

**STUDI REAKSI ESTERIFIKASI ASAM p-HIDROKSI BENZOAT DENGAN  
ETILEN GLIKOL MENGGUNAKAN KATALIS ASAM HOMOGEN DAN  
HETEROGEN**

**NORMA FAUZIAH**

**0305030468**



**UNIVERSITAS INDONESIA  
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
DEPARTEMEN KIMIA  
DEPOK  
2009**

**STUDI REAKSI ESTERIFIKASI ASAM p-HIDROKSI BENZOAT DENGAN  
ETILEN GLIKOL MENGGUNAKAN KATALIS ASAM HOMOGEN DAN  
HETEROGEN**

**Skripsi ini diajukan sebagai salah satu syarat  
untuk memperoleh gelar Sarjana Sains**

**Oleh:**

**NORMA FAUZIAH**

**0305030468**



**DEPOK**

**2009**

SKRIPSI : STUDI REAKSI ESTERIFIKASI ASAM p-HIDROKSI  
BENZOAT DENGAN ETILEN GLIKOL MENGGUNAKAN  
KATALIS ASAM HOMOGEN DAN HETEROGEN

NAMA : NORMA FAUZIAH

NPM : 0305030468

SKRIPSI INI TELAH DIPERIKSA DAN DISETUJUI

DEPOK, JULI 2009

Prof.Dr. SOLEH KOSELA, M.Sc

PEMBIMBING I

Dr. WIDAYANTI WIBOWO

PEMBIMBING II

Tanggal lulus Ujian Sidang Sarjana : .....

Penguji I : .....

Penguji II : .....

Penguji III : .....

## KATA PENGANTAR

Segala puji dan syukur penulis panjatkan kepada Allah SWT, yang senantiasa memberikan rahmat dan hidayah-Nya kepada penulis sehingga penulis dapat menyelesaikan skripsi ini dengan baik. Sholawat serta salam semoga tercurah kepada Rasulullah Muhammad SAW, yang telah membawa umat manusia dari zaman kegelapan ke zaman yang terang benderang seperti sekarang ini.

Skripsi yang berjudul Studi Reaksi Esterifikasi Asam p-Hidroksi Benzoat dengan Etilen Glikol Menggunakan Katalis Asam Homogen dan Heterogen, disusun sebagai salah satu syarat untuk menyelesaikan program sarjana di Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Indonesia.

Ucapan terima kasih yang sangat mendalam ditujukan kepada Allah SWT atas karunia dan rahmat-Nya selama ini. Ibu dan Bapak yang telah memberikan dukungan, cinta, dan doanya dengan setulus hati dan tanpa pamrih demi kelancaran penyusunan skripsi ini. Untuk kedua adikku, Sujud dan Puja, dan kepada seluruh keluarga besar penulis, terima kasih banyak untuk kasih sayang dan semangat yang diberikan.

Selama penyusunan skripsi ini, penulis banyak dibantu oleh orang-orang yang sangat baik, yang mau meluangkan waktunya untuk penulis. Oleh karena itu penulis ingin mengucapkan banyak terima kasih atas segala

bantuan yang telah diberikan terutama ditujukan kepada pembimbing penelitian, yaitu Prof.Dr. Soleh Kosela, M.Sc dan Dr. Widayanti Wibowo atas segala saran, bimbingan, kebaikan dan kesabarannya dalam membimbing penulis sehingga skripsi ini dapat tersusun.

Selain itu, penulis juga ingin mengucapkan terima kasih kepada Dr. Ridla Bakri selaku Ketua Departemen Kimia UI, Dra. Siswati Setiasih Apt, MS selaku penasehat akademik, Dra. Tresye Utari selaku koordinator penelitian, dan seluruh staf pengajar Kimia UI yang telah memberikan Ilmu yang sangat berharga selama ini. Terima kasih juga kepada Pak Wisnu (BATAN Serpong), Pak Hayun (Farmasi UI), Bu Sri Hartati (LIPI Serpong), Bu Morina (Lemigas), serta terima kasih untuk Pak Hedi, Mba Ina, Mba Cucu, Mba Trie, Mba Ema, Pak Kiri, Pak Min, Pak Marji, dan Pak Hadi atas bantuannya selama ini.

