakan untuk tujuan kualitatif yaitu untuk mengidentifikasi berbagai gugus

fungsi yang terdapat dalam senyawa yang diujikan (Fleming, I & Williams, D.H., 1980).

Spektrum infra merah meliputi panjang gelombang antara 2,5 – 16 μm atau setara dengan bilangan gelombang, $\nu = 4000 - 625 \text{ cm}^{-1}$. Daerah antara 1300 – 1000 cm^{-1} sering disebut sebagai daerah sidik jari dimana sejumlah serapan pada daerah ini merupakan karakteristik dari tiap-tiap senyawa, tetapi pada daerah ini sulit untuk menentukan gugus fungsi di dalam suatu senyawa karena terjadinya uluran dan tekukan suatu atom dalam molekulnya. Daerah yang lebih tepat untuk menentukan gugus fungsi yang spesifik dari tiap senyawa adalah daerah gugus fungsional yang berada pada bilangan gelombang 4000 hingga 1300 cm^{-1} .

2.8.4 *High Performance Liquid Chromatography (HPLC)*

Kromatografi merupakan cara pemisahan komponen campuran berdasarkan perbedaan sifat dalam distribusi kesetimbangan dari dua komponen yang berbeda fasanya, yaitu fasa mobil dan fasa stasioner. Fasa stationer ini ditempatkan pada kolom serta dialiri fasa mobil dengan aliran yang diatur oleh suatu pompa.

Keunggulan HPLC dari kromatografi cair lainnya adalah: (Sunardi, 2006)

1. Kolom HPLC dapat dipakai berulang kali tanpa harus diregenerasi
2. Tercapainya pemisahan yang memuaskan pada kolom
3. Peralatan HPLC dapat dioperasikan secara otomatis dan kuantitatif
4. Waktu analisis yang relatif singkat
5. Untuk keperluan preparatif dapat dilakukan dalam skala besar.

HPLC secara mendasar merupakan perkembangan tingkat tinggi dari kromatografi kolom. Selain dari pelarut yang menetes melalui kolom dibawah grafitasi, didukung melalui tekanan tinggi sampai dengan 400 atm yang membuatnya lebih cepat. HPLC memperbolehkan penggunaan partikel yang berukuran sangat kecil untuk material terpadatkan dalam kolom sehingga akan memberi luas permukaan yang lebih besar berinteraksi antara fase diam dan molekul-molekul yang melintasinya sehingga memungkinkan pemisahan yang lebih baik dari komponen-komponen dalam campuran.

Perkembangan yang lebih luas melalui kromatografi kolom mempertimbangkan metode pendeteksian yang dapat digunakan. Metode-metode ini sangat otomatis dan peka. Dalam HPLC ada dua jenis kolom dan pelarut yaitu fasa normal dan fasa terbalik. Pada fasa normal kolom (fasa diam) diisi dengan partikel silika yang sangat kecil, kolom pada fasa normal bersifat polar dan fasa gerakanya bersifat nonpolar. Senyawa-senyawa polar dalam campuran melalui kolom akan melekat lebih lama pada silika yang polar dibandingkan dengan senyawa-senyawa nonpolar sehingga senyawa yang nonpolar kemudian akan lebih cepat melewati kolom. Waktu yang dibutuhkan oleh senyawa untuk bergerak melalui kolom menuju detektor disebut sebagai waktu retensi. Waktu retensi diukur berdasarkan waktu dimana sampel diinjeksikan sampai sampel menunjukkan ketinggian puncak yang maksimum dari senyawa itu. Senyawa yang berbeda memiliki waktu retensi yang berbeda pula. Untuk beberapa senyawa, waktu retensi akan sangat bervariasi bergantung pada :

- Tekanan yang digunakan (akan berpengaruh pada laju alir dari pelarut)
- Kondisi dari fasa diam (tidak hanya terbuat dari material apa, tetapi juga pada ukuran partikel)
- Komposisi yang tepat dari pelarut
- Suhu pada kolom

BAB 3 METODE PENELITIAN

3.1 Alat dan Bahan

3.1.1 Alat

Peralatan yang digunakan antara lain:

1. Alat-alat gelas laboratorium,
2. *Hot plate & magnetic stirrer*,
3. *Rotatory evaporator (rotavapor)*,
4. Kondensor
5. Tanur
6. Oven
7. XRF
8. FT-IR
9. HPLC
10. Buret
11. *Oven microwave*
12. XRD
13. UV-Vis
14. LC-MS

3.1.2 Bahan

Bahan yang diperlukan dalam penelitian ini adalah:

1. Kaolin sebagai sumber SiO₂
2. Indikator pH universal
3. Asam galat
4. Sukrosa
5. NaOH
6. Aquaregia
7. Na₂CO₃
8. Metanol
9. TEOS (Tetraetilorthosilikat)
10. H₂SO₄ pekat
11. Eter
12. Air demineral
13. Indikator PP
14. Akuabides
15. KHP
16. DMSO
17. Asetonitril
18. Asam asetat glasial 1%

3.2 Metode Kerja

Penelitian ini dimulai dengan membuat katalis H₂SO₄/SiO₂ menggunakan metode sol-gel dan impregnasi. Pada metode sol-gel, sumber silika menggunakan

Tetraetilortosilikat (TEOS) dan pada metode impregnasi, sumber silika menggunakan silika gel dari kaolin.

Dalam proses reaksi esterifikasi, dilakukan pada suhu 90°C dan 110°C, variasi rasio mol asam galat:sukrosa 2:3, 8:1 dan 9:1. Sebelum reaksi esterifikasi, reaktan dicampur dan dipanaskan dalam *oven microwave* selama 4 menit dan dibandingkan dengan 10 menit

3.2.1 Ekstraksi Silika dari Kaolin

Kaolin sebanyak 100 gram dipanaskan pada suhu 800°C dalam tanur selama 6 jam untuk menghasilkan kaolin metastabil. Kemudian ke dalam 40,0 gram kaolin metastabil ditambahkan 15 mL air, 280 mL HCl pekat dan 94 mL HNO₃ pekat (*aqua regia*), lalu direfluks pada suhu 100°C selama 4 jam dengan pengadukan merata. Setelah dingin, ke dalam campuran ditambahkan 90 mL HCl pekat dan 30 mL HNO₃ pekat untuk dilakukan refluks kembali pada suhu 100°C selama 4 jam. Hasil refluks disaring dan endapan SiO₂ dicuci dengan aquademin hingga bebas asam kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 110°C. Proses ekstraksi silika dari kaolin dapat dilihat pada Lampiran 2.

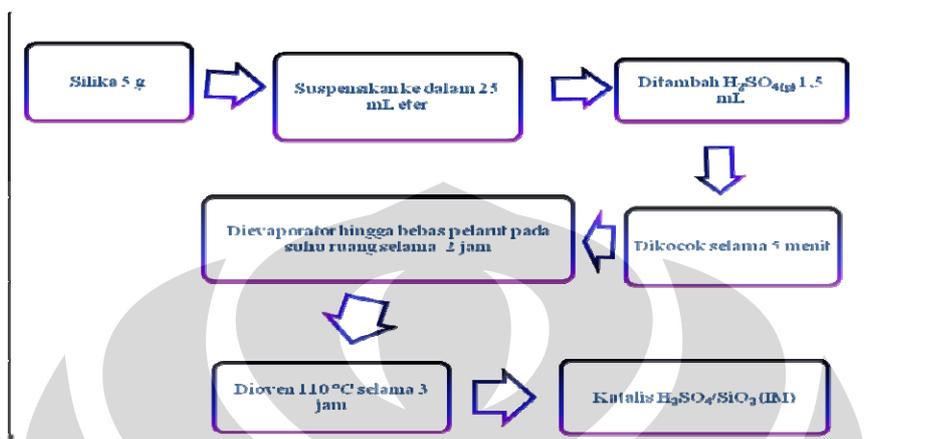
3.2.2 Pembuatan Silika Gel

SiO₂ yang dihasilkan dari kaolin dicampur dengan Na₂CO₃ dengan perbandingan mol 1 :1 kemudian digerus hingga halus dan homogen. Campuran dipanaskan dalam tanur pada suhu 800°C selama 3 jam, dan silikat yang dihasilkan didiamkan selama semalam, kemudian direndam dalam aquademin selama 12 jam. Endapan yang tersisa dipisahkan dari filtratnya dengan penyaringan, dan dicuci dengan aquademin. Air cucian dan filtrat dicampur dan ditambahkan larutan 3 M H₂SO₄ setetes demi setetes dengan pengadukan hingga terbentuk silika hidrosol, kemudian didiamkan selama 2 malam agar polimerisasi asam silikat berlangsung sempurna membentuk silika hidrogel. Gel SiO₂ yang terbentuk disaring dan dicuci hingga bening, kemudian dikeringkan hingga beratnya konstan dalam oven pada suhu 110°C (Sari, 2004). Proses pembuatan silika gel dapat dilihat pada Lampiran 3.

3.2.3 Pembuatan Katalis $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$

3.2.3.1 Katalis $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$ (IM)

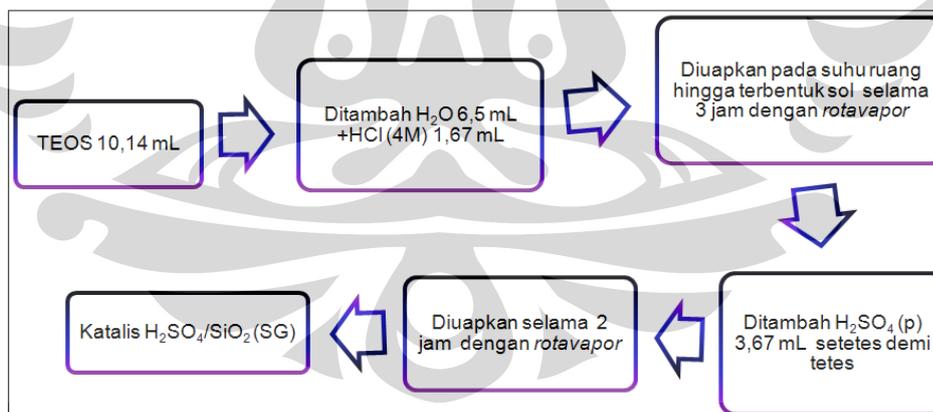
Proses pembuatan Katalis $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$ (SG) dapat dilihat pada Gambar 3.1.



Gambar 3.1. Bagan proses impregnasi (IM)

3.2.3.2 Katalis $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$ (SG)

Proses pembuatan Katalis $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$ (SG) dapat dilihat pada Gambar 3.2.



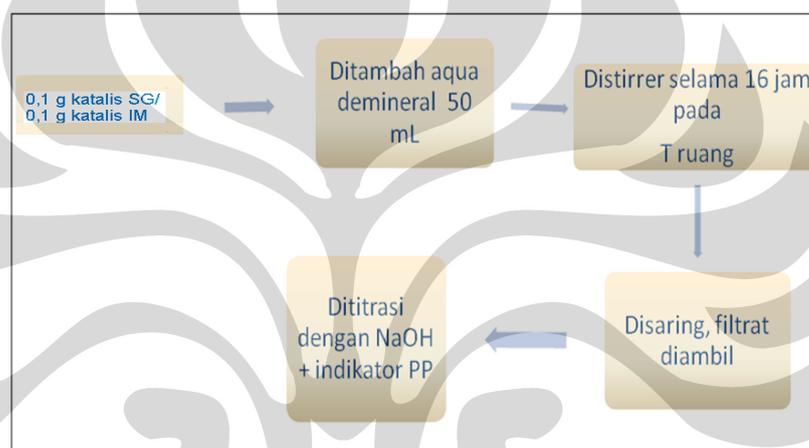
Gambar 3.2. Bagan Proses sol-gel (SG)

3.3 Karakterisasi Katalis H₂SO₄/SiO₂

Katalis sol-gel dan impregnasi H₂SO₄/SiO₂ dikarakterisasi dengan XRD, XRF, dan FT-IR.

3.4 Metode *Leaching*

Pengujian banyaknya asam yang terlepas pada katalis H₂SO₄/SiO₂ dapat dilakukan dengan metode *leaching*. Katalis distirrer selama 16 jam untuk dianalisis seberapa banyak H₂SO₄ yang terlepas dari katalis dengan titrasi menggunakan NaOH yang telah distandarisasi dengan KHP. Bagan metode *leaching* ditunjukkan pada Gambar 3.3.

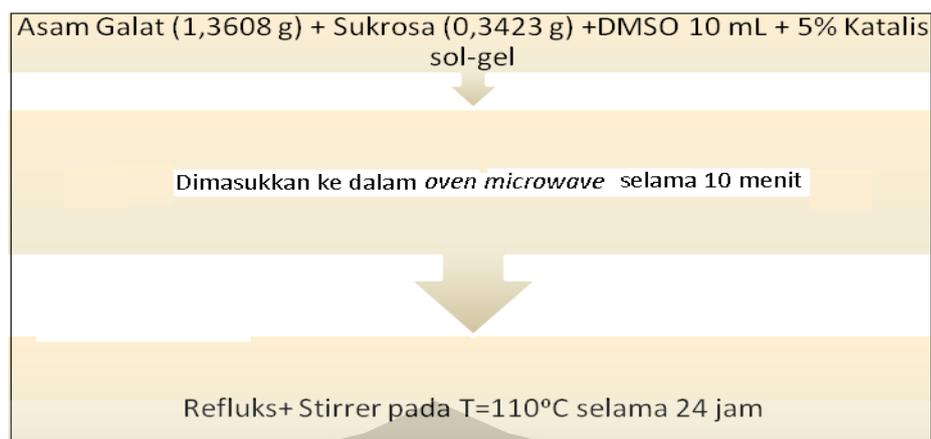


Gambar 3.3. Bagan metode *leaching*

3.5 Reaksi Esterifikasi Asam galat dengan Sukrosa

Reaksi esterifikasi dilakukan dengan cara mencampurkan asam galat, sukrosa, DMSO, dan katalis ke dalam reaktor labu bulat yang dilengkapi dengan kondensor dan termometer. Campuran dipanaskan sambil diaduk di atas *hotplate* dan *stirrer* dengan menggunakan sistem refluks.

Salah satu contoh formula reaksi esterifikasi dapat dilihat pada gambar 3.4.



Gambar 3.4. Bagan contoh formula reaksi esterifikasi

3.5.1 Variasi Reaksi Esterifikasi:

3.5.1.1 Reaksi Esterifikasi: Variasi suhu

Variasi suhu reaksi pada 90 dan 110°C dengan waktu reaksi 24 jam, jumlah katalis sol-gel 3% (g/mmol), rasio mol asam galat dan sukrosa 2:3, lama campuran reaktan dimasukkan ke dalam *oven microwave* 4 menit dan pelarut DMSO.

3.5.1.2 Reaksi Esterifikasi: Variasi waktu pemanasan dalam *oven microwave*

Campuran reaktan dimasukkan ke dalam *oven microwave* dengan variasi 4 menit dan 10 menit.

3.5.1.3 Reaksi Esterifikasi: Variasi rasio mol asam galat dan Sukrosa

Variasi rasio mol asam galat dan sukrosa yaitu 2:3, 8:1, dan 9:1 dengan waktu reaksi 24 jam, Suhu 110°C, 5% katalis, lama campuran reaktan dimasukkan ke dalam *oven microwave* selama 10 menit dan pelarut DMSO.

3.6 Analisis Produk Ester

3.6.1 Analisis HPLC

Penentuan persen konversi reaksi dilakukan dengan menggunakan instrumen *High Performance Liquid Chromatography* (HPLC). Pada pengukuran ini, sisa asam galat dan produk ester yang terbentuk dianalisis baik secara

kualitatif maupun kuantitatif. Analisis kualitatif dapat dilakukan dari kesamaan waktu retensi (t_R) sedangkan kuantitatif dari luas area peak.

Kolom yang digunakan adalah C_{18} fasa terbalik dengan eluen asam asetat glasial 1%: asetonitril (80:20, v/v) dengan metode isokratik. Adapun detektor yang digunakan adalah UV dengan panjang gelombang 280 nm. Detektor ini dipilih karena baik asam galat maupun produk esternya memiliki cincin benzena yang memiliki serapan pada daerah UV sehingga bisa terdeteksi dengan baik. Laju alir yang digunakan sebesar 1,0 mL/menit, suhu kolom 40 °C dan volume injeksi 20 μ L (Hagerman, 2002).

3.6.2 Analisis FT-IR

Ester yang terbentuk kemudian diuji dengan menggunakan FTIR untuk membuktikan adanya gugus khas ester. Pengukuran sampel cair menggunakan KRS-5 (campuran kristal thallium bromida dan iodida). Pengukuran sampel dilakukan secara langsung dengan menggunakan *background* spektra DMSO sebagai blanko dengan jangkauan bilangan gelombang 4000-400 cm^{-1} dan jumlah *scanning* 45 kali dan resolusi 4 (1/cm). Setelah itu, sampel dapat diukur untuk mengetahui gugus ester yang terbentuk.

3.6.3 Analisis LC-MS

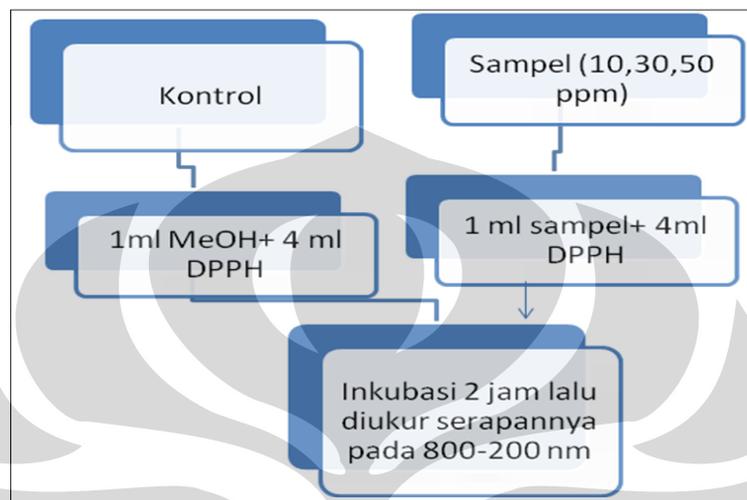
Untuk mengetahui jumlah molekul asam galat yang berikatan dengan tiap satu molekul sukrosa, dilakukan uji *mass spectroscopy* (MS). Pada pengujian ini sampel ester dipisahkan terlebih dahulu dari pelarutnya (DMSO) kemudian dilarutkan dalam fasa geraknya yaitu asam asetat glasial 1% : acetonitril (80:20).

3.7 Uji Aktivitas Antioksidan

3.7.1 Uji Aktivitas Antioksidan Produk Reaksi

Aktivitas antioksidan dari produk yang dihasilkan ditentukan menggunakan metode *DPPH• scavenging* (Molyneux, 2004). Pengukuran produk ester menggunakan DPPH dengan konsentrasi 60 ppm dalam metanol dan diinkubasi selama dua jam. Kemudian pengukuran dilakukan pada panjang gelombang 800-200 nm (Cai, Y.Z.; Sun, M.; Corke, H., 2003)

Konsentrasi sampel yang diukur adalah 10, 30, 50 ppm. Selain itu dilakukan juga pengukuran absorbansi terhadap kontrol yang berupa campuran 4 mL DPPH 60 ppm dan 1 mL metanol dengan perlakuan yang sama seperti sampel. Bagan metode DPPH ditunjukkan pada Gambar 3.5.



Gambar 3.5. Bagan variasi konsentrasi dalam pengukuran aktivitas antioksidan sampel dengan metode DPPH

3.7.2 Uji Aktivitas Antioksidan Asam Galat

Penentuan aktivitas antioksidan dari standar galat sama seperti pada produk reaksi. Namun konsentrasi DPPH yang ditambahkan adalah 286,2 ppm dan variasi konsentrasi asam galat berbeda yaitu 30,50, 80 ppm.