Penulis juga ingin mengucapkan banyak terima kasih kepada teman-teman dan sahabat tercinta. Susi, Purnama, Mutia, Alti, Santi, Destya atas persahabatan selama ini dan semangat yang selalu diberikan kepada penulis. Kepada Lila dan Ana yang selalu setia menemaniku dari awal hingga akhir, semoga kebersamaan ini senantiasa abadi. Untuk Lulu, Melina, Dian, Lumita, Rilian, Lusi, Angel, Ria, Cicil, Ka Dila, Ka Nisa, Ronggo, Ramdhan, Samir, Danang, Yusni, Farouq, Andry, Nuhi, Ka Fv, Ka Ana, Ka Ratih, Ka Bibah, Ka Aji, Mba Lina, Ka Marni, Ka Muris dan teman-teman sepejuanganku lainnya terima kasih atas semangat, bantuan, dan terutama

atas doanya, semoga Allah SWT membalasnya dengan rahmat dan ridhonya.

Terima kasih juga kepada teman-teman dunia dan akhiratku, Mba Yuni, Nurma, Meta, Iren, Golda, dan Ana atas segala pencerahannya selama ini. Terima kasih yang tak terhingga juga kepada Mas Topha atas semangat dan doa yang diberikan selama ini. Untuk Ka Irwan '04, Ka Irwan '03, Ka Atul, Ka Iman, Babeh Perpus, terima kasih atas segala bantuannya dan maaf bila selalu merepotkan. Kepada Ka Izul dan Ka Rai untuk pengukuran instrumennya. Vania '06 terima kasih atas semangat dan senyumnya. Teman-teman Kimia 2005 dan adik-adik 2006,2007,2008. Serta kepada semua pihak yang tidak dapat penulis sebutkan satu persatu yang telah banyak membantu selama penulisan skripsi ini.

Penulis menyadari bahwa skripsi ini masih jauh dari kesempurnaan, dan masih banyak kesalahannya oleh karena itu penulis mohon maaf yang sebesar-besarnya, dan penulis berharap agar skripsi yang disusun ini dapat bermanfaat bagi penulis khususnya dan pembaca pada umumnya.

Depok, Juli 2009

Penulis

## ABSTRAK

Etilen glikol merupakan senyawa alkohol yang memiliki dua buah gugus hidroksil (-OH) sehingga dari satu senyawa etilen glikol dapat direaksikan dengan suatu asam karboksilat membentuk ester. Salah satu senyawa yang termasuk ke dalam asam karboksilat adalah asam p-hidroksi benzoat yang juga merupakan senyawa fenolik. Pada penelitian ini dilakukan reaksi esterifikasi asam p-hidroksi benzoat dengan etilen glikol menggunakan dua jenis katalis asam yaitu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pekat dan  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$ . Pelarut yang digunakan adalah aseton dengan suhu reaksi  $55\text{-}60^\circ\text{C}$  dan DMSO dengan suhu sebesar  $165\text{-}170^\circ\text{C}$ . Ester yang dihasilkan masih merupakan campuran antara mono-ester dan di-ester berdasarkan uji KLT. Ester hasil esterifikasi dengan katalis  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pekat diperoleh pada saat digunakan pelarut aseton selama 24 jam dengan nilai Rf pada KLT sebesar 0,33 dan 0,59 yang merupakan mono-ester dan di-ester. Sedangkan dengan katalis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$  diperoleh ester pada saat digunakan pelarut DMSO dengan variasi waktu, dimana persen konversi terbesar yaitu 87,75 % pada waktu 6 jam, dan harga Rf 0,38 untuk mono-ester dan 0,61 untuk di-ester.

Kata kunci : asam p-hidroksi benzoat, esterifikasi, etilen glikol,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pekat,

katalis asam,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$

xi + 99 hlm.; gbr; lamp.; tab.

Bibliografi : 23 (1967-2008)

# DAFTAR ISI

	Halaman
<b>KATA PENGANTAR</b> .....	i
<b>ABSTRAK</b> .....	iv
<b>DAFTAR ISI</b> .....	v
<b>DAFTAR TABEL</b> .....	viii
<b>DAFTAR GAMBAR</b> .....	ix
<b>DAFTAR LAMPIRAN</b> .....	xi
<b>BAB I PENDAHULUAN</b> .....	1
1.1. Latar Belakang Masalah .....	1
1.2. Tujuan Penelitian .....	3
1.3. Kedudukan Penelitian .....	3
1.4. Perumusan Masalah .....	4
1.5. Hipotesis .....	5
<b>BAB II TINJAUAN PUSTAKA</b> .....	6
2.1. Reaksi Esterifikasi.....	6
2.2. Asam Karboksilat .....	7
2.3. Alkohol .....	10
2.4. Ester.....	11
2.5. Asam p-Hidroksi Benzoat .....	13
2.6. Etilen Glikol.....	14



2.7.	Katalis.....	16
2.7.1.	Jenis Katalis .....	16
2.7.2.	Katalis Heterogen.....	17
2.8.	Alumina.....	18
2.8.1.	Keasaman Alumina .....	20
2.8.2.	Gamma Alumina ( $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	21
2.8.3.	Pembuatan $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	21
2.9.	Asam Sulfat .....	23
2.10.	Karakterisasi Katalis .....	24
2.10.1.	Analisis Katalis dengan Difraksi Sinar-X .....	24
2.10.2.	Analisis Katalis dengan Metode BET .....	26
2.10.3.	Analisis Katalis dengan XRF .....	28
2.11.	Analisis Hasil Esterifikasi .....	29
2.11.1.	KLT dan TLC Scanner .....	29
2.11.2.	Spektroskopi Infra Merah .....	31
<b>BAB III.</b>	<b>METODE PENELITIAN.....</b>	<b>33</b>
3.1.	Metode Penelitian .....	33
3.2.	Alat dan Bahan .....	34
3.2.1.	Alat.....	34
3.2.2.	Bahan .....	35
3.3.	Prosedur Kerja .....	36
3.3.1.	Pembuatan Katalis $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SO <sub>4</sub> .....	36
3.3.2.	Reaksi Esterifikasi .....	37

<b>BAB IV. HASIL DAN PEMBAHASAN .....</b>	<b>39</b>
4.1. Pembuatan Katalis $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SO <sub>4</sub> .....	39
4.2. Karakterisasi Katalis $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SO <sub>4</sub> .....	42
4.2.1. Analisis Difraksi Sinar-X (XRD).....	42
4.2.2. Analisis Fluoresensi Sinar-X (XRF).....	44
4.2.3. Analisis Luas Permukaan dengan Metode BET ...	45
4.3. Reaksi Esterifikasi .....	47
4.3.1. Reaksi Esterifikasi dengan Pelarut Aseton.....	48
4.3.2. Reaksi Esterifikasi dengan Pelarut DMSO .....	52
4.3.3. Pemurnian Produk Esterifikasi .....	54
4.4. Analisis Hasil Reaksi Esterifikasi.....	55
4.4.1. Analisis <i>TLC Scanner</i> .....	55
4.4.2. Analisis FT-IR .....	60
4.5. Mekanisme Reaksi .....	64
<b>BAB V. KESIMPULAN DAN SARAN .....</b>	<b>68</b>
5.1. Kesimpulan .....	68
5.2. Saran .....	69
<b>DAFTAR PUSTAKA .....</b>	<b>70</b>
<b>LAMPIRAN.....</b>	<b>73</b>

## DAFTAR TABEL

Tabel 2.1. Karakteristik asam p-hidroksi benzoat.....	14
Tabel 2.2. Karakteristik asam sulfat .....	24
Tabel 4.1. Data difraksi sinar-X katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$ sintesis .....	43
Tabel 4.2. Data analisis XRF katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$ .....	44
Tabel 4.3. Data persen konversi dengan variasi waktu pada reaksi dengan katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$ .....	56
Tabel 4.4. Data persen konversi reaksi esterifikasi tanpa katalis.....	58
Tabel 4.5. Identifikasi gugus fungsi spektrum FT-IR asam p-hidroksi benzoat.....	60
Tabel 4.6. Identifikasi gugus fungsi spektrum FT-IR ester dengan katalis $\text{H}_2\text{SO}_4$ pekat.....	62
Tabel 4.7. Identifikasi gugus fungsi spektrum FT-IR ester dengan katalis heterogen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$ dan pelarut DMSO .....	63