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Pembuatan Silika Gel dari Kaolin

4.1.1 Ekstraksi Silika dari Kaolin

Tahap awal pembuatan silika gel adalah ekstraksi SiO₂ dari kaolin. Kaolin yang digunakan adalah kaolin komersial dari Brataco Chemika. Sebelumnya kaolin ini telah dikarakterisasi menggunakan instrumen XRD untuk memastikan bahwa sampel tersebut memang benar kaolin. Difraktogram XRD pada Lampiran 4 menunjukkan bahwa kaolin yang dipakai sesuai dengan data standar mineral *kaolinite* Al₂Si₂O₅(OH)₄ dengan nomor ID 75-1593 pada *The International Centre for Diffraction Data* (ICDD) (Abdullah, 2010).

Ekstraksi silika diawali dengan mengubah kaolin menjadi kaolin metastabil yang *amorf* sehingga pemisahan unsur Si dan unsur lainnya dapat dilakukan. Suhu pemanasan yang terlalu tinggi, akan menurunkan persen pelarutan karena kaolin akan meleleh dan lebih sulit larut dalam HCl, sedangkan pada suhu yang terlalu rendah, ikatan Si-O-Al dalam kaolin akan tetap terikat kuat (Ichsan, Akbar, 2001). Proses pemanasan kaolin pada suhu 450-700°C yang terjadi hanya peristiwa dehidroksilasi yang mengakibatkan terjadinya keacakan secara parsial dalam struktur yang dihasilkan. Reaksi dehidroksilasi yang terjadi:



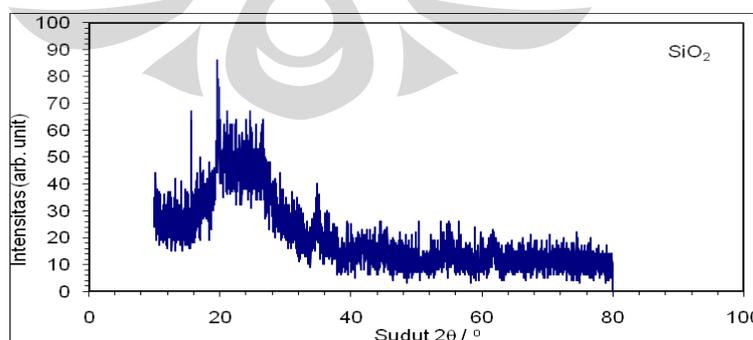
Pada pemanasan hingga suhu 800°C, sisa-sisa gugus hidroksil juga terlepas sebagai molekul air dan mengakibatkan terjadinya penurunan volume sekitar 22% dari volume kristal kaolin semula (Varga, Gabriel, 2007). Pemanasan ini berguna untuk meperlemah ikatan Si-O-Al pada kaolin (menjadi kaolin metastabil/metakaolin). Sehingga dengan proses refluks dalam aqua regia (campuran HCl pekat dan HNO₃ pekat dengan perbandingan volume 3 : 1), ikatan Si-O-Al terputus membentuk endapan putih silika dan filtrat berwarna kuning kehijauan. Filtrat tersebut berupa campuran ion-ion logam yang larut oleh aqua regia seperti: Fe, Mg, Mn, Al, P, Ca dan K. Endapan (Silika) yang terbentuk kemudian disaring dan dikeringkan dalam oven pada suhu 110°C.

Dari hasil perhitungan secara gravimetri, diperoleh persen konversi silika dari kaolin metastabil sebesar 64,77%. (Sari, 2004). Kaolin metastabil yang digunakan menghasilkan silika sebanyak 30,4415 gram. Silika yang diperoleh berupa serbuk halus berwarna putih dan dapat dilihat pada Gambar 4.1.



Gambar 4.1. Silika hasil ekstraksi dari kaolin metastabil

Untuk membuktikan bahwa silika sudah terbebas dari logam/oksida logam lainnya dari kaolin awal dilakukan pengukuran *X-Ray Fluorescence* (XRF) yang terlihat pada Lampiran 5. Hasil perbandingan difraktogram XRD silika pada Gambar 4.2 dengan literatur ICDD menunjukkan bahwa silika yang terbentuk berupa campuran antara silika berstruktur amorf dan α -kuarsa. Hasil data XRF dan XRD menunjukkan proses ekstraksi telah berhasil mengkonversi kaolin menjadi silika dengan persentase berat silika yang terdapat dalam sampel mencapai 97,54% (Abdullah, 2010).

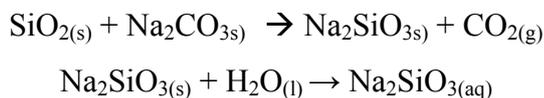


Gambar 4.2. Difraktogram SiO₂ hasil ekstraksi dari kaolin

[Sumber: Abdullah, 2010]

4.1.2 Pembuatan Silika Gel

Silika yang dihasilkan direaksikan dengan Na_2CO_3 dengan perbandingan mol 1:1 untuk membentuk Na_2SiO_3 (*waterglass*). Na_2SiO_3 adalah bahan dasar industri kaca yang dapat larut dengan baik dalam air karena merupakan garam logam alkali. Persamaan reaksi yang terjadi:



Perbandingan mol 1:1 untuk campuran SiO_2 dengan Na_2CO_3 bertujuan untuk mencegah terjadinya reaksi samping antara Na_2CO_3 berlebih dengan pengotor-pengotor oksida anorganik yang masih ada dalam SiO_2 . Campuran SiO_2 dan Na_2CO_3 direaksikan dengan pemanasan pada suhu 800°C selama 3 jam. Suhu dan waktu pemanasan ini merupakan kondisi optimum yang dibuktikan dengan banyaknya Na_2SiO_3 yang terbentuk karena semakin banyaknya Na_2SiO_3 yang terbentuk, maka silika gel yang dihasilkan akan semakin banyak (Muclim, Ofiantono, 2001).

Na_2SiO_3 (Silikat) yang terbentuk didiamkan semalam hingga bebas CO_2 , kemudian dilarutkan dalam air selama 12 jam supaya Na_2SiO_3 larut sempurna. Setelah itu, disaring dan diambil filtratnya yang merupakan larutan silikat. Larutan Silikat ditambahkan dengan H_2SO_4 6N setetes demi setetes hingga terbentuk silika hidrosol, H_2SiO_3 (asam silikat) dengan reaksi:

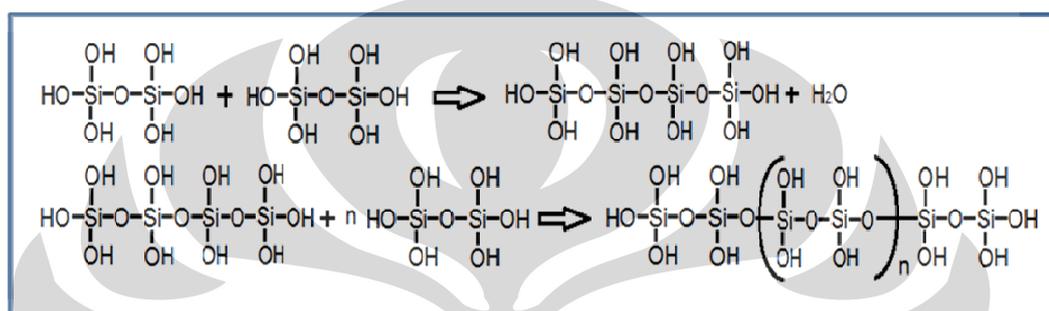


Penambahan asam disertai proses pengadukan dengan pengaduk magnetik hingga diperoleh silika hidrosol. Pengadukan ini bertujuan agar penambahan asam merata di semua bagian dan tidak terjadi pengendapan secara tiba-tiba dibagian tertentu. Apabila pengendapan terjadi secara tiba-tiba, maka gel yang terbentuk menjadi keras (tidak kenyal). Penambahan asam dijaga hingga pH optimum larutan yaitu pH 5-6. Pada pH 5-6 dihasilkan kestabilan sol yang rendah sehingga memudahkan pembentukan gel dengan hasil produk silika gel paling banyak (Muclim, 2001).

Gel asam silikat dibiarkan dua malam untuk menyempurnakan proses polimerisasi menjadi asam polisilikat. Terbentuknya asam polisilikat

menyebabkan viskositas bertambah dan akhirnya terbentuk silika hidrogel. Teori ini sesuai dengan teori fibrilar/misel yang menyatakan bahwa SiO_2 yang memiliki gugus silanol (Si-OH) dipermukaannya yang disebut sebagai misel, saling berikatan dengan misel lainnya akan berkondensasi membentuk jembatan siloksan (Si-O-Si) (Sari, 2004).

Pembentukan ikatan siloksan (Si-O-Si) dalam polimerisasi asam silikat dapat dilihat pada Gambar 4.3.



Gambar 4.3. Pembentukan ikatan siloksan

Hasil karakterisasi XRD pada Lampiran 6 menunjukkan bahwa silika gel berstruktur *amorf* karena tidak ada puncak tajam yang ditemukan dan FT-IR silika gel menunjukkan adanya ikatan Si-O-Si .

4.2. Pembentukan Katalis $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$ (IM)

Katalis $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$ dengan impregnasi dilakukan dengan menggunakan silika gel dengan memasukkan H_2SO_4 pekat. Silika gel yang digunakan disuspensikan terlebih dahulu di dalam eter untuk meminimalisasi air yang terserap dan menutupi permukaan silika gel sehingga diharapkan H_2SO_4 secara optimal dapat terserap pada silika gel. Penggunaan *rotatory evaporator* agar eter dan sisa reaktan dapat terpisah. Kemudian dilakukan pemanasan pada suhu 110°C untuk memastikan produk samping yang mungkin masih ada di dalam katalis menguap sempurna dan terjadinya penarikan keluar Si-OH oleh H_2SO_4 akibat pemanasan.

4.3. Pembentukan Katalis $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$ (SG)

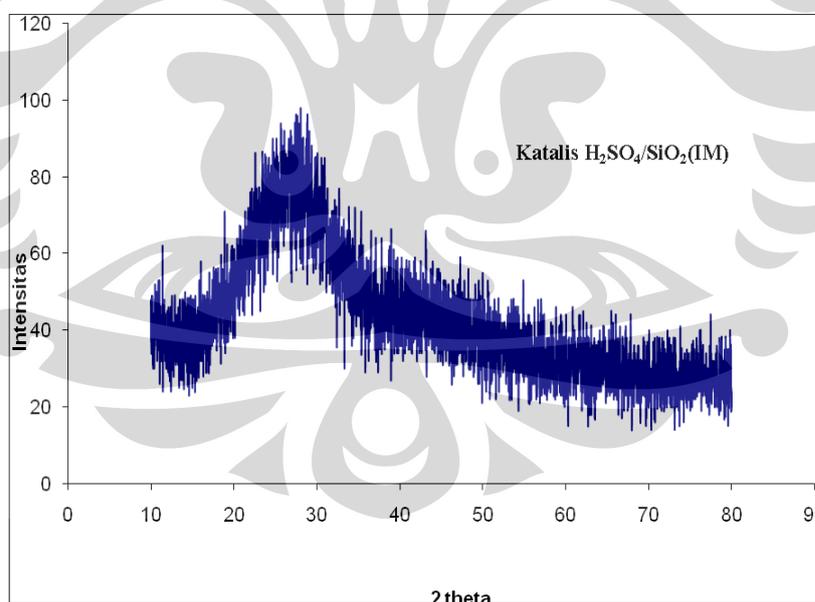
Penggunaan TEOS (*Tetraethylorthosilicate*) sebagai bahan baku SiO_2 telah banyak digunakan untuk membuat sol-gel. Penambahan HCl berfungsi untuk memberikan suasana asam dalam pembuatan sol-gel karena pH optimum dalam pembuatan sol-gel berkisar antara 4-5 (Jamarun, Novesar., et al., 1997). Penggunaan *rotatory evaporator* bertujuan agar produk samping (etanol atau air) dapat terpisah dengan sempurna dengan sistem *vacuum* dari *rotatory evaporator*.

4.4 Karakterisasi Katalis

4.4.1 Karakterisasi XRD

4.4.1.1 XRD Katalis $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$ (IM)

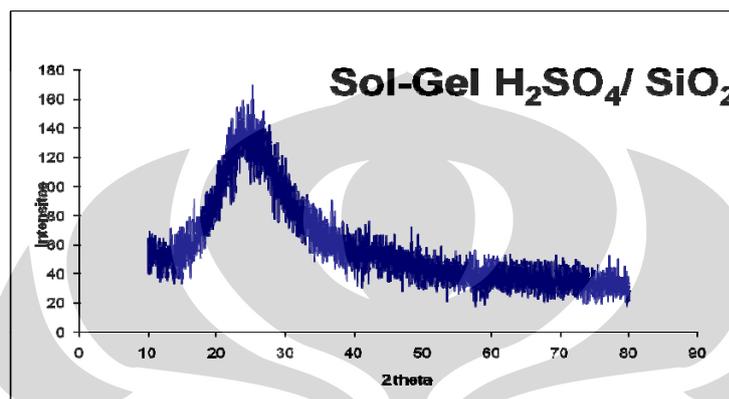
Hasil karakterisasi XRD pada Gambar 4.4 menunjukkan bahwa katalis $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$ (IM) berstruktur *amorf* karena tidak ada puncak tajam yang ditemukan dan diasumsikan bahwa H_2SO_4 terdistribusi seragam ke dalam matriks SiO_2 (Piaoping, et al., 2005).



Gambar 4.4. Pola XRD katalis $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$ (IM)

4.4.1.2 XRD katalis $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$ (SG)

Hasil karakterisasi XRD pada Gambar 4.5 menunjukkan bahwa katalis $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$ (SG) menunjukkan bahwa katalis ini berstruktur *amorf*. Pola difraksi mengasumsikan bahwa H_2SO_4 terdistribusi seragam ke dalam matriks SiO_2 (Piaoping, et al., 2005).

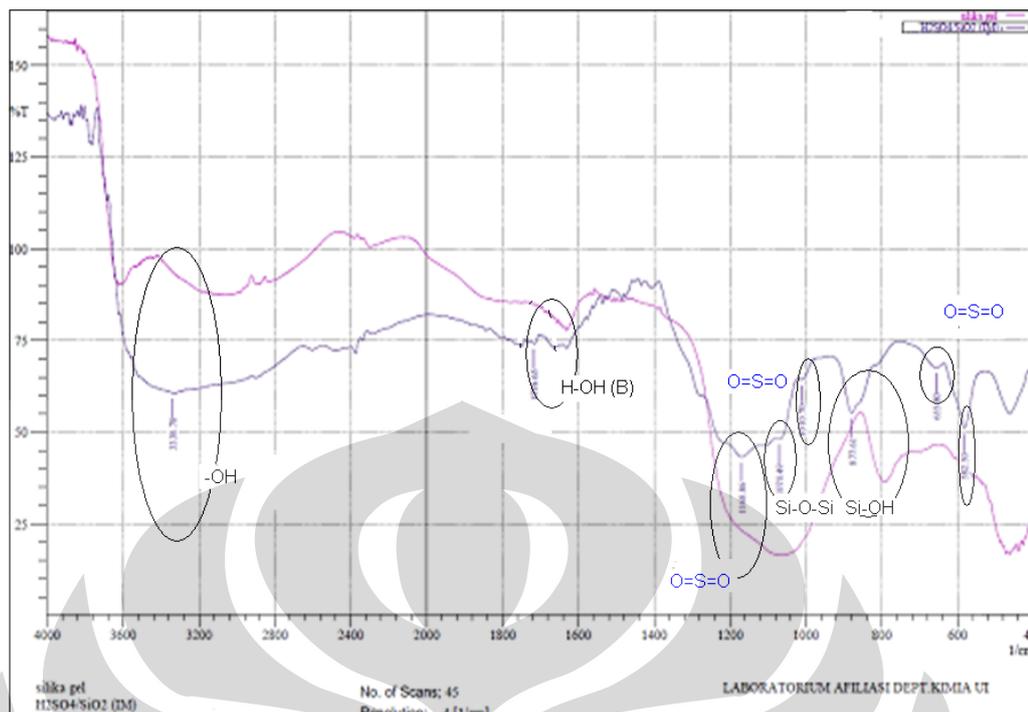


Gambar 4.5. Pola XRD katalis $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$ (SG)

4.4.2 FT-IR

4.4.2.1 FT-IR katalis $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$ (IM)

Spektra katalis $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$ (IM) dibandingkan silika gel dari kaolin pada Gambar 4.6 menunjukkan bahwa pada puncak 1690 cm^{-1} sedikit peningkatan intensitas molekul air yang disebabkan ter-ad/absorbsinya sejumlah air pada silika gel. Peningkatan ini tidak terlalu besar dikarenakan sebelumnya telah dilakukan suspensi silika gel dengan eter. Selain itu, spektrum vibrasi Si-OH yang semula ada di $789,86\text{ cm}^{-1}$ bergeser ke $875,68\text{ cm}^{-1}$. Kemungkinan karena adanya penarikan keluar ikatan Si-OH dari permukaan SiO_2 oleh H_2SO_4 selama proses pengeringan. Pada spektrum terdapat puncak $(\text{SO}_4)^{2-}$ pada $1166,93$; $1010,7$; $655,73$; dan $580,57\text{ cm}^{-1}$ yang mengindikasikan bahwa struktur dasar dari H_2SO_4 tidak berubah setelah didukung SiO_2 (A.de Angelis., et al.2001 dan Brinker, C.J.; G.W. Scherer (1990)).



Gambar 4.6. Spektra FT-IR silika gel (dari kaolin) dan katalis $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$ (IM)

4.4.2.2 FT-IR katalis $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$ (SG)

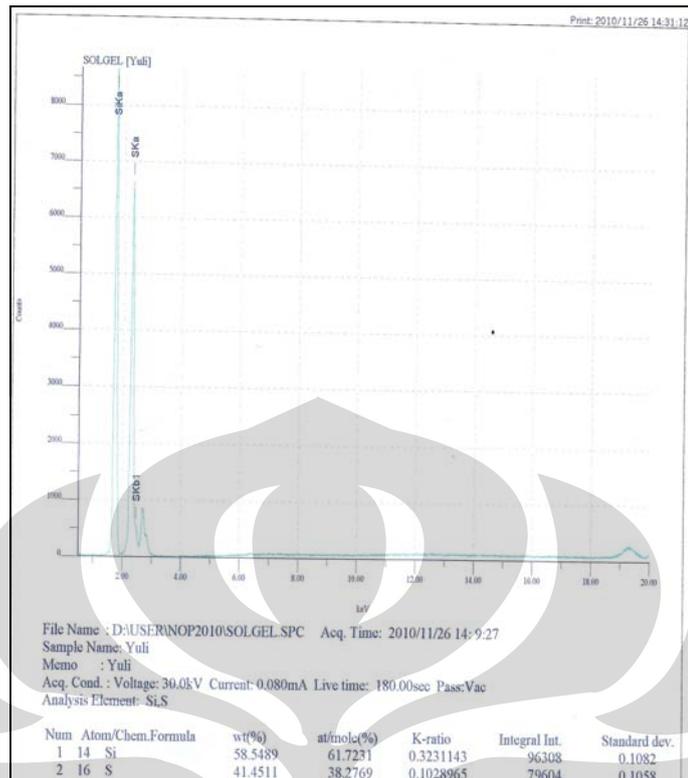
Spektra katalis $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$ (SG) dibandingkan dengan silika-gel dari TEOS pada Gambar 4.7 menunjukkan bahwa terdapatnya puncak baru, seperti: $1174,65$; $1070,49$; $883,4$ dan $582,57\text{cm}^{-1}$ yang mengindikasikan terdapat H_2SO_4 . Adanya pergeseran ikatan Si-OH dari 958 cm^{-1} ke $964,51\text{ cm}^{-1}$ dan 792 cm^{-1} bergeser ke $813,96\text{ cm}^{-1}$ yang intensitasnya berkurang menunjukkan bahwa adanya penarikan keluar ikatan Si-OH dari permukaan SiO_2 oleh H_2SO_4 selama proses pengeringan. Selain itu, terlihat juga ikatan baru yaitu: $1282,66$; $852,5$; dan $655,8\text{ cm}^{-1}$ yang belum dapat diidentifikasi. Namun, adanya ikatan kimia baru yang terbentuk kemungkinan akibat terjadinya interaksi antara H_2SO_4 dan SiO_2 (Piaoping, et al., 2005).