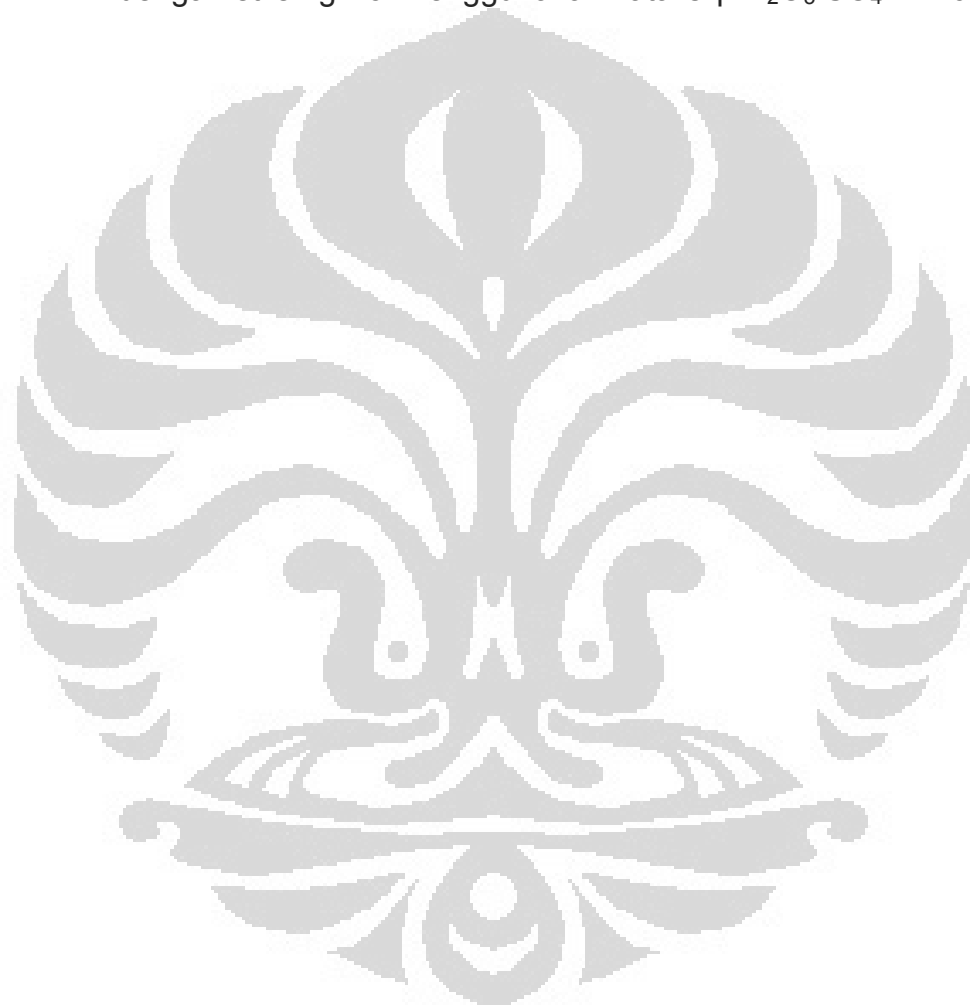
## DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1. Mekanisme reaksi esterifikasi Fischer.....	7
Gambar 2.2. Struktur asam karboksilat .....	8
Gambar 2.3. Resonansi anion karboksilat .....	8
Gambar 2.4. Suatu dimer asam karboksilat .....	10
Gambar 2.5. Struktur ester .....	12
Gambar 2.6. Hubungan sintetik ester dengan senyawa lain.....	12
Gambar 2.7. Struktur asam p-hidroksi benzoat .....	13
Gambar 2.8. Struktur etilen glikol .....	14
Gambar 2.9. Hubungan katalis dengan energi aktivasi.....	16
Gambar 2.10. Sisi asam dan basa permukaan alumina.....	20
Gambar 2.11. Skema produk-produk proses Bayer.....	22
Gambar 2.12. Difraksi sinar-X pada suatu kristal.....	25
Gambar 2.13. Bagan kromatografi lapis tipis .....	30
Gambar 4.1. Katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$ .....	41
Gambar 4.2. Difraktogram katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$ .....	43
Gambar 4.3. Spektra XRF katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$ .....	45
Gambar 4.4. Hasil KLT esterifikasi dengan $\text{H}_2\text{SO}_4$ pekat .....	50
Gambar 4.5. Hasil KLT esterifikasi dengan katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$ .....	51
Gambar 4.6. Hasil KLT dengan variasi waktu pada katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$ ...	53
Gambar 4.7. Senyawa ester hasil pemurnian .....	55
Gambar 4.8. Grafik persen konversi terhadap waktu.....	57

Gambar 4.9. Grafik persen konversi hasil reaksi tanpa katalis ..... 58

Gambar 4.10. Mekanisme reaksi esterifikasi asam p-hidroksi benzoat  
dengan Etilen glikol menggunakan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pekat ..... 66

Gambar 4.11. Mekanisme reaksi esterifikasi asam p-hidroksi benzoat  
dengan etilen glikol menggunakan katalis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$  ..... 67



## DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1. Bagan kerja .....	73
Lampiran 2. Gambar peralatan reaksi .....	75
Lampiran 3. Instrumen untuk pengukuran.....	76
Lampiran 4. Spektrum FT-IR asam p-hidroksi benzoat .....	77
Lampiran 5. Spektrum FT-IR ester dengan katalis homogen.....	78
Lampiran 6. Spektrum FT-IR ester dengan katalis heterogen .....	79
Lampiran 7. Data difraksi sinar X katalis $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SO <sub>4</sub> .....	80
Lampiran 8. Data XRF katalis $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SO <sub>4</sub> .....	82
Lampiran 9. Data pengukuran katalis dengan metode BET .....	84
Lampiran 10. Data kromatogram <i>TLC scanner</i> produk esterifikasi dengan katalis $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SO <sub>4</sub> dan pelarut DMSO .....	85
Lampiran 11. Data kromatogram <i>TLC scanner</i> produk esterifikasi tanpa katalis dan pelarut DMSO .....	92
Lampiran 12. Data kromatogram <i>TLC scanner</i> produk esterifikasi dengan katalis homogen H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pekat dan pelarut aseton selama 24 jam.....	95
Lampiran 13. Cara perhitungan persen konversi produk ester .....	98
Lampiran 14. Spektrum FT-IR katalis $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SO <sub>4</sub> .....	99

# BAB I

## PENDAHULUAN

### 1.1 Latar Belakang

Alkohol merupakan senyawa organik yang ditemukan di alam dengan unsur utama penyusunnya karbon, hidrogen, dan oksigen. Salah satu jenis senyawa alkohol yang sering dijumpai adalah etilen glikol. Etilen glikol merupakan senyawa kimia yang biasa digunakan sebagai zat antibeku. Selain itu, etilen glikol juga memiliki rasa yang manis dan larut dalam air. Etilen glikol memiliki dua buah gugus hidroksil (-OH). Karena memiliki dua gugus hidroksil (-OH), maka senyawa etilen glikol dapat direaksikan dengan asam karboksilat membentuk mono- dan di-ester. Dalam proses esterifikasi, dua molekul asam karboksilat dapat bereaksi dengan satu molekul etilen glikol.

Salah satu senyawa yang termasuk ke dalam asam karboksilat adalah asam p-hidroksi benzoat. Asam p-hidroksi benzoat merupakan salah satu senyawa fenolik karena memiliki gugus hidroksil (-OH) yang terikat pada karbon cincin aromatik. Senyawa fenolik sangat efektif sebagai antioksidan karena dapat menangkap radikal bebas. Salah satu cara memperbanyak gugus fenolik yaitu esterifikasi asam p-hidroksi benzoat dengan etilen glikol, dimana terbentuk senyawa ester dengan dua senyawa fenolik. Makin

banyak gugus fenolik yang terikat, senyawa yang dihasilkan dari esterifikasi tersebut diduga memiliki keefektifan sebagai antioksidan yang lebih besar.

Pada umumnya reaksi esterifikasi memiliki energi aktivasi yang tinggi dan membutuhkan waktu yang lama untuk mencapai kesetimbangannya. Oleh karena itu, untuk menurunkan energi aktivasi tersebut dibutuhkan katalis. Katalis adalah suatu zat yang dapat mempercepat suatu reaksi mencapai kesetimbangannya, tanpa dikonsumsi oleh proses reaksi.

Katalis yang telah banyak digunakan dalam reaksi esterifikasi adalah katalis homogen asam, yaitu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dan  $\text{HCl}$ . Katalis ini sudah terbukti dapat membantu reaksi esterifikasi, tetapi proses pemisahan katalis dengan produk sukar dilakukan karena produk memiliki fasa yang sama. Oleh karena itu, banyak dikembangkan reaksi katalisis heterogen. Keuntungan reaksi esterifikasi menggunakan katalis heterogen antara lain, pemisahan katalis dengan produk akan lebih mudah, karena katalis dan produk memiliki fasa yang berbeda, yaitu katalis berfasa padat dan produk berfasa cair.

Selain itu, penggunaan katalis heterogen juga memiliki dampak limbah yang lebih kecil terhadap lingkungan, jika dibandingkan dengan katalis homogen.

Pada penelitian ini telah dilakukan reaksi esterifikasi asam p-hidroksi benzoat dengan etilen glikol dengan menggunakan katalis heterogen dan katalis homogen sebagai pembandingnya. Katalis heterogen yang digunakan berupa katalis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$  dan katalis homogen yang digunakan sebagai pembanding adalah  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pekat. Reaksi katalisis esterifikasi dilakukan dalam fasa cair, sehingga digunakan dua jenis pelarut yang berbeda titik



didihnya untuk membandingkan aktivitas dari kedua katalis tersebut. Dengan membandingkan hasil reaksi esterifikasi menggunakan kedua katalis tersebut dapat diketahui aktivitas dari masing-masing katalis dalam mengkonversi reaktan menjadi produk dan dihasilkan produk ester yang diharapkan memiliki aktivitas antioksidan yang cukup baik.