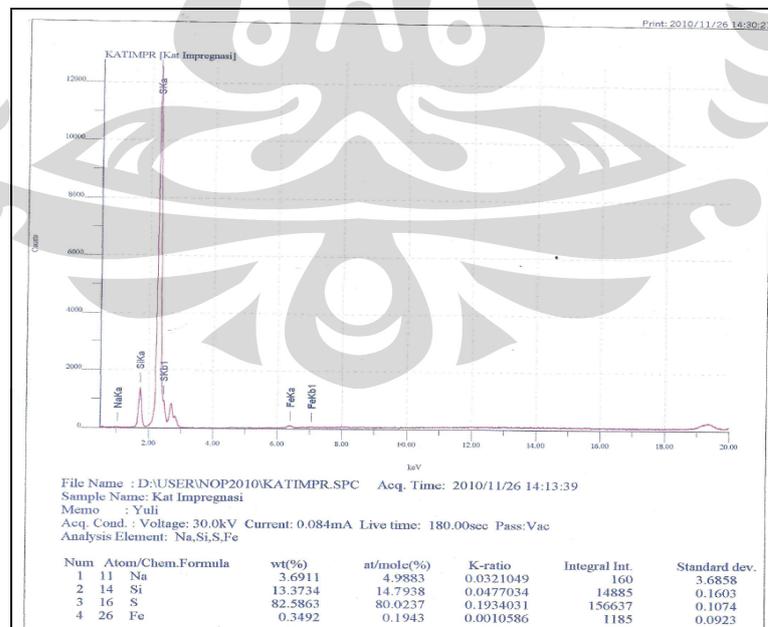
Gambar 4.7. Spektra FT-IR Silika gel (dari TEOS) dan katalis $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$ (SG)

4.4.3 Karakterisasi XRF katalis $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$ (SG & IM)

Terimmobilisasinya H_2SO_4 pada SiO_2 terbukti dari data XRF pada Gambar 4.8 dan 4.9. Data XRF untuk katalis $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$ (SG) menunjukkan bahwa terdapat unsur S sebesar 41,45 %. Sedangkan untuk katalis $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$ (IM) diperoleh unsur S sebesar 82,586%. Besarnya persentase berat S dari impregnasi merupakan S campuran yang berasal dari sisa asam sulfat yang ada pada silika gel karena saat pembentukan silika gel, digunakan asam sulfat dan diduga sisa $(\text{SO}_4)^{2-}$ masih ada di dalam silika gel.



Gambar 4.8. Pola XRF katalis H_2SO_4/SiO_2 (SG)



Gambar 4.9. Pola XRF katalis H_2SO_4/SiO_2 (IM)

4.4.4 Metode *Leaching*

Metode *leaching* digunakan untuk menentukan kualitas dari katalis yang diperoleh. Berdasarkan sifatnya, asam yang digunakan merupakan donor proton (H^+), maka untuk mengetahui berapa banyak asam yang terlepas dapat dilakukan titrasi asam-basa. Bila diasumsikan bahwa persen berat S dari data XRF menunjukkan banyaknya H_2SO_4 yang masuk, maka dapat dihitung berapa banyak asam yang terlepas :

Pada sol-gel :

massa asam yang terlepas : $2,9104 \cdot 10^{-3}$ g

massa H_2SO_4 yang masuk dari 41,45% pada 0,1 g katalis = 0,041 g

$$\text{Persen } Leaching = \frac{\text{massa } H_2SO_4 \text{ yang terlepas}}{\text{massa } H_2SO_4 \text{ yang masuk}} \times 100\% = 7,10\% \text{ per } 0,1 \text{ g katalis}$$

Pada Impregnasi:

massa asam yang terlepas : $3,92 \times 10^{-3}$ g

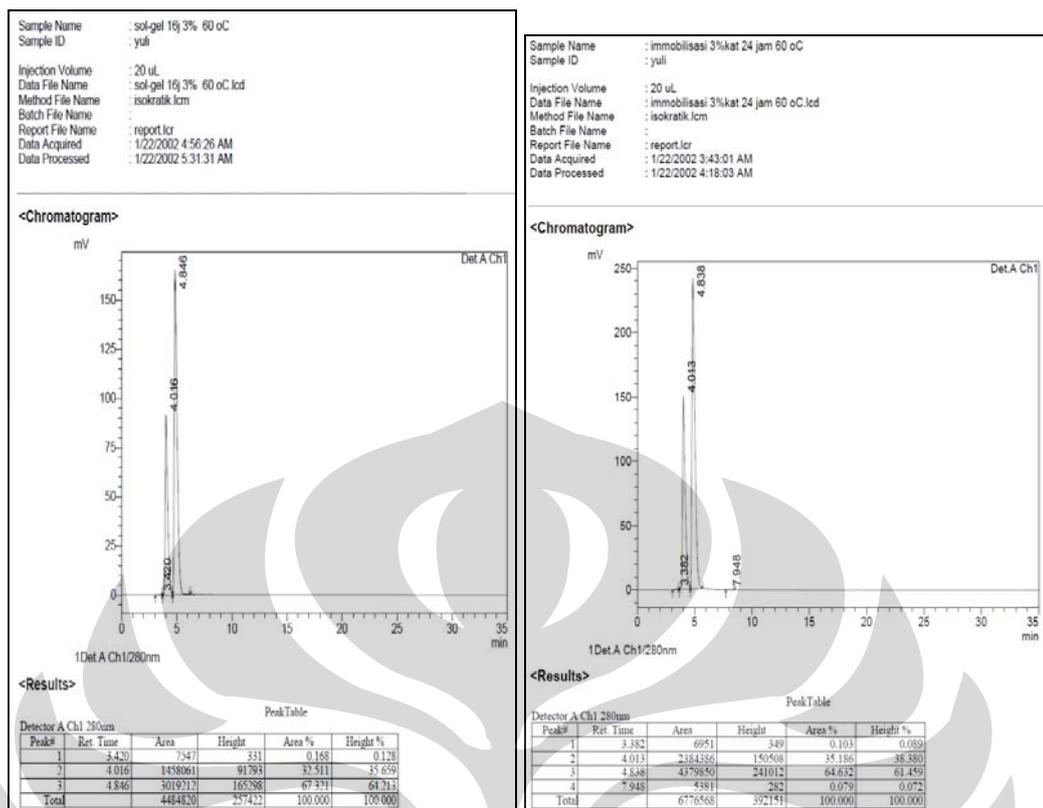
massa H_2SO_4 yang masuk dari 82,59 % dalam 0,1 g katalis = 0,082 g

Persen *Leaching* = 4,78% per 0,1 g katalis

Hasil ini tidak dapat menunjukkan persen *leaching* yang sebenarnya, dikarenakan kandungan S pada XRF katalis Impregnasi merupakan campuran S yang telah ada di dalam silika gel.

4.4.5 Uji aktivitas katalis H_2SO_4/SiO_2 (SG & IM) pada reaksi esterifikasi

Penggunaan katalis sol-gel pada reaksi esterifikasi dilakukan dengan waktu reaksi 16 jam, suhu $60^\circ C$, 3% katalis, rasio mol asam galat dan sukrosa 2:3, pelarut DMSO dan tanpa aktivasi substrat, sedangkan untuk impregnasi hanya berbeda waktu reaksinya yaitu 24 jam. Hasil analisis HPLC dapat dilihat pada Gambar 4.10.



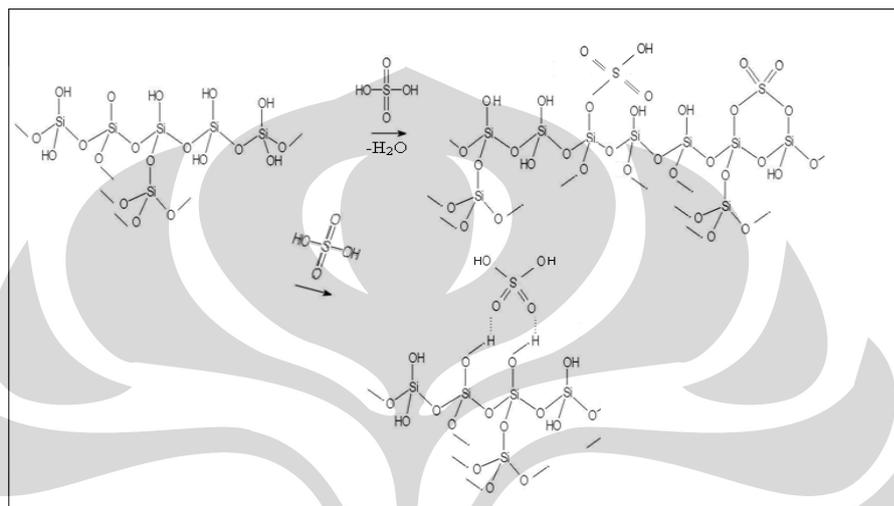
Gambar 4.10. Kromatogram HPLC uji aktivitas katalis H_2SO_4/SiO_2 (SG&IM)

Hasil analisis HPLC menunjukkan luas area asam galat pada sol gel sebesar 1458061, sedangkan luas area pada hasil impregnasi adalah 2384386. Bila diasumsikan semakin kecil luas area, maka semakin banyak asam galat yang terkonversi menjadi produk sehingga dapat disimpulkan bahwa katalis sol-gel lebih baik dibandingkan dengan impregnasi. Selain itu, dari uji aktivitas katalis dapat disimpulkan, bahwa katalis impregnasi walaupun memiliki persen berat S lebih besar, namun S yang ada tidak memiliki sisi aktif katalis.

Proses mekanisme immobilisasi asam pada silika gel kemungkinan besar dapat terjadi melalui tiga cara yang dapat dilihat pada Gambar 4.11:

- H_2SO_4 terikat pada silika gel secara ikatan fisik melalui ikatan hidrogen antara atom O dari asam sulfat dengan atom H dari gugus hidroksil silika gel.

- ii. asam Bronsted terikat melalui reaksi dehidrasi sehingga terbentuk ikatan kimia sejati antara -Si-O-S-.
- iii. H_2SO_4 terikat melalui reaksi dehidrasi dua molekul air per molekul asam, sehingga asam terikat pada dua atom oksigen yang bertetangga pada silika gel (Abdullah, Iman, 2010).



Gambar 4.11. Mekanisme immobilisasi H_2SO_4 pada Silika gel

4.5 Esterifikasi Asam galat dan sukrosa

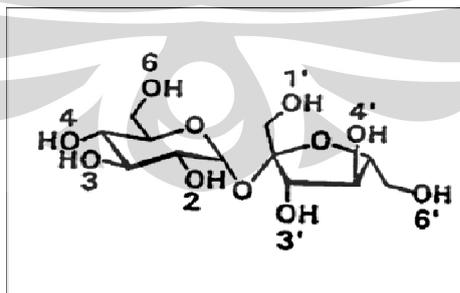
Esterifikasi asam-3,4,5-trihidroksibenzoat (asam galat) dan sukrosa menghasilkan produk berwarna kuning pucat hingga kehitaman seperti pada Gambar 4.12.



Gambar 4.12. Produk ester

Esterifikasi antara asam galat dan sukrosa terjadi melalui beberapa tahap sebagai berikut:

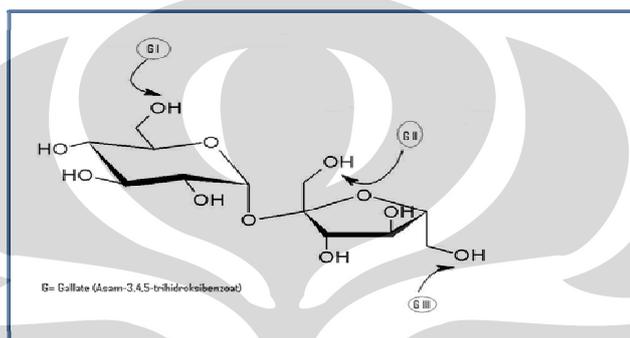
- Protonasi atom oksigen pada gugus karbonil dari asam galat oleh proton yang berasal dari katalis sehingga atom oksigen menjadi bermuatan positif (muatan positif ini dapat berpindah ke atom C karbonil karena beresonansi).
- Penyerangan atom oksigen gugus –OH dari sukrosa ke atom C karbonil asam. Gugus –OH yang pertama kali terlibat adalah –OH primer. Urutan OH primer pada sukrosa yang reaktif berdasarkan percobaan Braga, C.F., et al. (2002) laju kinetika –OH primer adalah $6 > 1' > 6'$ dan –OH sekunder yang reaktif adalah: $4' > 3 > 3', 4 > 2$.
- Namun, urutan kereaktifan gugus –OH dapat juga dilihat dari kesterikan gugus OH. Gugus –OH yang pertama kali terlibat adalah –OH primer. Posisi ini bersifat lebih terbuka/kurang memiliki rintangan (sterik) sehingga lebih mudah untuk berikatan dengan atom C karbonil pada posisi ekuatorial. Pada proses esterifikasi berikutnya, gugus –OH yang terlibat adalah OH primer aksial yang terletak pada posisi ujung. Sedangkan esterifikasi yang ketiga dapat terjadi pada gugus –OH primer aksial tengah. Urutan –OH primer dari posisi ke-sterikannya adalah: $6 > 6' > 1'$. Posisi aksial lebih memiliki rintangan sterik dibanding posisi ekuatorial, sehingga reaksi pada posisi ini terjadi setelah posisi ekuatorial terisi. Demikian juga dengan posisi –OH primer, jauh lebih disukai dibanding posisi sekunder.



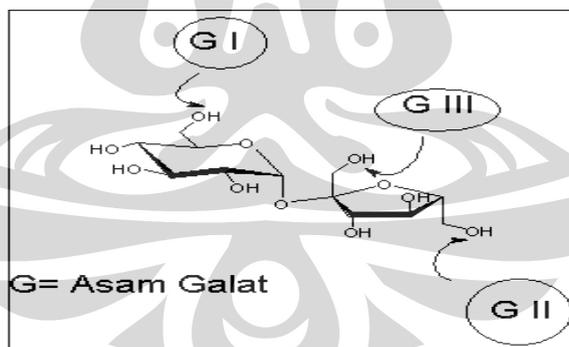
Gambar 4.13. Sukrosa

[Sumber: Braga, C.F., et al. 2002]

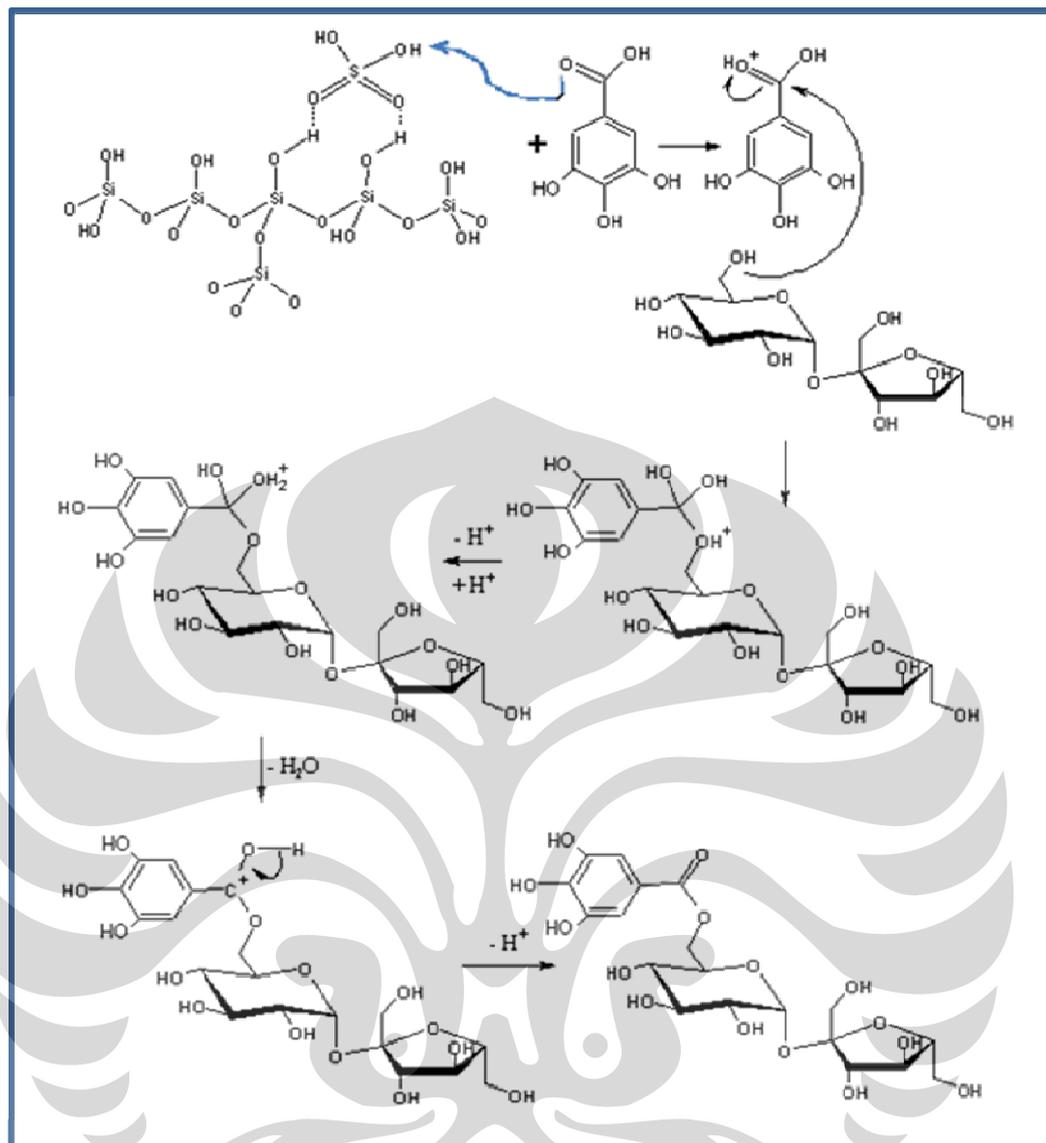
- Selanjutnya melalui serangkaian pelepasan dan perpindahan ion H^+ dari atom oksigen satu ke yang lainnya dan dilanjutkan dengan proses dehidrasi dan pelepasan H^+ kembali sebagai katalis, terbentuk ester dimana satu molekul asam terikat pada satu molekul sukrosa. Bila tiga molekul asam melekat kepada masing-masing OH primer sukrosa, kemungkinan reaksi dapat diilustrasikan pada Gambar 4.14 dan 4.15 dan mekanisme reaksinya pada Gambar 4.16.



Gambar 4.14. Urutan posisi gugus –OH primer yang terlibat dalam esterifikasi berdasarkan laju kinetik



Gambar 4.15. Urutan posisi gugus –OH primer yang terlibat dalam esterifikasi berdasarkan posisi –OH



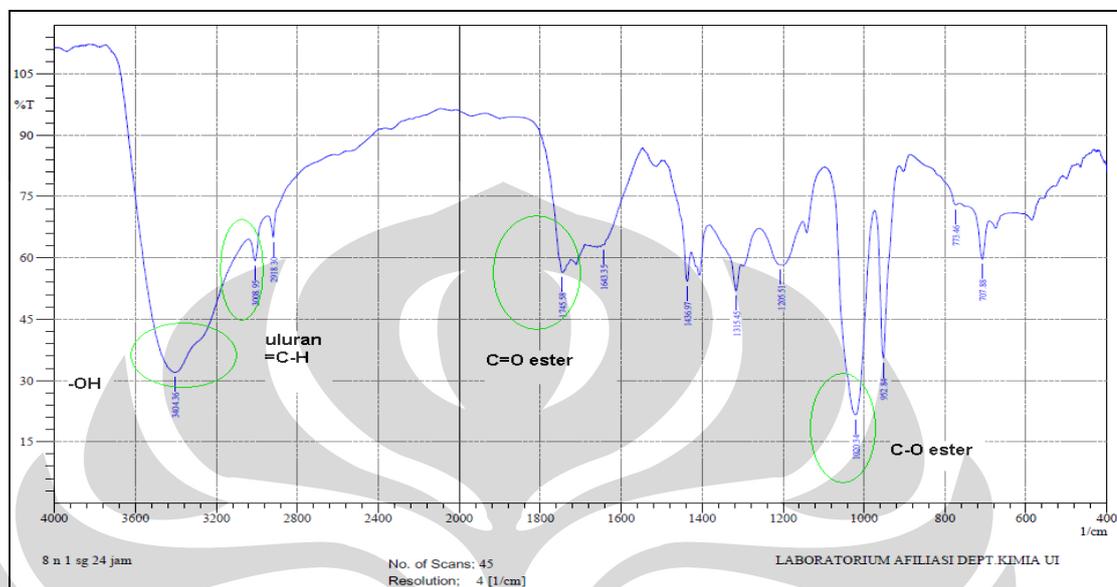
Gambar 4.16. Mekanisme reaksi esterifikasi asam galat dan sukrosa

4.6. Analisis Produk Ester

4.6.1 Analisis FT-IR

Spektrum FT-IR ester pada Gambar 4.17 menunjukkan adanya gugus karbonil ester ($\text{C}=\text{O}$) pada bilangan gelombang 1747 cm^{-1} dan gugus $\text{C}-\text{O}$ pada 1205 cm^{-1} . Nilai bilangan gelombang gugus karbonil ini mengalami pergeseran dari gugus karbonil asam-galat yang terukur pada 1220 cm^{-1} pada Lampiran 11 membuktikan bahwa telah terjadi esterifikasi pada gugus karboksilat. Selain itu, puncak pada 3008 cm^{-1} merupakan pita uluran $=\text{C}-\text{H}$ aromatik yang berasal dari

gugus fenolik dan puncak pada daerah 3404 cm^{-1} yang menandakan adanya gugus OH. Gugus hidroksil ini mengalami pelebaran (*broadening*) dan menunjukkan makin besar intensitas ‘ikatan hidrogen’ antargugus –OH.