## 1.2 Tujuan Penelitian

Tujuan penelitian ini adalah untuk :

1. Mensintesis dan menguji aktivitas katalis heterogen  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$  pada reaksi katalisis esterifikasi asam p-hidroksi benzoat dengan etilen glikol dan membandingkannya dengan katalis homogen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pekat.
2. Menghasilkan senyawa ester yang diharapkan dapat berfungsi sebagai antioksidan dari reaksi esterifikasi asam p-hidroksi benzoat dan etilen glikol dengan menggunakan katalis heterogen dan homogen.
3. Menentukan kondisi optimum yang dibutuhkan dalam reaksi esterifikasi dengan menggunakan kedua katalis tersebut.

## 1.3 Kedudukan Penelitian

Pada tahun 2007, Intan Nurulita berhasil membuat senyawa ester glukovanilat melalui reaksi esterifikasi glukosa dengan asam vanilat dengan metode refluks menggunakan katalis  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pekat. Ester glukovanilat yang terbentuk berwarna coklat tua.

Pada tahun 2008, Ridwan Ali telah berhasil membuat senyawa ester arabinovanilat dari proses esterifikasi antara asam vanilat dan arabinosa. Proses esterifikasi dilakukan dengan tiga cara, yaitu menggunakan tiga pelarut dan dua alat yang berbeda, tetapi menggunakan perbandingan mol yang sama antara arabinosa dan asam vanilat yaitu 1:4.

Selain itu, pada tahun 2007, Anton A. Kiss dkk melakukan esterifikasi asam lemak dengan alkohol menggunakan katalis asam padat oksida logam tersulfat, menghasilkan biodiesel dengan persen konversi yang baik dan katalis oksida logam tersulfat yang digunakan memiliki aktivitas yang cukup tinggi.

#### **1.4 Perumusan Masalah**

Pada penelitian ini akan dilakukan reaksi esterifikasi asam p-hidroksi benzoat dengan etilen glikol menggunakan dua buah katalis yaitu katalis homogen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pekat dan katalis heterogen  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 / \text{SO}_4$ . Selama ini reaksi esterifikasi telah banyak dilakukan dengan katalis homogen asam, namun produk lebih sukar dipisahkan dari katalis bila dibandingkan dengan katalis heterogen. Dengan menggunakan katalis heterogen diharapkan dapat dihasilkan produk ester dengan persen konversi yang cukup baik dan katalis mudah untuk dipisahkan dari campuran reaksi. Dari studi ini akan diketahui aktivitas dari kedua katalis tersebut pada reaksi esterifikasi dengan melihat persen konversi dari ester yang dihasilkan. Karena energi aktivasi

reaksi esterifikasi yang tinggi maka digunakan dua macam pelarut untuk mencapai temperatur reaksi tinggi.

### 1.5 Hipotesis

Reaksi esterifikasi asam p-hidroksi benzoat dengan etilen glikol dapat dikatalisis dengan menggunakan katalis asam homogen dan heterogen. Katalis heterogen  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 / \text{SO}_4$  mempunyai aktivitas yang cukup baik pada reaksi esterifikasi asam p-hidroksi benzoat dengan etilen glikol, dan dapat menghasilkan ester dengan persen konversi yang cukup besar.

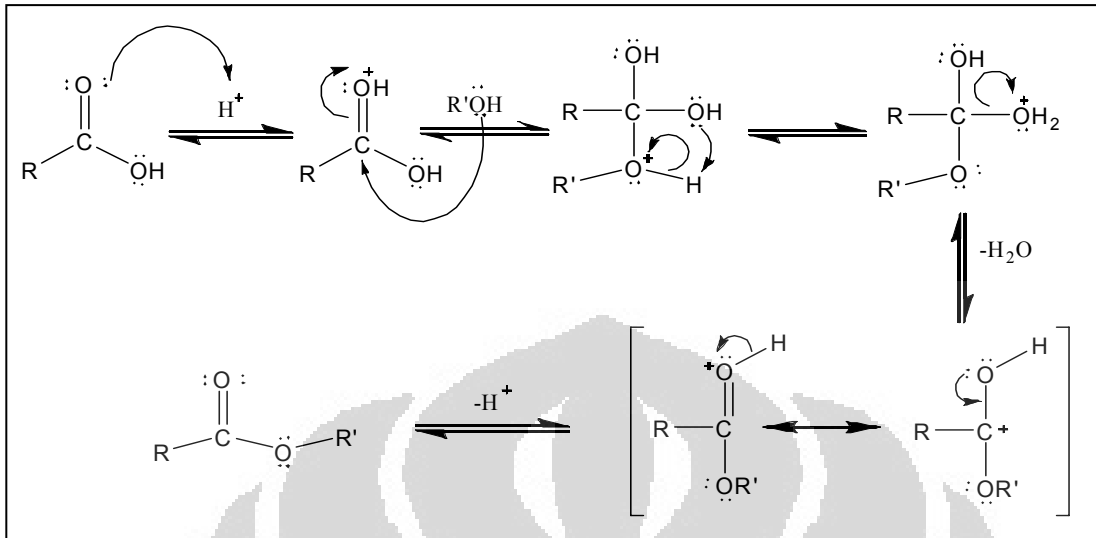
## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1 REAKSI ESTERIFIKASI

Esterifikasi merupakan proses pembuatan ester dimana asam karboksilat dan alkohol dipanaskan dengan menggunakan katalis asam seperti asam sulfat pekat atau *p*-toluenasulfonat, dan kesetimbangan tercapai dengan ester dan H<sub>2</sub>O. Reaksi ini berlangsung secara reversibel/bolak-balik, dan tanpa kehadiran katalis reaksi berlangsung sangat lambat. Reaksi berkesetimbangan karena pada esterifikasinya dihasilkan air yang dapat menghidrolisis kembali ester yang telah terbentuk menjadi asam karboksilat pembentuknya. Proses ini disebut esterifikasi Fischer, karena Emil Fischer adalah orang yang mengembangkan metode ini. Meskipun reaksi ini merupakan reaksi kesetimbangan, reaksi dapat digeser ke kanan dengan beberapa cara, salah satunya dapat digunakan alkohol atau asam karboksilat berlebih. <sup>[1]</sup>

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



**Gambar 2.1** Mekanisme reaksi esterifikasi Fischer

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



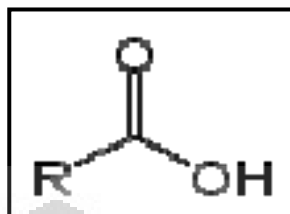
Sedang urutan kereaktifan asam karboksilat terhadap esterifikasi adalah:



## 2.2 ASAM KARBOKSILAT

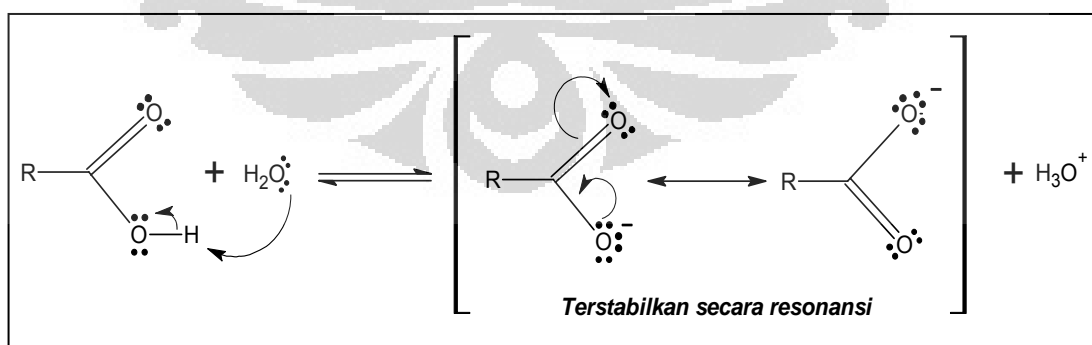
Asam karboksilat adalah suatu senyawa organik yang mengandung gugus karboksil (-COOH). Gugus karboksil mengandung sebuah gugus karbonil dan sebuah gugus hidroksil. Interaksi dari kedua gugus ini mengakibatkan suatu kereaktifan kimia yang unik untuk asam karboksilat.<sup>[1]</sup>

Rumus umum untuk asam karboksilat dapat dituliskan dalam bentuk panjang ataupun singkat.<sup>[2]</sup>