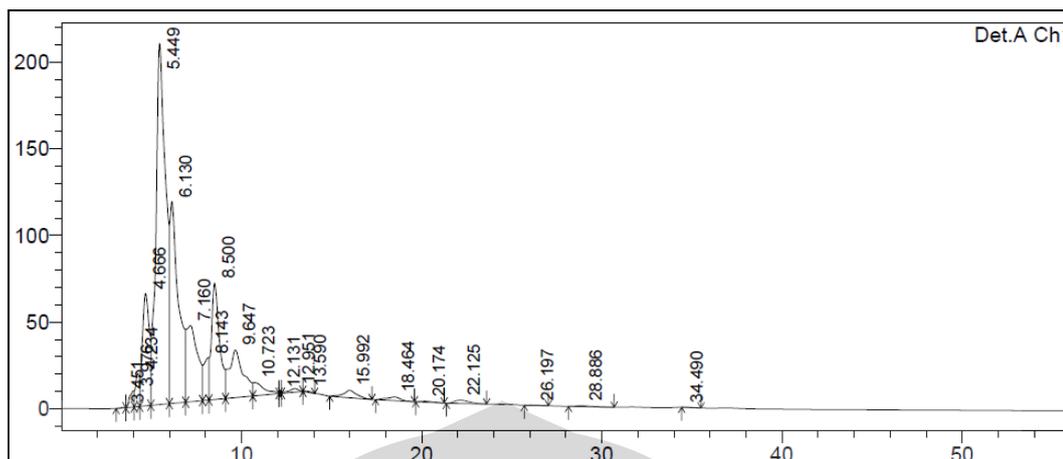


Gambar 4.17. Spektrum FTIR Produk Ester

4.6.2 Analisis HPLC

Produk yang dihasilkan dikarakterisasi menggunakan instrumen HPLC untuk mengetahui jumlah ester yang terbentuk dan sisa asam galat yang tidak bereaksi. Kolom yang digunakan untuk pemisahan adalah tipe C_{18} sehingga bersifat relatif nonpolar dan eluen yang dialirkan berupa campuran asam asetat glasial 1%: asetonitril (80:20 v/v) dengan sistem isokratik sehingga sampel yang bersifat lebih polar akan keluar dari kolom lebih cepat (waktu retensi lebih kecil) dibanding sampel yang kurang polar.

Hasil analisis HPLC menunjukkan bahwa waktu retensi untuk standar asam galat adalah 4.00 menit dan bila dibandingkan dengan waktu retensi ester yang terbentuk, maka asam galat memiliki waktu retensi lebih cepat. Contoh kromatogram pada Gambar 4.18 merupakan hasil analisis terhadap produk reaksi.



Gambar 4.18. Kromatogram HPLC Produk Ester

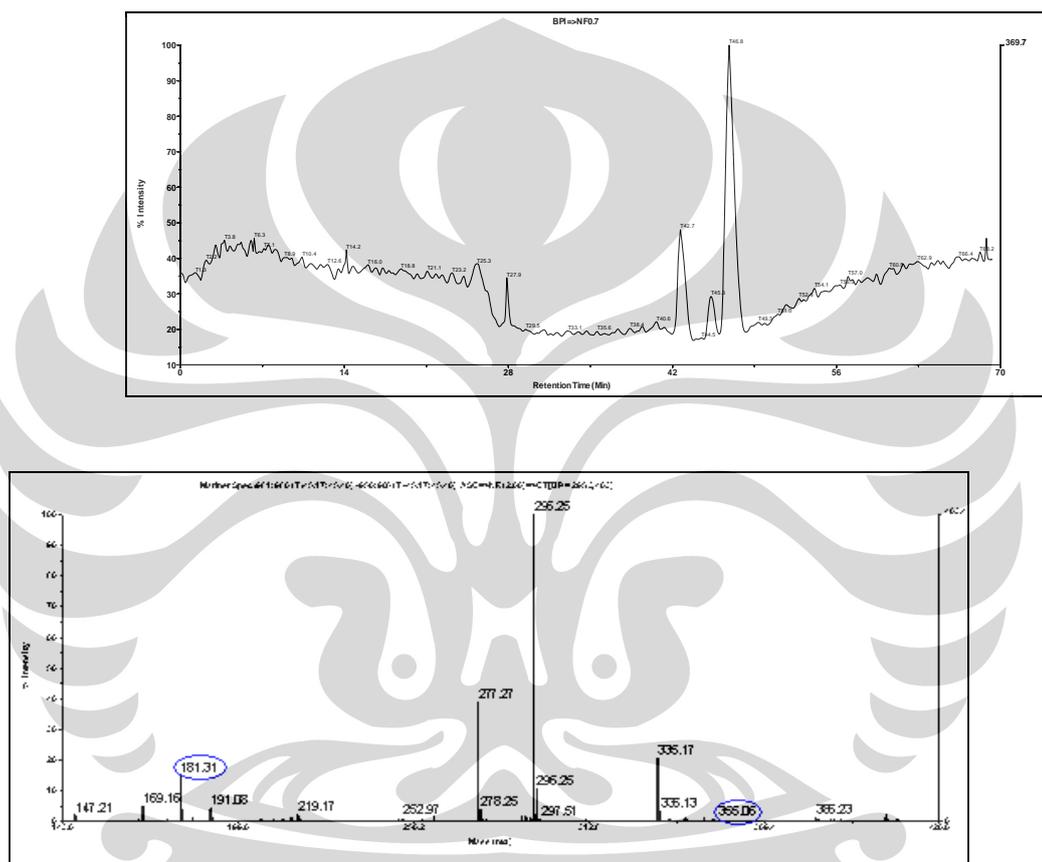
Pada kromatogram di atas, bentuk puncak yang sedikit naik dari *baseline*-nya mengidentifikasi adanya senyawa *gallotannin* yang khas ditemukan di setiap pengujian semua golongan *tannin* (Yi, Zhong Cai., et al, 2005). Asam galat memiliki waktu retensi 3,976 menit yang sesuai dengan standar asam galat, sedangkan produk yang terbentuk memiliki waktu retensi 4–35 menit. Hal ini menunjukkan bahwa produk yang terbentuk bersifat lebih nonpolar daripada asam galat. Namun, adanya puncak pada waktu retensi 3,451 menit diduga adanya reaksi samping asam galat yang menyebabkan asam galat bersifat lebih polar (seperti: galat yang terprotonasi katalis asam). Hal ini dibuktikan dengan diinjeksinya standar sukrosa, glukosa, fruktosa ataupun DMSO dan tidak ditemukannya puncak.

Sifat nonpolar ini terjadi karena adanya cincin aromatik yang menempel pada sukrosa, sehingga semakin banyak cincin aromatik (asam galat) yang menempel, akan semakin lama waktu retensinya. Kemungkinan lain, sifat nonpolar terjadi karena reaksi asam galat dengan asam galat membentuk dua asam galat ataupun terjadi penghilangan gugus COOH akibat pemanasan tinggi hingga membentuk *pyrogallol* yang bersifat lebih nonpolar dibandingkan asam galat.

4.6. 3 Analisis LC MS-ESI

Analisis dengan LC MS-ESI memberikan data berat molekul produk yang dihasilkan. Namun, dalam pengidentifikasiannya ester *gallotannin* sangat terbatas

dideteksi oleh LC MS-ESI yang hanya memiliki satu detektor (detektor positif), dan akan jauh lebih baik bila menggunakan LC-MS yang memiliki dua detektor (detektor positif dan negatif). Kesulitan identifikasi ester *gallotannin* disebabkan lamanya waktu retensi dari produk ester keluar dari kromatogram dan diduga karena berat molekul yang sangat besar yang dimilikinya (Yi, Zhong., 2005). Hasil dari LC MS-ESI dapat dilihat pada Gambar 4.19 dan Lampiran 12.



Gambar 4.19. Data hasil analisis LC MS-ESI produk galat dan sukrosa 8:1, lama reaktan dipanaskan dalam oven microwave 10 menit, suhu 110 °C 24 jam, dan 5% Katalis Sol-gel

Data *LC MS-ESI* dengan menggunakan detektor positif ion menunjukkan bahwa sampel menghasilkan puncak pada waktu retensi 1-69 menit. Bentuk puncak yang naik dari *baseline*-nya mengidentifikasi adanya senyawa *gallotannin*. (Yi, Zhong Cai., et al. 2005).

Tabel 4.1 Data LC-ESI-MS produk galat dan sukrosa 8:1, lama reaktan di lama reaktan dipanaskan dalam oven microwave 10 menit, 110 °C, 24 jam, dan 5% Katalis sol-gel

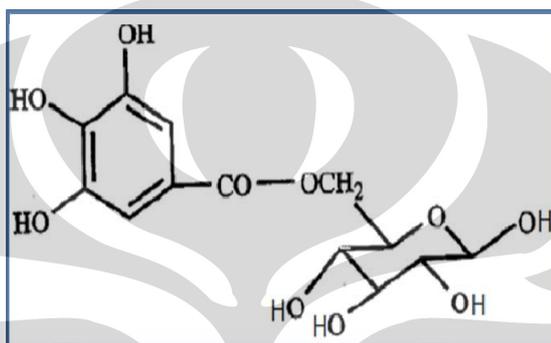
| NO | Senyawa yang terbentuk | Ion | Berat molekul (g/mol) |
|----|-----------------------------------|----------------------|-----------------------|
| 1 | Glukosa/ Fruktosa | (M+H) ⁺ | 181 |
| | | (M+K) ⁺ | 219 |
| | | (M+Na) ⁺ | 301,1 |
| | | (2M+Na) ⁺ | 383,02 |
| 2 | Digalloyl ester terdekarboksilasi | (M+H) ⁺ | 279 |
| | | (M+K) ⁺ | 317,04 |
| | | (M+H) ⁺ | 171 |
| 3 | Asam Galat | (2M+H) ⁺ | 341,2 |
| 4 | <i>monogalloyl glucose</i> | (M+Na) ⁺ | 355 |

Data pada Tabel 4.1 menunjukkan bahwa telah terjadi reaksi hidrolisis sukrosa menjadi glukosa dan fruktosa. Terbentuknya glukosa dan fruktosa yang bersifat lebih polar dari asam galat menyebabkan puncak yang terbentuk memiliki waktu retensi yang lebih cepat. Kemungkinan terjadinya reaksi dekarboksilasi ini diperkuat dengan data HPLC pada Gambar 4.18 yang menunjukkan adanya peak tajam pada waktu retensi 4,8 menit. Waktu retensi ini, menunjukkan adanya pembentukan senyawa nonpolar. Terbentuknya *monogalloyl glucose* akibat terikatnya glukosa dengan asam galat lebih memungkinkan dikarenakan glukosa merupakan monosakarida lingkaran 6 (heksosa), sedangkan fruktosa merupakan

monosakarida lingkaran 5 (ketosa) (lingkar 5 memiliki rintangan sterik yang lebih besar dibandingkan dengan lingkaran 6 sehingga asam galat akan lebih mudah berikatan dengan glukosa).

4.7 Analisis Produk yang Terbentuk

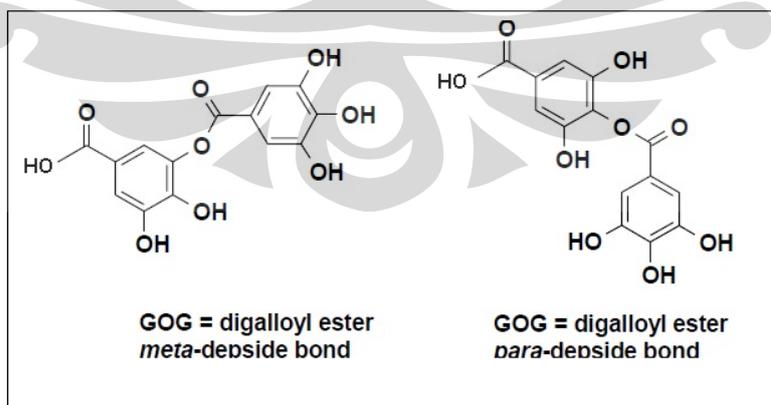
Reaksi ester yang terjadi adalah terikatnya satu molekul asam galat dengan satu molekul glukosa dan dapat dilihat pada Gambar 4.20.



Gambar 4.20. Monogalloyl glucose

[Sumber: Hagerman, 2002]

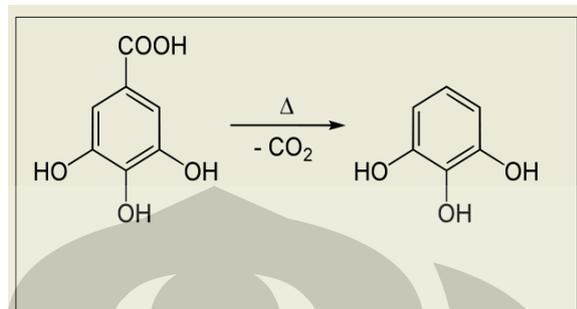
Asam galat dengan asam galat lainnya dapat berikatan secara intermolekul pada posisi meta/para/meta-para ataupun di ketiga -OH nya, seperti Gambar 4.21.



Gambar 4.21. Reaksi Intermolekular asam galat

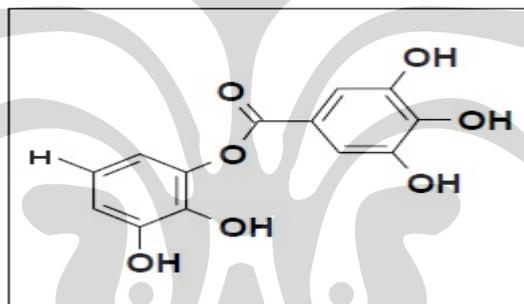
[Sumber: Hagerman, 2002]

Adapun setelah kedua asam galat berikatan, akibat pemanasan pada suhu tinggi, sehingga terjadi reaksi dekarboksilasi seperti pada Gambar 4.22 dan Gambar 4.23.



Gambar 4.22. Reaksi Dekarboksilasi

[Sumber: http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Decarboxylation_Gallic_acid.svg, 2010]



Gambar 4.23. Reaksi Dekarboksilasi *digalloyl ester*

4. 8 Pengaruh Reaksi Esterifikasi dengan beberapa Variasi

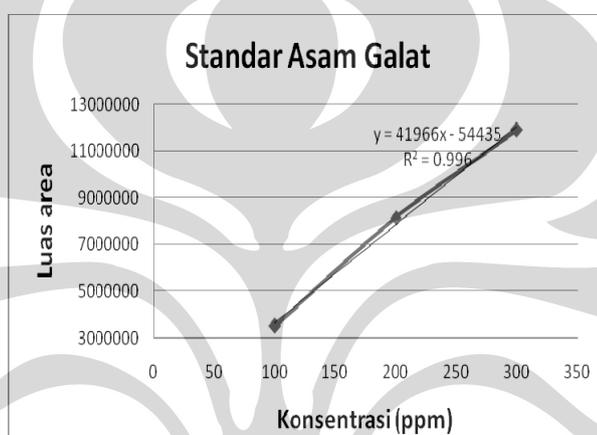
Produk yang dihasilkan ditentukan secara kuantitatif dengan menghitung persen konversi asam galat dari HPLC. Sebelumnya, ditentukan persamaan linier standar asam galat yang tertera pada Tabel 4.2, di mana x adalah konsentrasi (ppm) dan y adalah luas area asam galat sehingga diperoleh grafik standar asam galat yang dapat dilihat pada Gambar 4.24. Adapun perhitungan persen konversi :

$$\text{Persen Konversi} = \frac{[\text{as. Galat}]_{\text{awal}} - [\text{as.galat sisa} \times f]}{[\text{as. Galat}]_{\text{awal}}} \times 100\%$$

f = faktor pengenceran

Tabel 4.2. Luas area standar asam galat

| No | Standar asam galat (ppm) | Luas Area |
|----|-----------------------------|--------------|
| 1 | 100 | 3505628 |
| 2 | 200 | 8142203 |
| 3 | 300 | 11898890 |
| 4 | 400 | 27508919 |



Gambar 4.24. Hubungan linier antara luas area dengan konsentrasi asam galat

Dengan menggunakan standar asam galat 100, 200, 300, dan 400 ppm yang dianalisis HPLC dapat dilihat pada Lampiran 13 akan diketahui luas area masing-masing standar. Adapun persamaan liniernya adalah $y = 4,2 \cdot 10^4 x - 5,4 \cdot 10^4$.

4.8.1 Pengaruh Suhu Reaksi

Suhu reaksi akan meningkatkan energi kinetik substrat dimana nilainya semakin besar dengan meningkatnya suhu. Dengan meningkatnya energi kinetik reaktan, maka frekuensi tumbukan antar reaktan juga akan semakin besar sehingga meningkatkan laju reaksi dan jumlah produk yang terbentuk. Setelah aktivasi substrat dilakukan, dan suhu reaksi dinaikkan, hasil HPLC pada Lampiran

14 menunjukkan makin tinggi suhu reaksi, maka produk yang terbentuk akan memiliki waktu retensi yang semakin lama dan dapat dilihat pada Tabel 4.3.

Tabel 4.3. Persen konversi berdasarkan pengaruh suhu

| No | Suhu reaksi (°C) | Luas Area | Sisa asam galat (ppm) x f | Persen Konversi |
|----|------------------|-----------|---------------------------|-----------------|
| 1 | 90 | 1361828 | 1685,51 | 95,05% |
| 2 | 110 | 257211 | 370,49 | 98,91% |

f = Pengenceran 50x

diketahui: [Asam Galat] awal = 340,24 mg/0,01 L = 34.024 ppm

4.8.2 Pengaruh Lama Pemanasan pada *Oven Microwave*

Pengaruh energi *microwave* pada reaksi kimia terbatas hanya pada suhu atau tidak terdapat aktivasi langsung dari energi *microwave* kepada reaksi. Energi kuantum *microwave* dihitung dengan persamaan:

$$W = h \nu$$

Keterangan :

h adalah konstanta planck ($h = 4,1357 \cdot 10^{-5}$ eV.det)

ν adalah frekuensi, di mana frekuensi *oven microwave* secara konvensional adalah 2,45 GHz.

Energi kuantum pada *oven microwave* yang digunakan sebesar $1,01 \cdot 10^{-5}$ eV. Energi ini sangatlah kecil dibandingkan dengan energi yang dibutuhkan untuk memutuskan ikatan kovalen seperti OH (5 eV) ataupun ikatan hidrogen (2 eV) sehingga pemanasan yang terjadi pada *oven microwave* adalah pemanasan yang disebabkan oleh pergerakan molekul berupa interaksi antara komponen listrik dari gelombang dengan partikel bermuatan yang menghasilkan migrasi dari ion-ion dan rotasi dari dipol-dipol dengan tidak merubah struktur molekul (Chemat dan Esveld, 2001).

Variasi lama pemanasan reaktan dalam *oven microwave* yang digunakan adalah 4 menit dan 10 menit dengan rasio mol asam galat dan sukrosa 2:3, suhu 110 °C, waktu reaksi 24 jam, dan 5% katalis. Kemudian dianalisis dengan HPLC yang terdapat pada Lampiran 15 menunjukkan bahwa semakin lama pemanasan, maka reaksi esterifikasi berjalan lebih cepat.

Tabel 4.4. Persen konversi berdasarkan lama pemanasan

| No | Lama pemanasan (menit) | Luas Area | Sisa asam galat (ppm)xf | Persen Konversi |
|----|------------------------|-----------|-------------------------|-----------------|
| 1 | 4 | 257211 | 370,49 | 98,91% |
| 2 | 10 | 159843 | 254,575 | 99,25% |

f = Pengenceran 50x

diketahui: [Asam Galat] awal = 340,24 mg/0,01 L = 34.024 ppm

4.8.3 Pengaruh Rasio Mol Asam Galat dan Sukrosa

Rasio mol asam galat dan sukrosa 2:3, 8:1, dan 9:1 dengan waktu reaksi 24 jam, lama pemanasan reaktan 10 menit, suhu 110°C, dan 5% katalis. Kemudian dianalisis dengan HPLC yang dapat dilihat pada Lampiran 16.

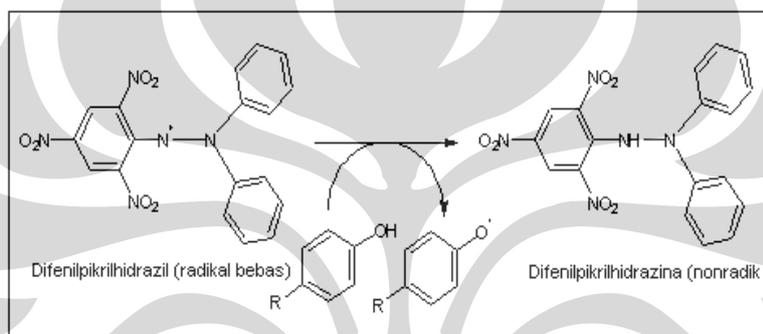
Tabel 4.5. Persen konversi berdasarkan rasio mol asam galat dan sukrosa

| No | Rasio mol asam galat dan sukrosa | Luas Area | Asam galat awal (ppm) | Sisa asam galat (ppm)x f | %Konversi |
|----|----------------------------------|-----------|-----------------------|--------------------------|-----------|
| 1 | 2:3 | 159843 | 34.024 | 254,575 | 99,25% |
| 2 | 8:1 | 152676 | 136.000 | 246.04 | 99,82% |
| 3 | 9:1 | 276509 | 153.000 | 393,46 | 99,74% |

f= pengenceran 50 kali

4.9 Aktivitas Antioksidan

Salah satu sifat produk ester dari *gallotannin* adalah sebagai antioksidan. Pengukuran aktivitas antioksidan dilakukan dengan menggunakan metode inhibisi radikal DPPH. Dalam metode ini dilakukan inkubasi selama dua jam setelah penambahan DPPH dengan diasumsikan serapan yang dihasilkan adalah maksimal dan dilakukan pengukuran pada panjang gelombang 515 nm. Pencampuran sampel dan DPPH akan menyebabkan terjadinya donasi proton dari antioksidan kepada radikal DPPH sehingga menjadi suatu molekul nonradikal, difenilpikrilhidrazina seperti pada Gambar 4.25.



Gambar 4.25. Skema reaksi inhibisi radikal bebas DPPH oleh antioksidan menjadi molekul nonradikal difenilpikrilhidrazina

[Sumber: Abdullah, Iman, 2010]

Senyawa radikal DPPH yang digunakan merupakan representasi radikal bebas yang terbentuk dalam suatu sistem misalnya radikal yang terbentuk akibat autooksidasi lipid atau senyawa tak jenuh lainnya. Turunnya aktivitas radikal DPPH menggambarkan kekuatan antioksidan yang diuji. Penurunan konsentrasi radikal DPPH akibat reaksi dengan antioksidan diamati melalui penurunan absorbansinya. Dari segi fisik, reaksi inhibisi radikal DPPH tersebut juga teramati dari adanya perubahan warna larutan dari ungu menjadi kuning pucat seperti terlihat pada Gambar 4.26 dan 4.27. Warna ungu merupakan warna awal radikal DPPH sedangkan warna kuning pucat berasal dari gugus pikril yang masih hadir dalam struktur difenilpikrilhidrazina (Philip Molyneux, 2004).



Gambar 4.26. Perbandingan warna larutan DPPH radikal sebelum dan setelah pencampuran dengan sampel ester



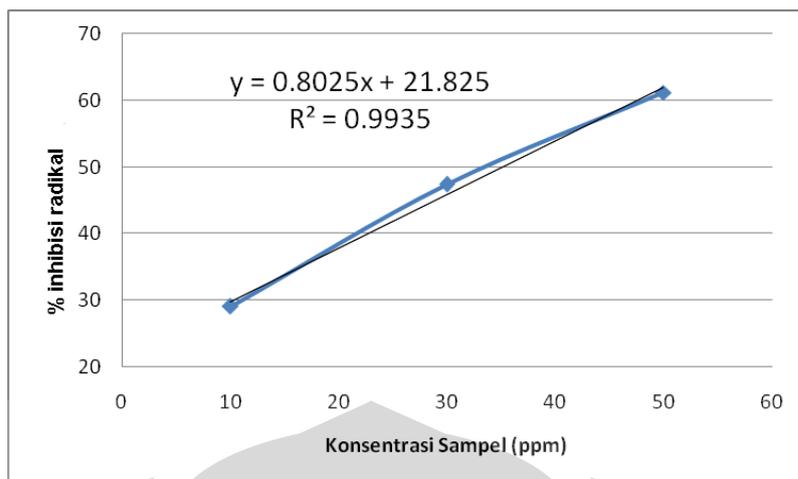
Gambar 4.27. Perbandingan warna larutan DPPH radikal sebelum dan setelah pencampuran dengan sampel asam galat

4.9.1 Aktivitas Antioksidan Produk Ester

Berdasarkan hasil pengujian terhadap beberapa variasi konsentrasi produk ester, diperoleh hubungan linier antara persen inhibisi radikal dengan konsentrasi ester dalam ppm pada Gambar 4.28. Dari grafik tersebut terlihat bahwa pada penggunaan konsentrasi ester yang rendah (10 30, 50 ppm), terjadi penurunan absorbansi DPPH radikal yang cukup besar dan menunjukkan kemampuan produk ester sebagai antioksidan yang baik. Persen inhibisi radikal (*radical scavenging*) untuk masing-masing konsentrasi terdapat pada Lampiran 17 sesuai persamaan berikut,

$$\% \text{ Inhibisi radikal} = \frac{(A_{\text{kontrol}} - A_{\text{sampel}})}{A_{\text{kontrol}}} \times 100\%$$

Dari perhitungan ini diperoleh hubungan linier antara persen inhibisi radikal dengan konsentrasi produk ester seperti pada gambar 4.28.



Gambar 4.28. Hubungan linier antara persen inhibisi radikal dengan produk ester

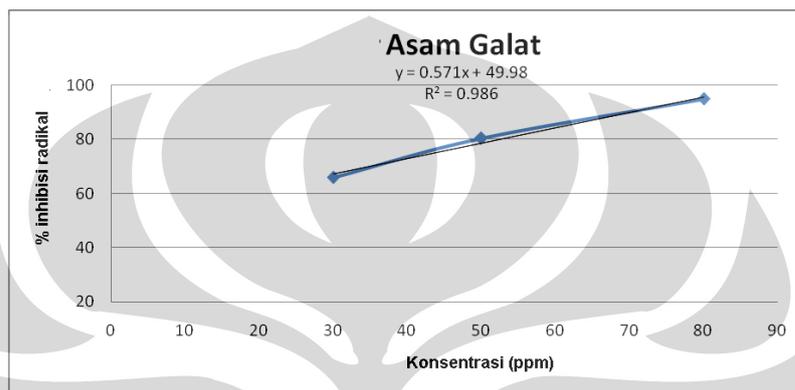
Dengan memasukkan nilai 50 (persen *radical scavenging*) pada variabel y , maka diperoleh nilai $x = 0.03$ ppm. Nilai ini merupakan IC_{50} dari asam galat dalam ppm. Melalui perhitungan persamaan regresi linier, diperoleh nilai IC_{50} untuk produk ester sebesar 34,68 ppm. IC_{50} merupakan konsentrasi antioksidan yang dibutuhkan untuk menurunkan absorbansi DPPH radikal sebanyak 50% (atau untuk mencapai persen inhibisi radikal sebesar 50%).

Produk ester pada konsentrasi 34,68 ppm telah mampu memadamkan radikal bebas sebesar 50%. Dengan demikian ester sukrosa–asam-4-hidroksibenzoat yang dihasilkan dapat berfungsi sebagai antioksidan yang baik dalam menghambat radikal DPPH karena memiliki IC_{50} di bawah 200 ppm, sebagaimana yang diungkapkan oleh Praptiwi bahwa suatu antioksidan dikatakan baik jika memiliki IC_{50} kurang dari 200 ppm (2006, hal. 35). Jika dibandingkan dengan nilai IC_{50} yang diperoleh pada sintesis ester asam-4-parahidroksibenzoat dan sukrosa, dapat dikatakan bahwa produk ester asam galat dan sukrosa lebih baik.

4.9.2 Aktivitas Antioksidan Asam Galat

Dari hasil pengujian terhadap beberapa variasi konsentrasi asam galat, diperoleh hubungan linier antara persen radikal inhibisi dengan konsentrasi asam galat dalam ppm pada Gambar 4.29. Dari grafik tersebut terlihat bahwa pada

penggunaan konsentrasi asam galat yang rendah (30,50 dan 80 ppm), terjadi penurunan absorbansi DPPH radikal yang cukup besar menunjukkan kemampuan produk ester sebagai antioksidan yang baik. Persen inhibisi radikal (*radical scavenging*) untuk masing-masing konsentrasi asam galat dapat dilihat pada Lampiran 18 dan hubungan linier antara persen inhibisi radikal dengan konsentrasi asam galat dapat dilihat pada gambar 4.29.



Gambar 4.29. Hubungan linier antara persen inhibisi radikal dengan asam galat

Sampel asam galat menghasilkan $IC_{50}=0,03$ ppm. Hasil ini menunjukkan bahwa produk ester tidak lebih baik aktivitas antioksidannya dibandingkan substratnya. Hal ini mungkin dikarenakan reaksi yang terjadi lebih ke arah reaksi dekarboksilasi asam galat dan hidrolisis sukrosa.

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Dari penelitian yang telah dilakukan, dapat diambil kesimpulan sebagai berikut:

- Metode sol-gel memiliki aktivitas katalitik lebih baik dibandingkan dengan impregnasi.
- Produk yang terbentuk merupakan reaksi dekarboksilasi antara kedua asam galat, hidrolisis sukrosa dan membentuk satu senyawa ester yaitu *monogalloyl glucose*.
- Sampel yang terbentuk dapat berfungsi sebagai antioksidan dengan nilai IC_{50} sebesar 34,68 ppm.

5.2 Saran

Dari hasil penelitian yang diperoleh, ada beberapa saran yang diusulkan untuk pengembangan riset selanjutnya sebagai berikut:

- Melakukan Karakterisasi BET pada katalis sol-gel dan impregnasi H_2SO_4/SiO_2 .
- Reaksi esterifikasi dilakukan pada temperatur ruang agar terhindar reaksi dekarboksilasi dengan terlebih dahulu mengaktifkan asam galat menggunakan $SOCl_2/PCl_5/PCl_3$.
- Reaksi esterifikasi asam galat tidak menggunakan asam kuat/ basa kuat karena produk ester asam galat dapat terhidrolisis.

DAFTAR PUSTAKA

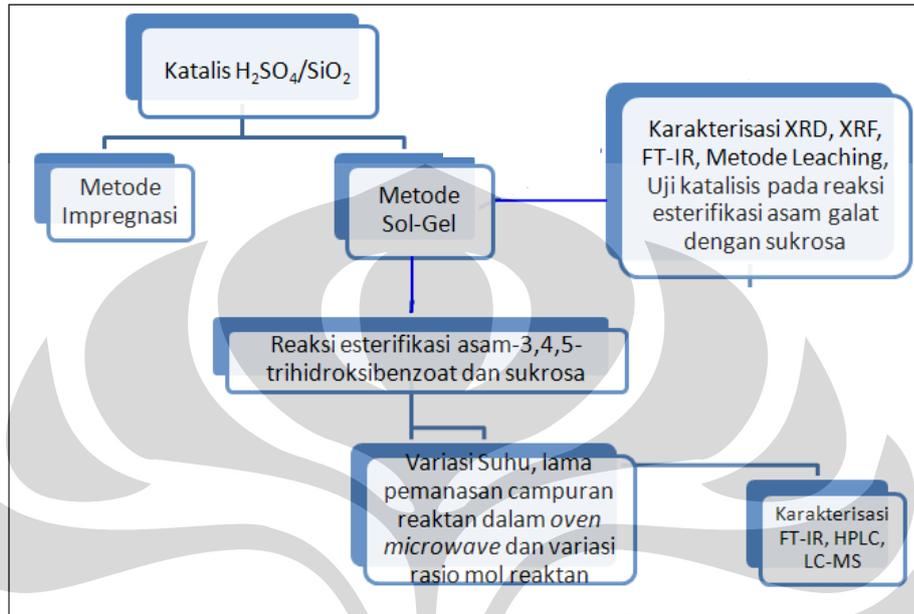
- Abdullah, Iman. (2010). *Imobilisasi asam bronsted dan lewis pada SiO₂: karakterisasi dan uji katalisis terhadap esterifikasi asam-4-hidroksibenzoat dengan sukrosa*. Depok: Departemen Kimia FMIPA UI.
- A. de Angelis., et al. (2001). *Catal. Today*, 65, 363.
- Akbar, Ichsan. (2001). *Studi pembuatan silika gel dengan bahan baku kaolin menggunakan metode penukar ion dan uji aplikasinya sebagai KLT*. Karya Utama Sarjana Kimia. Departemen Kimia FMIPA UI.
- Al-abadleh., A.Hind., dan V.H. Grassian. (2003). *FT-IR study of water adsorption on aluminum oxide surfaces*. *Langmuir*, 19, 341-347.
- Atkins, P.W. (1997). *Kimia Fisik Jilid 2*. Jakarta: Penerbit Erlangga.
- Braga,C.F., et al. (2002). *Kinetics of catalytic sucrose esterification in aqueous media*. RKCL4119
- Bergna., Horacio E. dan Willmington Du Pont. (1994). *Colloid chemistry of silica*. American Chemical Society.
- Brinker, C.J. dan G.W. Scherer (1990). *Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic Press. ISBN 0121349705.
- Chakraborti, Asit K., et al. (2009). *Protic acid immobilization on solid support asan extremely efficient recyclable catalyst system for direct and atom economical esterification of carboxylic acid with alcohols*. *J. Org. Chem.*, 74, 5967-5974.
- Chemat, F dan E. Esveld. (2001). Microwave assisted heterogenous and homogenous reactions. Fifth International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry, www.mdpi.org, 27 oktober 2010, pukul 23.30 WIB.
- Cotton,F.A. dan Wilkinson G. (1989). *Kimia Anorganik Dasar*. (Sahati Suharto, penerjemah; Yanti R.A. Koestoer, pendamping). Jakarta: Penerbit Universitas Indonesia (UI-Press).
- Eichhorn, P., Knepper, T. P. (2001). *Electrospray Ionization Mass Spectrometric Studies on The Amphoteric Surfactant Cocamidopropyl Betaine*. *Journal of Mass Spectrometry*, 36: 677 – 684.

- Fleming, I & Williams, D.H. (1980). *Spectroscopic methods in organic chemistry*: London: McGraw-Hill.
- Hart, H., Craine L E. dan Hart D J. (2003). *Kimia Organik : suatu kuliah singkat Ed. 11* (Suminar Setiati Achmadi, Penerjemah; Amalia Safitri, editor). Jakarta: Erlangga.
- Hagerman.(2002).*Tannin Chemistry*. Miami:Oxford University.
- http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Decarboxylation_Gallic_acid.svg
diakses pada tanggal 1 November 2010 pukul 23.00 WIB.
- <http://digilib.unnes.ac.id> diakses pada tanggal 12 Oktober 2010 pukul 13.00 WIB.
- <http://som.web.cmu.edu/frames.html> diakses pada tanggal 10 September 2010 pukul 22.40 WIB.
- <http://wiki.verkata.com/en/wiki/Sol-gel> diakses pada tanggal 11 September 2010 WIB.
- <http://www.chemistrydaily.com/chemistry/Polymerization> diakses pada tanggal 2 Januari 2010 pukul 13.15 WIB.
- <http://www.dielselset.com> diakses pada tanggal 15 November 2010 pukul 09.40 WIB.
- <http://www.fastcomtec.com/fwww/xray/xrf.html> diakses pada tanggal 23 September 2010 pukul 09.00 WIB.
- Hura, Calvin. (2007). *Sintesis Biodiesel (Metil Ester) Melalui Reaksi Transesterifikasi Trigliserida Minyak Jarak Menggunakan Katalis Heterogen Gamma Al₂O₃ dengan Impregnasi KOH dan K₂CO₃*. Karya Utama Sarjana Kimia. Departemen Kimia FMIPA UI.
- Jamarun, Novesar., Mahmoo, Wan Ahmad., dan Rahman Ismail Abd. (1997). Pengaruh pH pada pembentukan silika gel melalui proses sol-gel. *Jurnal kimia analisis*, volume 3, nomor 2 (122-150).
- Molyneux, Philip. (2004). *The Use of Free Radical Diphenylpicryl-Hydrazyl (DPPH) for Estimating Antioxidant Activity*. *Songklanakarin J. Schi. Technol.* vol. 26, 2: 211-219
- Muclim, Ofiantono. (2001). *Studi Pemanfaatan kaolin sebagai bahan baku silika gel dan uji aplikasinya dalam KLT*. Karya Utama Sarjana Kimia. Departemen Kimia FMIPA UI.

- Junzo otera. dan Joji Nishikido. (2010). *Esterification: Methods, Reactions & Applications 2nd edition*. Germany: Wiley VCH Verlag GmbH & Co. Kga
- Piaoping, Yang. et al. (2005). *Influence of preparation method on the structure And catalytic activity of supported solid sulfuric Acid*. *React.Kinet.Catal.Lett. Akadémiai Kiadó, Budapest* Vol. 85, No. 1, 153-159, RKCL4654.
- Praptiwi, Dewi, P. dan Harapini, M. (2006). *Nilai Peroksida dan Aktivitas Anti Radikal Bebas Diphenylpicrylhydrazil hydrate (DPPH) ekstrak metanol Knema Laurina*. *Majalah Farmasi Indonesia*, 17(1), 32 – 36.
- Sari, Indra Puspita. (2008). *Kaolin sebagai Sumber SiO₂ untuk Pembuatan Katalis Ni/SiO₂: Karakterisasi dan Uji Katalis pada Hidrogenasi Benzena Menjadi Sikloheksana*. *Makara Sains*, vol.12 no. 1.
- Tanabe, K. et al. (1981). *Solid Acid and Base Catalyst*. *Catalyst Science and Technology*, Vol.2. New York:.
- Wibowo, Widajanti. (2004). *Hand out Katalis Heterogen dan Reaksi Katalisis*. Depok: Departemen Kimia FMIPA UI.
- Ximenes, et al. (2010). *Inhibitory effect of gallic acid and its esters on 2,2'-Azobis (2-amidinopropane) hydrochloride (AAPH)-induced hemolysis and depletion of intracellular glutathione in erythrocytes*. *J. Agric. Food Chem.* 2010, 58, 5355–5362 5355. *Catalyst Fundamental*.
- Yi-Zhong, et al. (2005). *Phenolic Antioxidants (Hydrolyzable Tannins, Flavonols, and Anthocyanins) Identified by LC-ESI-MS and MALDI-QIT-TOF MS from Rosa chinensis Flowers*. Hongkong: University of Hongkong.

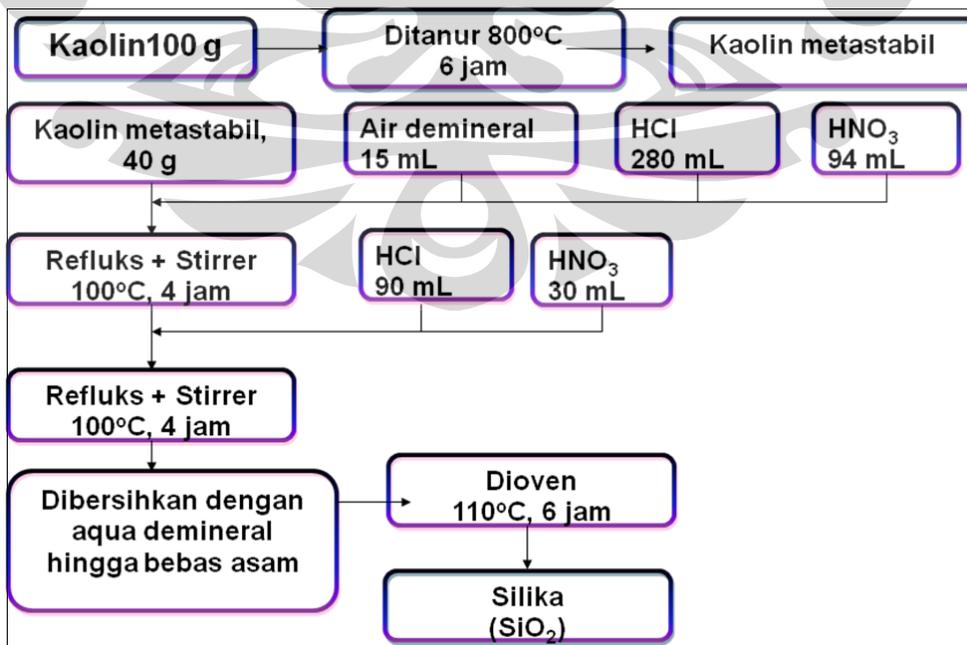
LAMPIRAN

Lampiran 1: Bagan Rancangan Umum Penelitian

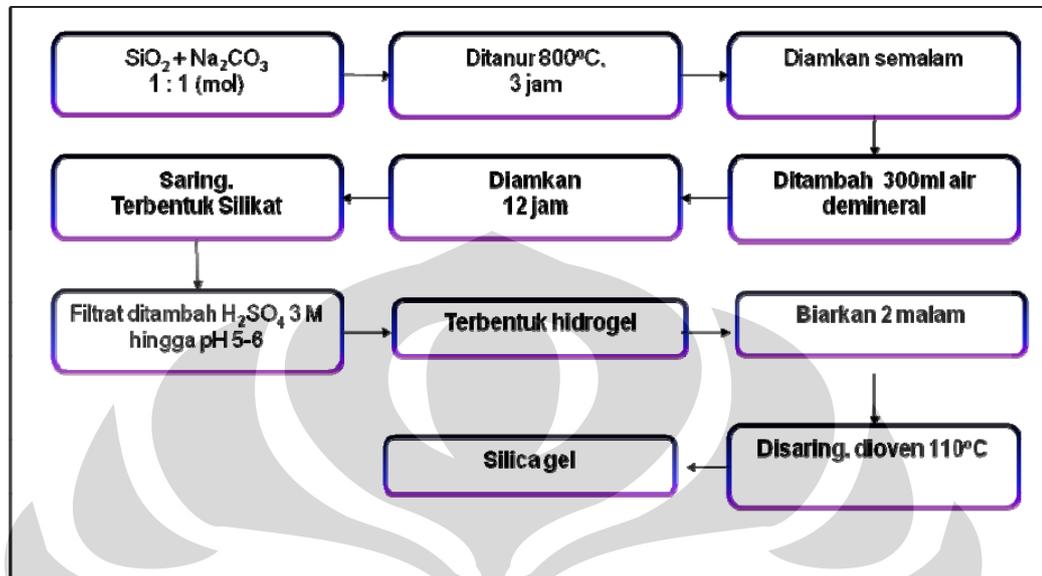


Lampiran 2: Bagan Pembuatan Silika Gel (Sari, 2004)

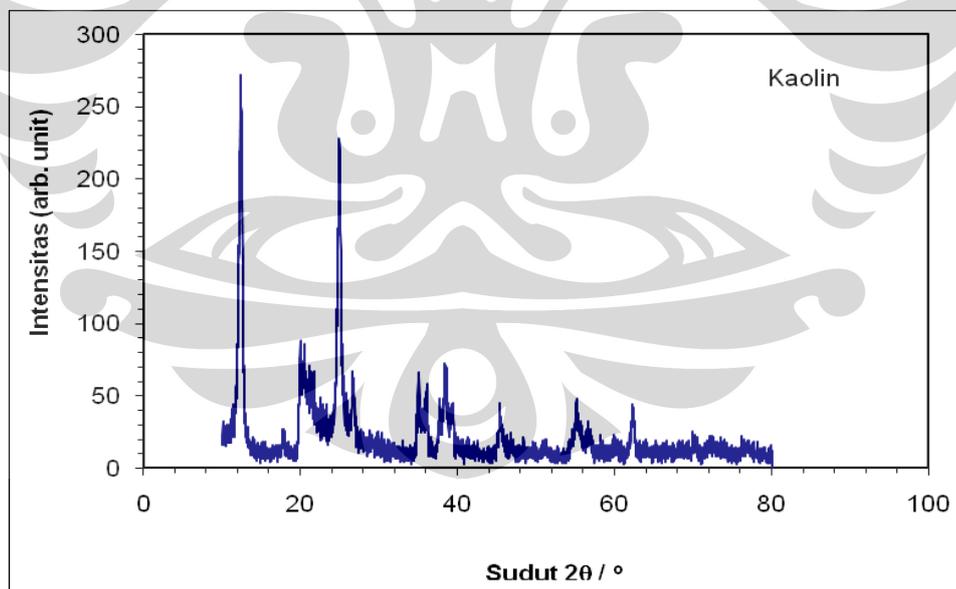
Ekstraksi silika dari kaolin



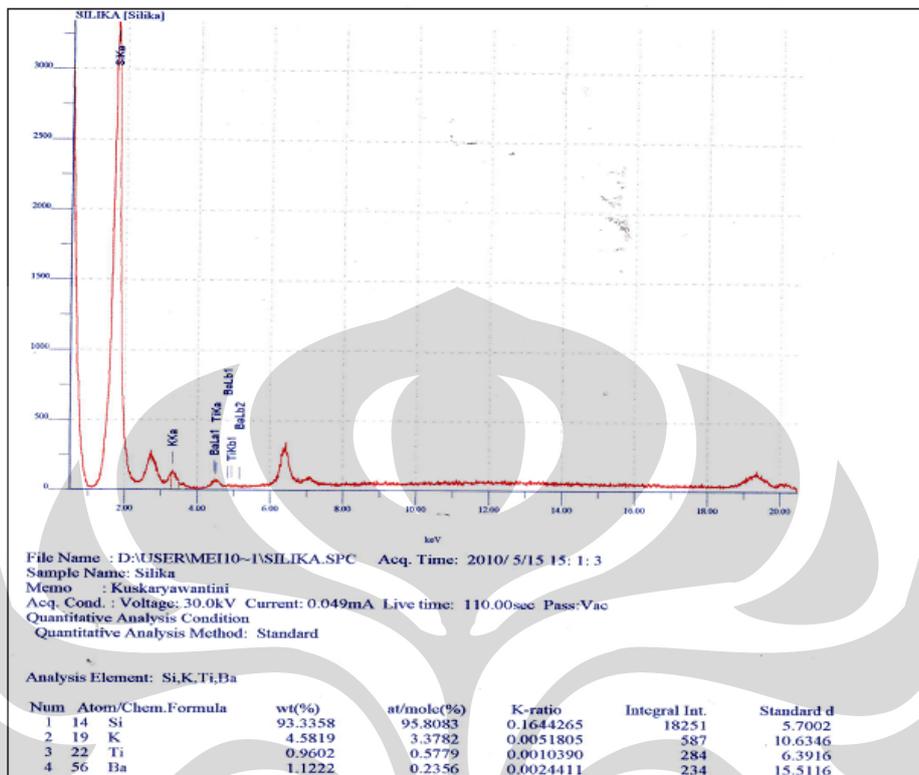
Lampiran 3: Proses pembuatan silika gel (Sari, 2004)



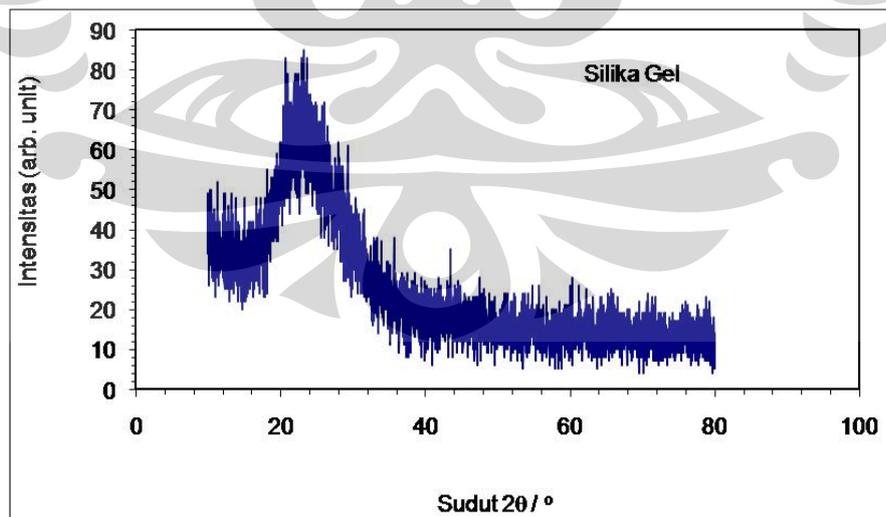
Lampiran 4: Pola difraksi sampel kaolin (Abdullah, Iman, 2010)

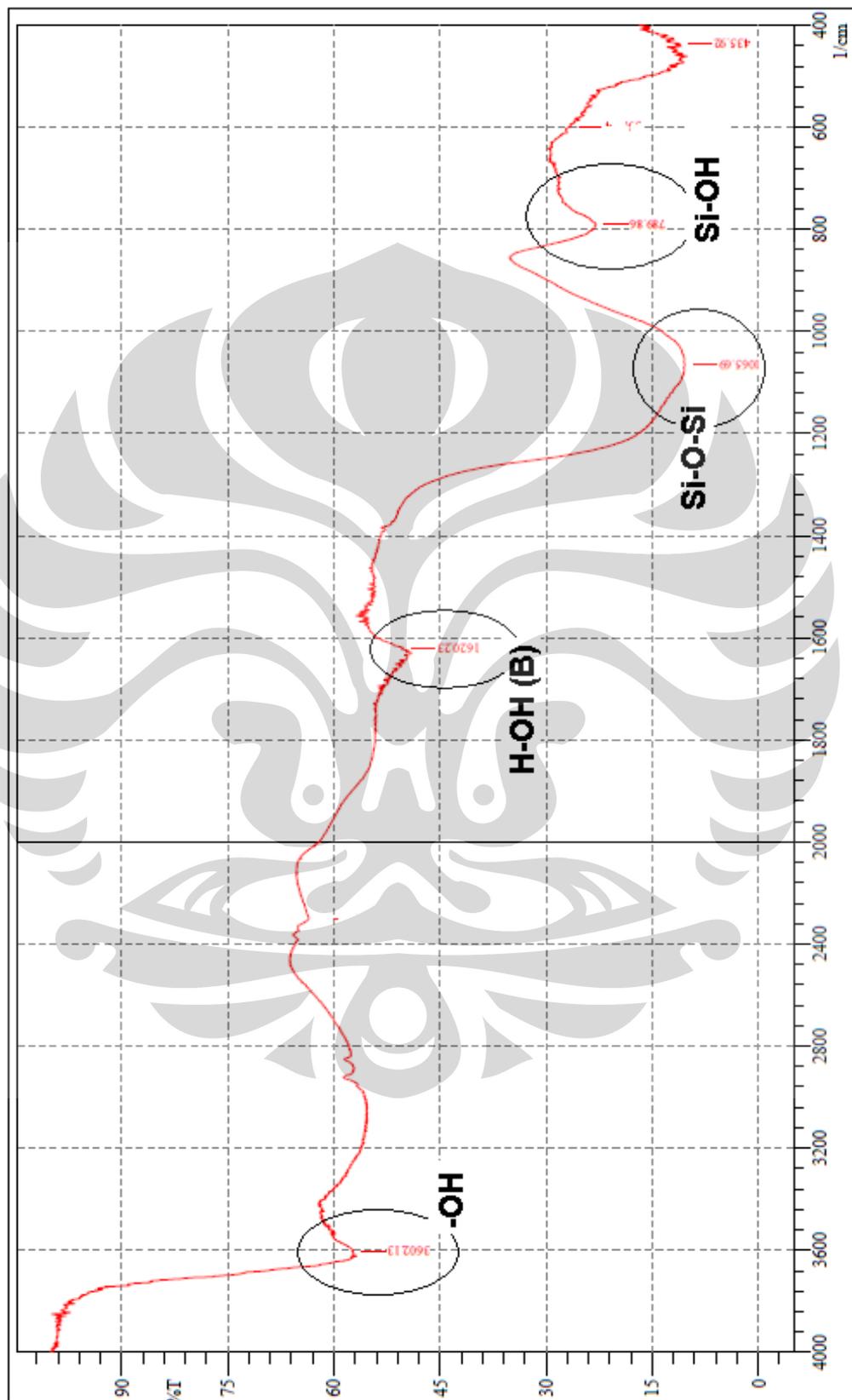


Lampiran 5: Data XRF Silika Berdasar Unsur (Abdullah, Iman, 2010)

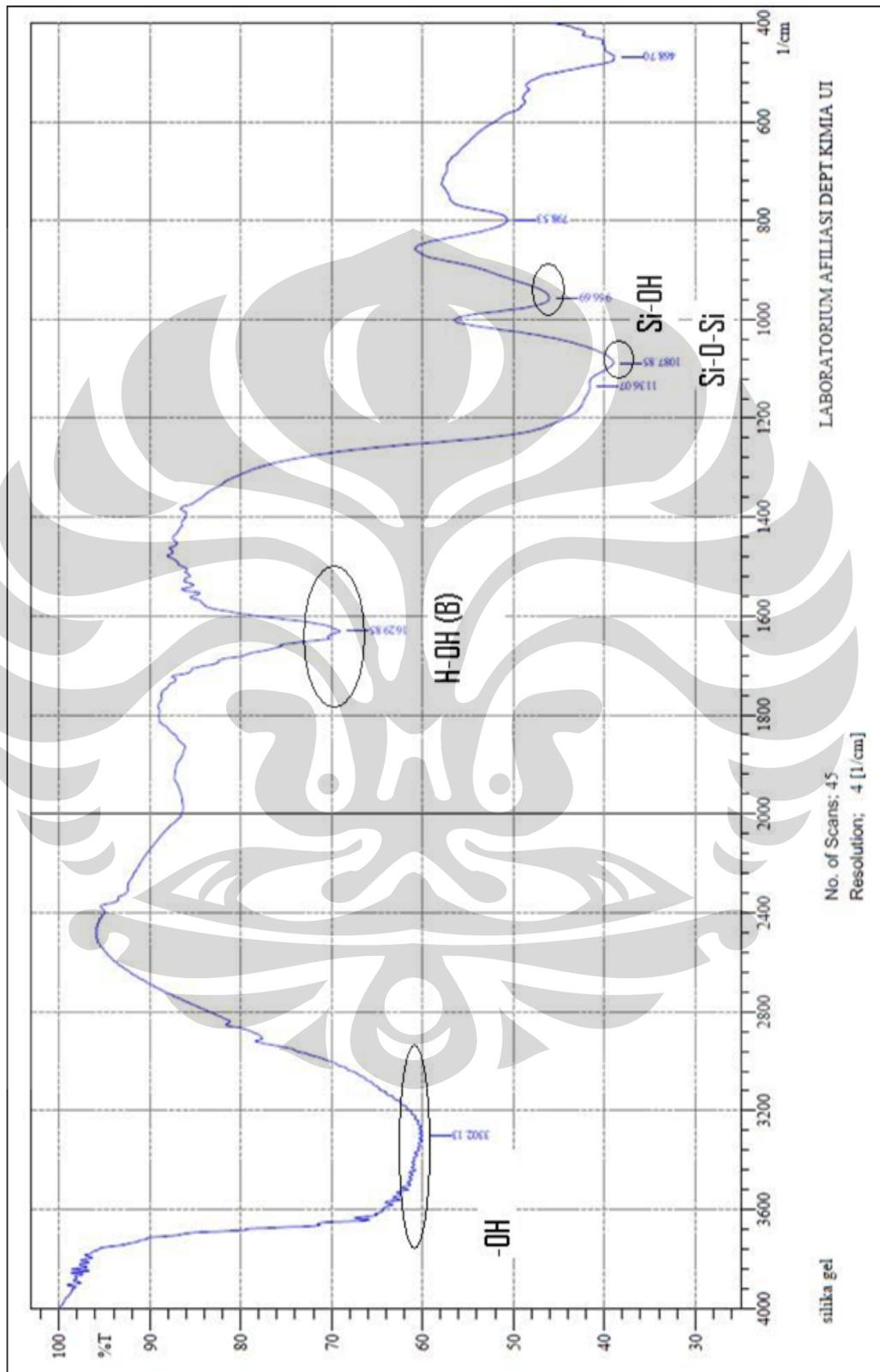


Lampiran 6: Pola XRD silika gel (Abdullah, Iman, 2010)

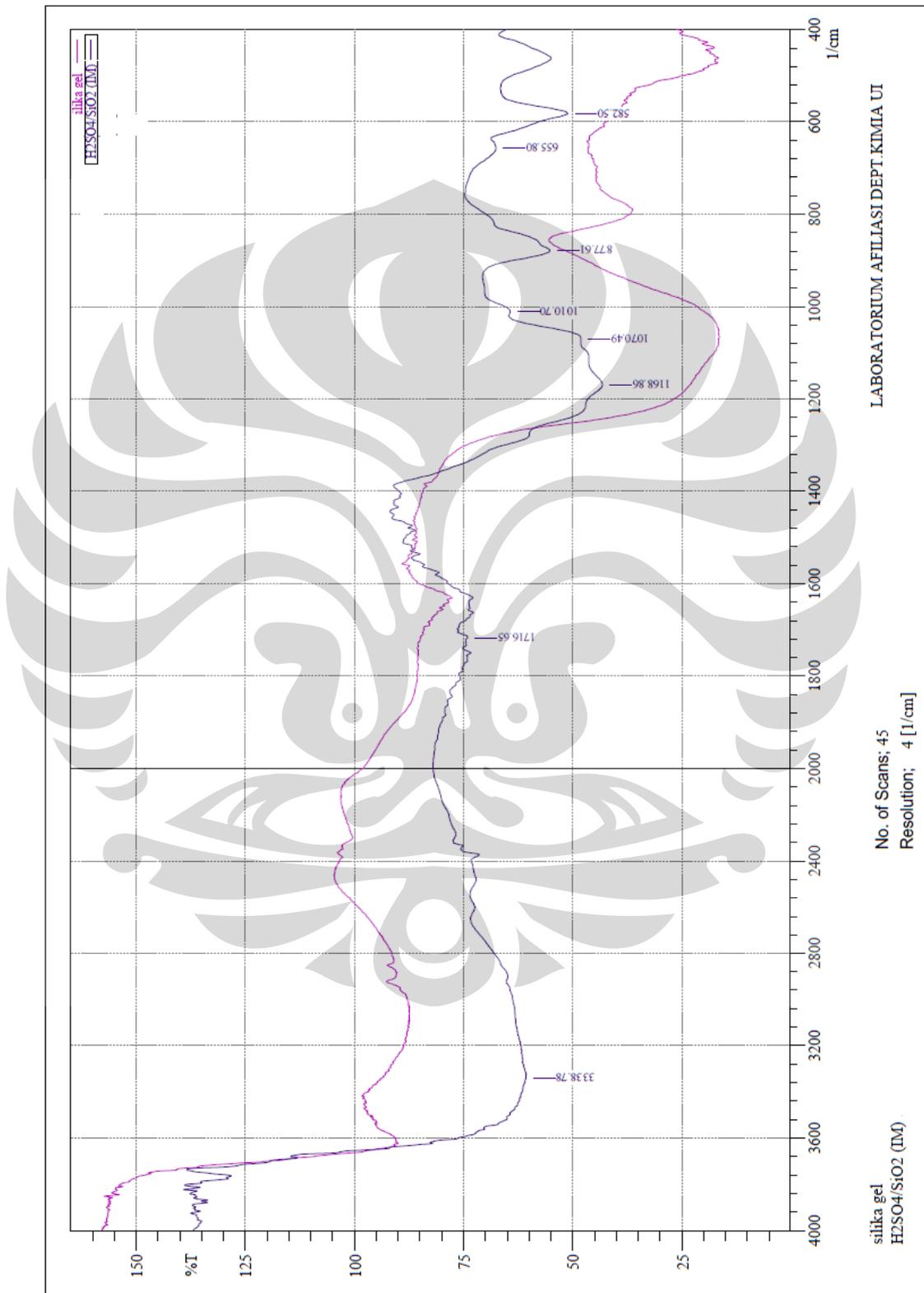


Lampiran 7: Spektrum FT-IR silika gel dari kaolin

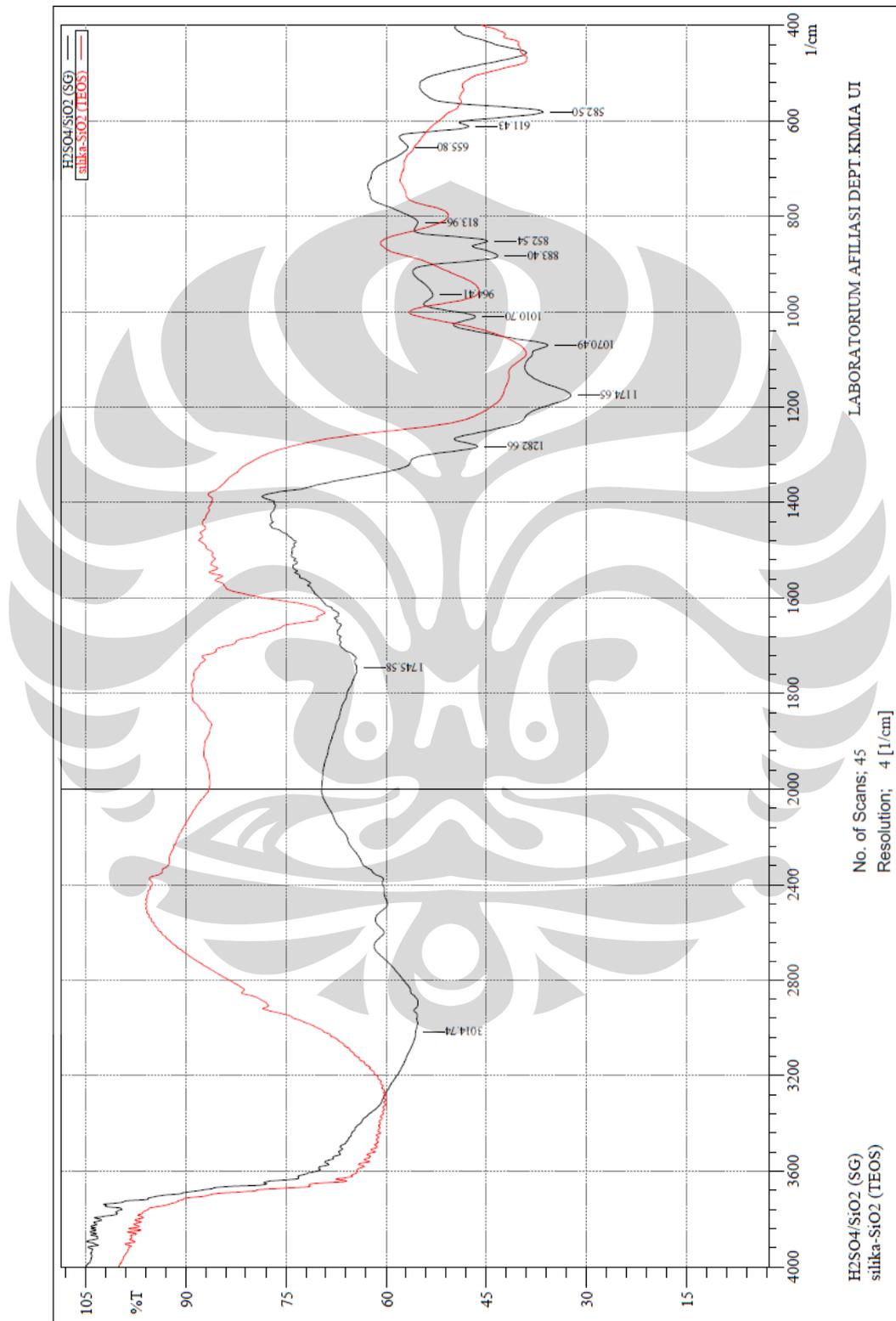
Lampiran 8: Spektrum FT-IR Silika gel dari TEOS



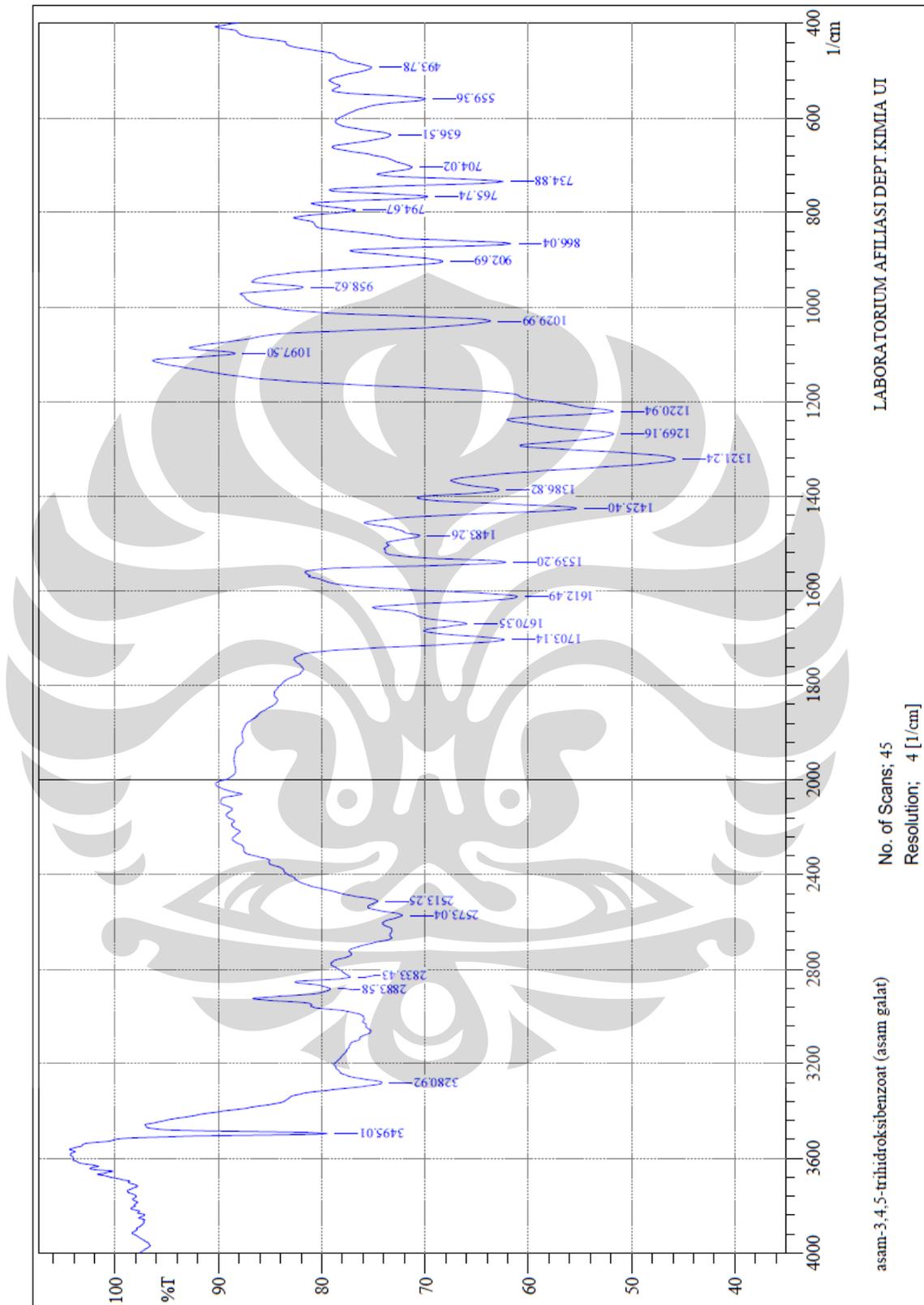
Lampiran 9: Spektra FT-IR silika gel (dari kaolin) dan katalis
 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$ (IM)



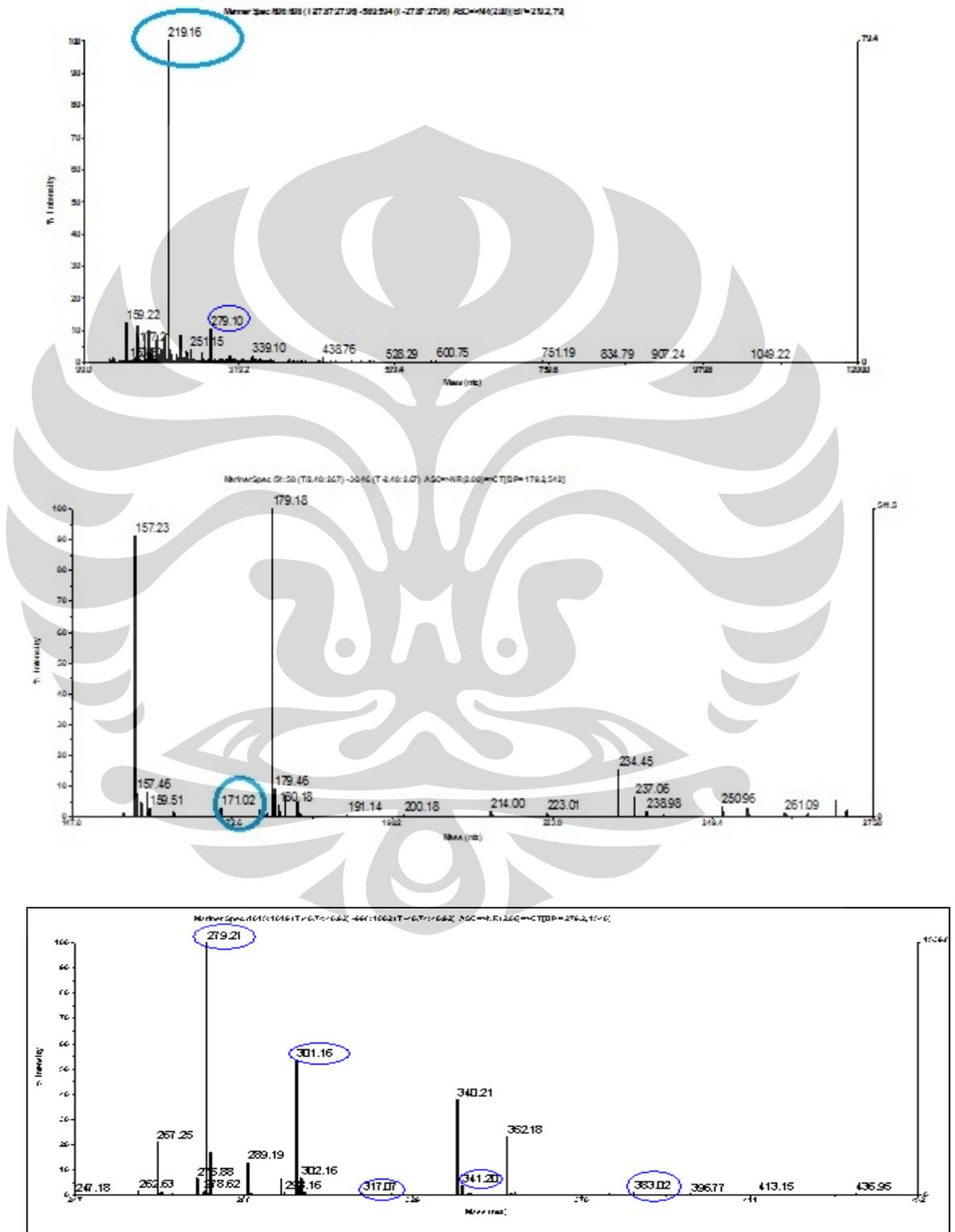
Lampiran 10: Spektra FT-IR silika gel (dari TEOS) dan katalis
 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$ (SG)



Lampiran 11: Spektrum FT-IR Asam Galat



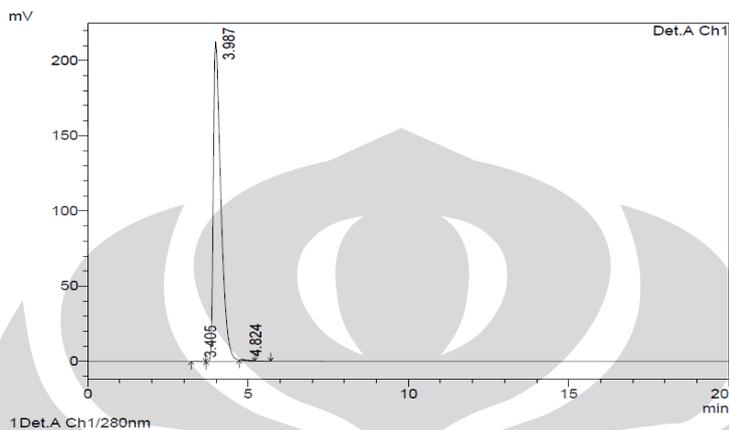
Lampiran 12: Data LC MS-ESI Produk asam galat: sukrosa(8:1), 24 jam, 110 °C, 5% katalis sol-gel dan lama pemanasan reaktan 10 menit



Lampiran 13: Kromatogram HPLC Standar Galat

Sample Name : standar galat 100 ppm
 Sample ID : yuli
 Injection Volume : 20 uL
 Data File Name : standar galat 100 ppm.lcd
 Method File Name : isokratik.lcm
 Batch File Name :
 Report File Name : report.lcr
 Data Acquired : 1/22/2002 8:52:39 AM
 Data Processed : 1/22/2002 9:12:43 AM

<Chromatogram>

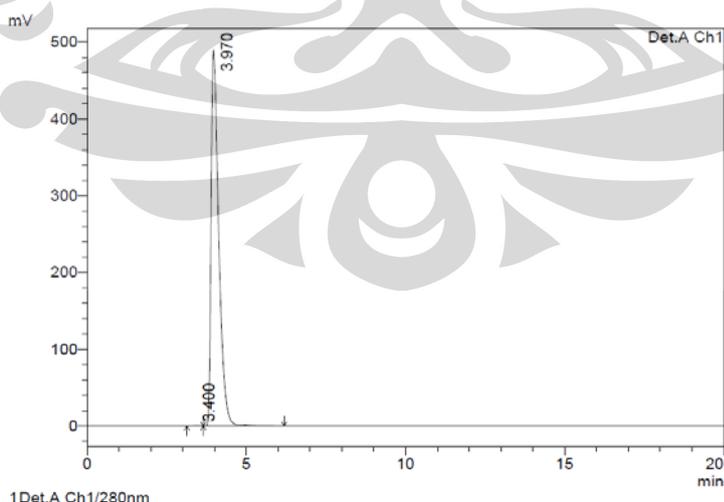


<Results>

| Detector A Ch1 280nm | | | | | |
|----------------------|-----------|---------|--------|---------|----------|
| Peak# | Ret. Time | Area | Height | Area % | Height % |
| 1 | 3.405 | 3084 | 160 | 0.088 | 0.075 |
| 2 | 3.987 | 3505628 | 212895 | 99.758 | 99.742 |
| 3 | 4.824 | 5404 | 390 | 0.154 | 0.183 |
| Total | | 3514116 | 213445 | 100.000 | 100.000 |

Sample Name : standar galat 200 ppm
 Sample ID : yuli
 Injection Volume : 20 uL
 Data File Name : standar galat 200 ppm.lcd
 Method File Name : isokratik.lcm
 Batch File Name :
 Report File Name : report.lcr
 Data Acquired : 1/22/2002 9:39:25 AM
 Data Processed : 1/22/2002 9:59:28 AM

<Chromatogram>



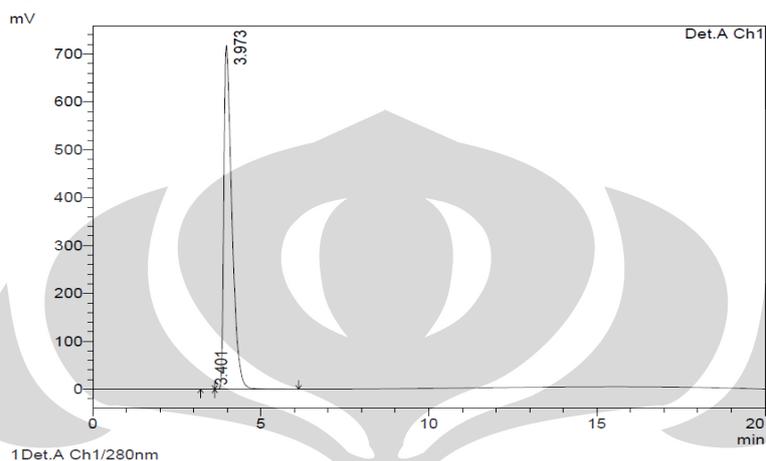
<Results>

| Detector A Ch1 280nm | | | | | |
|----------------------|-----------|---------|--------|---------|----------|
| Peak# | Ret. Time | Area | Height | Area % | Height % |
| 1 | 3.400 | 3423 | 221 | 0.042 | 0.045 |
| 2 | 3.970 | 8142203 | 490300 | 99.958 | 99.955 |
| Total | | 8145627 | 490521 | 100.000 | 100.000 |

(lanjutan)

Sample Name : standar galat 300 ppm
 Sample ID : yuli
 Injection Volume : 20 uL
 Data File Name : standar galat 300 ppm.lcd
 Method File Name : isokratik.lcm
 Batch File Name :
 Report File Name : report.lcr
 Data Acquired : 1/22/2002 9:16:09 AM
 Data Processed : 1/22/2002 9:36:12 AM

<Chromatogram>

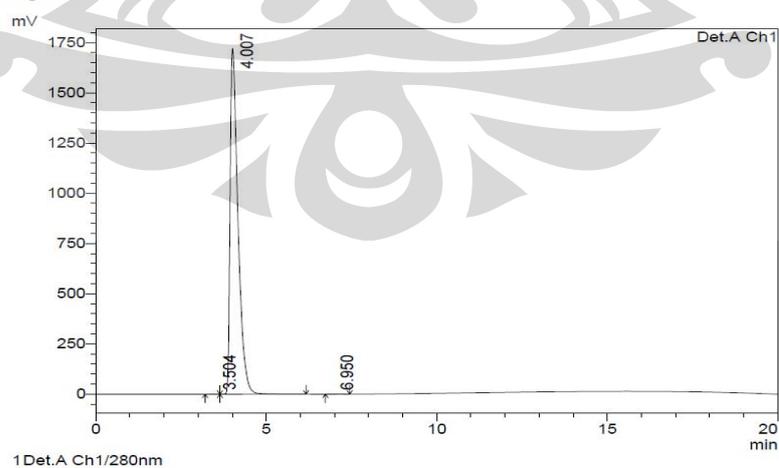


<Results>

| Detector A Ch1 280nm | | | | | |
|----------------------|-----------|----------|--------|---------|----------|
| Peak# | Ret. Time | Area | Height | Area % | Height % |
| 1 | 3.401 | 4390 | 291 | 0.037 | 0.040 |
| 2 | 3.973 | 11898890 | 718097 | 99.963 | 99.960 |
| Total | | 11903280 | 718387 | 100.000 | 100.000 |

Sample Name : standar galat 400ppm
 Sample ID : yuli
 Injection Volume : 20 uL
 Data File Name : standar galat 400ppm.lcd
 Method File Name : isokratik.lcm
 Batch File Name :
 Report File Name : report.lcr
 Data Acquired : 1/22/2002 8:23:30 AM
 Data Processed : 1/22/2002 8:43:34 AM

<Chromatogram>



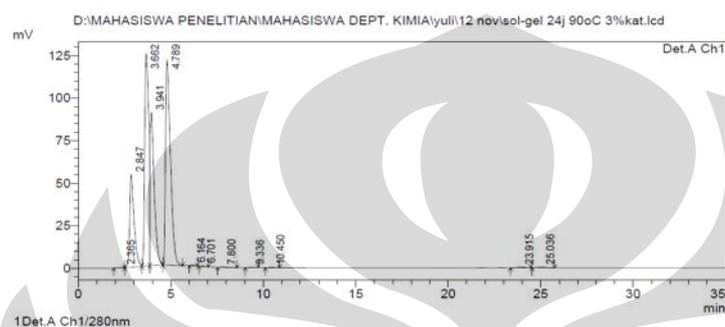
<Results>

| Detector A Ch1 280nm | | | | | |
|----------------------|-----------|----------|---------|---------|----------|
| Peak# | Ret. Time | Area | Height | Area % | Height % |
| 1 | 3.504 | 4327 | 298 | 0.016 | 0.017 |
| 2 | 4.007 | 27508919 | 1720625 | 99.973 | 99.973 |
| 3 | 6.950 | 3152 | 168 | 0.011 | 0.010 |
| Total | | 27516397 | 1721092 | 100.000 | 100.000 |

Lampiran 14: Kromatogram HPLC pada Penggunaan asam galat dan sukrosa 2:3, 24 jam, 3% katalis sol-gel, lama pemanasan 4 menit suhu 90 °C, dan 110 °C

Sample Name : sol-gel 24j 90oC 3%kat
 Sample ID : yuli
 Injection Volume : 20 uL
 Data File Name : sol-gel 24j 90oC 3%kat.lcd
 Method File Name : isokratik.lcm
 Batch File Name :
 Report File Name : report.lcr
 Data Acquired : 1/22/2002 1:56:16 AM
 Data Processed : 1/22/2002 2:31:20 AM

<Chromatogram>

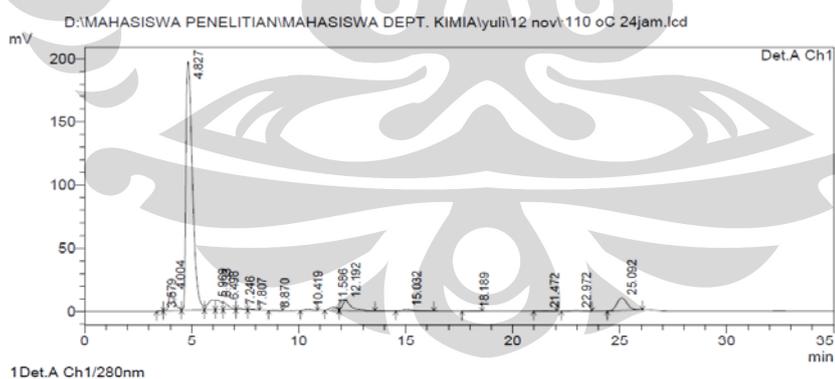


<Results>

PeakTable

| Peak# | Ret. Time | Area | Height | Area % | Height % |
|-------|-----------|---------|--------|---------|----------|
| 1 | 2.365 | 6112 | 345 | 0.094 | 0.088 |
| 2 | 2.847 | 906374 | 54731 | 13.977 | 13.924 |
| 3 | 3.662 | 1921933 | 124841 | 29.637 | 31.761 |
| 4 | 3.941 | 1361828 | 89886 | 21.000 | 22.868 |
| 5 | 4.789 | 2229892 | 120753 | 34.386 | 30.721 |
| 6 | 6.164 | 3337 | 244 | 0.051 | 0.062 |
| 7 | 6.701 | 5307 | 343 | 0.082 | 0.087 |
| 8 | 7.800 | 10194 | 484 | 0.157 | 0.123 |
| 9 | 9.336 | 3823 | 201 | 0.059 | 0.051 |
| 10 | 10.450 | 5449 | 249 | 0.084 | 0.063 |
| 11 | 23.915 | 14979 | 493 | 0.231 | 0.126 |
| 12 | 25.036 | 15687 | 488 | 0.242 | 0.124 |
| Total | | 6484915 | 393058 | 100.000 | 100.000 |

<Chromatogram>

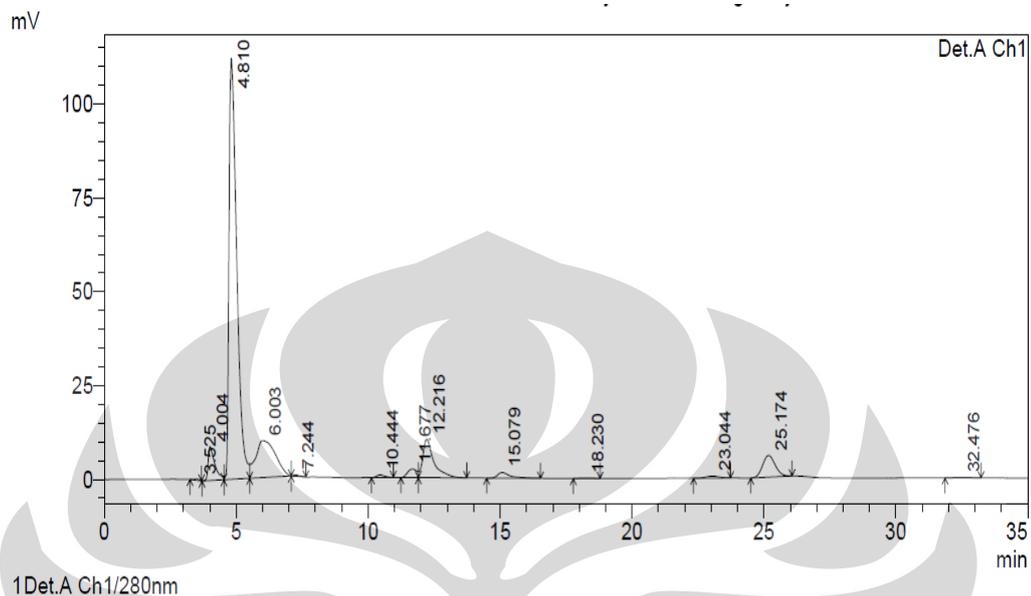


<Results>

PeakTable

| Peak# | Ret. Time | Area | Height | Area % | Height % |
|-------|-----------|---------|--------|--------|----------|
| 1 | 3.579 | 3149 | 358 | 0.056 | 0.138 |
| 2 | 4.004 | 257211 | 14405 | 4.586 | 5.561 |
| 3 | 4.827 | 4171624 | 197319 | 74.378 | 76.168 |
| 4 | 5.969 | 190259 | 7851 | 3.392 | 3.031 |
| 5 | 6.133 | 144324 | 7652 | 2.573 | 2.954 |
| 6 | 6.498 | 92522 | 5519 | 1.650 | 2.130 |
| 7 | 7.246 | 18591 | 1300 | 0.331 | 0.502 |
| 8 | 7.807 | 9946 | 636 | 0.177 | 0.246 |
| 9 | 8.870 | 4103 | 209 | 0.073 | 0.081 |
| 10 | 10.419 | 23924 | 1216 | 0.427 | 0.469 |
| 11 | 11.586 | 66045 | 2596 | 1.178 | 1.002 |
| 12 | 12.192 | 221839 | 7739 | 3.955 | 2.987 |
| 13 | 15.032 | 45703 | 1436 | 0.815 | 0.554 |
| 14 | 18.189 | 3797 | 149 | 0.068 | 0.057 |
| 15 | 21.472 | 3906 | 133 | 0.070 | 0.051 |

Lampiran 15: Kromatogram HPLC pada Penggunaan asam galat dan sukrosa 2:3, 24 jam, 3% katalis Sol-gel, suhu 110 °C, lama pemanasan 10 menit



1Det.A Ch1/280nm

<Results>

PeakTable

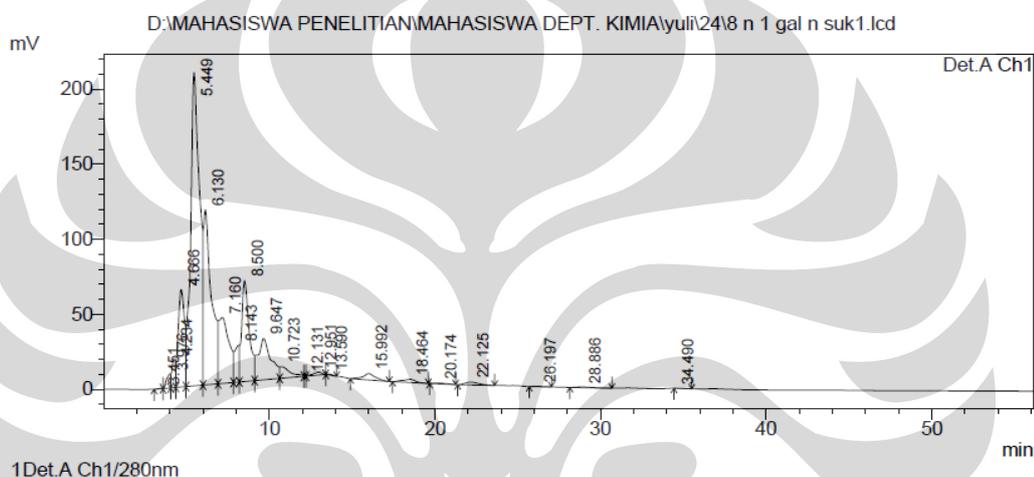
Detector A Ch1 280nm

| Peak# | Ret. Time | Area | Height | Area % | Height % |
|-------|-----------|---------|--------|---------|----------|
| 1 | 3.525 | 4565 | 331 | 0.126 | 0.216 |
| 2 | 4.004 | 159843 | 9079 | 4.428 | 5.928 |
| 3 | 4.810 | 2288296 | 112211 | 63.395 | 73.266 |
| 4 | 6.003 | 514935 | 9837 | 14.266 | 6.423 |
| 5 | 7.244 | 5503 | 369 | 0.152 | 0.241 |
| 6 | 10.444 | 14480 | 709 | 0.401 | 0.463 |
| 7 | 11.677 | 55066 | 2268 | 1.526 | 1.481 |
| 8 | 12.216 | 298200 | 10253 | 8.261 | 6.694 |
| 9 | 15.079 | 49771 | 1524 | 1.379 | 0.995 |
| 10 | 18.230 | 3591 | 126 | 0.099 | 0.082 |
| 11 | 23.044 | 17685 | 530 | 0.490 | 0.346 |
| 12 | 25.174 | 191594 | 5774 | 5.308 | 3.770 |
| 13 | 32.476 | 6060 | 144 | 0.168 | 0.094 |
| Total | | 3609590 | 153154 | 100.000 | 100.000 |

Lampiran 16: Kromatogram HPLC pada, 24 jam, 3% katalis Sol-gel, suhu 110 °C, lama pemanasan 10 menit, rasio mol asam galat dan sukrosa 8:1 dan 9:1

Sample Name : 8 n 1 gal n suk
 Sample ID : yuli
 Injection Volume : 20 uL
 Data File Name : 8 n 1 gal n suk1.lcd
 Method File Name : isokratik.lcm
 Batch File Name :
 Report File Name : report.lcr
 Data Acquired : 11/24/2010 4:01:24 PM
 Data Processed : 11/24/2010 4:57:33 PM

<Chromatogram>



<Results>

PeakTable

Detector A Ch1 280nm

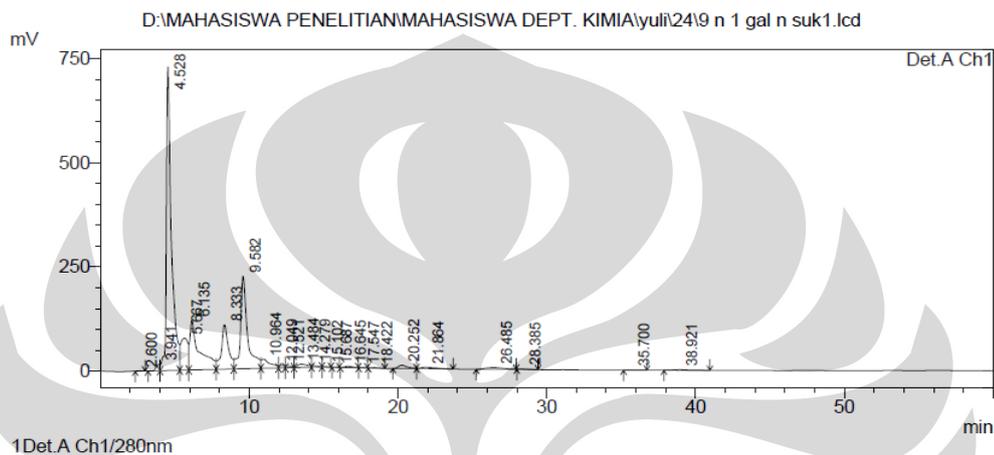
| Peak# | Ret. Time | Area | Height | Area % | Height % |
|-------|-----------|---------|--------|--------|----------|
| 1 | 3.451 | 4971 | 359 | 0.024 | 0.060 |
| 2 | 3.976 | 152676 | 9379 | 0.730 | 1.556 |
| 3 | 4.234 | 294145 | 19017 | 1.406 | 3.154 |
| 4 | 4.666 | 1711874 | 64934 | 8.184 | 10.771 |
| 5 | 5.449 | 7865621 | 208757 | 37.604 | 34.627 |
| 6 | 6.130 | 3942106 | 116741 | 18.847 | 19.364 |
| 7 | 7.160 | 1917533 | 43954 | 9.167 | 7.291 |
| 8 | 8.143 | 488862 | 24475 | 2.337 | 4.060 |
| 9 | 8.500 | 2107778 | 67263 | 10.077 | 11.157 |
| 10 | 9.647 | 1497817 | 27564 | 7.161 | 4.572 |
| 11 | 10.723 | 323078 | 7636 | 1.545 | 1.267 |
| 12 | 12.131 | 5676 | 689 | 0.027 | 0.114 |
| 13 | 12.951 | 73652 | 1999 | 0.352 | 0.332 |
| 14 | 13.590 | 12105 | 483 | 0.058 | 0.080 |
| 15 | 15.992 | 223804 | 4266 | 1.070 | 0.708 |

| Peak# | Ret. Time | Area | Height | Area % | Height % |
|--------------|-----------|-----------------|---------------|----------------|----------------|
| 16 | 18.464 | 113642 | 2124 | 0.543 | 0.352 |
| 17 | 20.174 | 27408 | 539 | 0.131 | 0.089 |
| 18 | 22.125 | 105859 | 1881 | 0.506 | 0.312 |
| 19 | 26.197 | 11078 | 277 | 0.053 | 0.046 |
| 20 | 28.886 | 33783 | 501 | 0.162 | 0.083 |
| 21 | 34.490 | 3358 | 37 | 0.016 | 0.006 |
| Total | | 20916827 | 602877 | 100.000 | 100.000 |

(lanjutan)

Sample Name : 9 n 1 gal n suk
 Sample ID : yuli
 Injection Volume : 20 uL
 Data File Name : 9 n 1 gal n suk1.lcd
 Method File Name : isokratik.lcm
 Batch File Name :
 Report File Name : report.lcr
 Data Acquired : 11/24/2010 12:55:24 PM
 Data Processed : 11/24/2010 1:55:27 PM

<Chromatogram>



<Results>

PeakTable

Detector A Ch1 280nm

| Peak# | Ret. Time | Area | Height | Area % | Height % |
|-------|-----------|----------|--------|--------|----------|
| 1 | 2.600 | 9575 | 576 | 0.025 | 0.043 |
| 2 | 3.941 | 276509 | 15041 | 0.714 | 1.128 |
| 3 | 4.528 | 17075035 | 728062 | 44.108 | 54.600 |
| 4 | 5.667 | 2575433 | 76575 | 6.653 | 5.743 |
| 5 | 6.135 | 5282515 | 119307 | 13.646 | 8.947 |
| 6 | 8.333 | 3525440 | 106639 | 9.107 | 7.997 |
| 7 | 9.582 | 7255535 | 221846 | 18.742 | 16.637 |
| 8 | 10.964 | 909447 | 22032 | 2.349 | 1.652 |
| 9 | 12.049 | 151858 | 5898 | 0.392 | 0.442 |
| 10 | 12.521 | 139910 | 4923 | 0.361 | 0.369 |
| 11 | 13.484 | 371658 | 7491 | 0.960 | 0.562 |
| 12 | 14.279 | 78776 | 3271 | 0.203 | 0.245 |
| 13 | 15.102 | 11918 | 621 | 0.031 | 0.047 |
| 14 | 15.687 | 3671 | 179 | 0.009 | 0.013 |
| 15 | 16.645 | 103338 | 3295 | 0.267 | 0.247 |

| Peak# | Ret. Time | Area | Height | Area % | Height % |
|--------------|-----------|-----------------|----------------|----------------|----------------|
| 16 | 17.547 | 5348 | 252 | 0.014 | 0.019 |
| 17 | 18.422 | 34386 | 989 | 0.089 | 0.074 |
| 18 | 20.252 | 280910 | 7521 | 0.726 | 0.564 |
| 19 | 21.864 | 193855 | 2892 | 0.501 | 0.217 |
| 20 | 26.485 | 295287 | 3864 | 0.763 | 0.290 |
| 21 | 28.385 | 25720 | 545 | 0.066 | 0.041 |
| 22 | 35.700 | 13046 | 261 | 0.034 | 0.020 |
| 23 | 38.921 | 92640 | 1357 | 0.239 | 0.102 |
| Total | | 38711808 | 1333436 | 100.000 | 100.000 |

Lampiran 17: Tabel nilai absorbansi campuran larutan DPPH dan ester

Ester yang diuji adalah hasil sintesis dengan kondisi reaksi sebagai berikut:

| | |
|----------------------------|-------------------------|
| Katalis | 5 % (gram/mmol) Sol-gel |
| Pelarut | DMSO |
| Waktu reaksi | 24 jam |
| Asam karboksilat : sukrosa | 8 : 1 (mol) |
| Suhu reaksi | 110 °C |

| p. gelombang (nm) | Kontrol | 10 ppm | 30 ppm | 50 ppm |
|-------------------|---------|--------|--------|--------|
| 0 | 0,622 | 0,441 | 0,327 | 0,241 |

$$\% \text{ Inhibisi radikal} = \frac{(A_{\text{kontrol}} - A_{\text{sampel}})}{A_{\text{kontrol}}} \times 100\%$$

| Konsentrasi (ppm) | % inhibisi radikal |
|-------------------|--------------------|
| 10 | 29,1 |
| 30 | 47,4 |
| 50 | 61,2 |

Lampiran18: Tabel nilai absorbansi campuran larutan DPPH dan asam galat

| p. gelombang (nm) | Kontrol | 10 ppm | 30 ppm | 50 ppm |
|-------------------|---------|--------|--------|--------|
| 0 | 0,926 | 0,315 | 0,181 | 0,047 |

| Konsentrasi (ppm) | % inhibisi radikal |
|-------------------|--------------------|
| 30 | 65,98 |
| 50 | 80,45 |
| 80 | 94,92 |