**Gambar 2.2** Struktur asam karboksilat

Asam karboksilat tergolong polar. Sama halnya dengan alkohol, asam karboksilat membentuk ikatan hidrogen dengan sesamanya atau dengan molekul lain.<sup>[2]</sup> Jadi, asam karboksilat memiliki titik didih tinggi untuk bobot molekulnya, bahkan lebih tinggi dibandingkan alkohol padanannya. Sifat kimia yang paling menonjol dari asam karboksilat ialah keasamannya. Dibandingkan dengan asam mineral seperti HCl dan HNO<sub>3</sub>, asam karboksilat adalah asam lemah. Namun asam karboksilat lebih bersifat asam daripada alkohol atau fenol, terutama karena stabilisasi resonansi anion karboksilatnya, RCO<sub>2</sub><sup>-</sup>.



**Gambar 2.3** Resonansi anion karboksilat

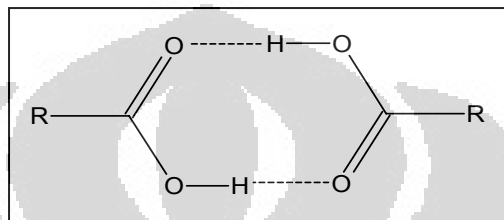
Jalur sintetik untuk mendapatkan asam karboksilat dapat dikelompokkan dalam tiga tipe reaksi, yaitu hidrolisis derivat asam karboksilat, reaksi oksidasi, dan reaksi Grignard. Hidrolisis derivat asam karboksilat terjadi dari serangan air atau  $\text{OH}^-$  pada karbon karbonil dari derivat itu. Reaksi oksidasi yang umum dalam pembuatan asam karboksilat yaitu oksidasi alkohol primer, oksidasi aldehida, oksidasi alkena, dan oksidasi alkil benzena tersubstitusi. Pada pembuatan asam karboksilat dengan menggunakan pereaksi Grignard dihasilkan asam karboksilat yang satu karbon lebih banyak daripada alkil halidanya.

Nama IUPAC suatu asam karboksilat alifatik adalah nama alkana induknya, dengan akhir  $-a$  diubah dengan imbuhan asam  $-oat$ . Karbon karboksil diberi no.1, seperti pada aldehida. Untuk lima asam karboksilat pertama, nama trivialnya lebih sering digunakan daripada nama IUPAC, seperti asam format, asam asetat, asam propionat, asam butirat, dan asam valerat. Seperti pada aldehida, huruf Yunani dapat digunakan dalam nama trivial asam karboksilat untuk mengacu pada suatu posisi dalam molekul relatif terhadap gugus karboksil.

Asam karboksilat dapat memiliki lebih dari satu gugus fungsional. Asam karboksilat yang memiliki dua gugus karboksil disebut asam *dikarboksilat* (*alkandioat*), jika tiga disebut asam *trikarboksilat* (*alkantrioat*), dan seterusnya.<sup>[4]</sup>

Secara ideal struktur gugus karbonil sesuai untuk membentuk dua ikatan hidrogen antara sepasang molekul. Sepasang molekul asam

karboksilat yang saling berikatan hidrogen seringkali dirujuk sebagai dimer asam karboksilat. Karena kuatnya ikatan hidrogen ini, asam karboksilat dijumpai dalam bentuk dimer, bahkan dalam fasa uap.<sup>[1]</sup> Struktur dari dimer asam karboksilat adalah sebagai berikut.



**Gambar 2.4** Suatu dimer asam karboksilat

### 2.3 ALKOHOL

Alkohol memiliki rumus umum R-OH dan dicirikan oleh hadirnya gugus hidroksil (-OH). Strukturnya mirip dengan air, tetapi dengan satu hidrogen digantikan oleh gugus alkil.<sup>[2]</sup> Dalam sistem IUPAC, gugus hidroksil pada alkohol dinyatakan dengan akhiran -ol. Pada nama umum, kata terpisah alkohol diletakkan sesudah nama gugus alkil. Rumus kimia umum alkohol adalah  $C_nH_{2n+1}OH$ . Alkohol digolongkan ke dalam alkohol primer ( $1^\circ$ ), sekunder ( $2^\circ$ ), atau tersier ( $3^\circ$ ), bergantung apakah satu, dua, atau tiga gugus organik yang berhubungan dengan atom pembawa hidroksil.

Titik didih alkohol jauh lebih tinggi daripada eter atau hidrokarbon yang bobot molekulnya serupa. Hal ini karena alkohol membentuk ikatan hidrogen dengan sesamanya. Ikatan -OH terpolarisasi oleh tingginya

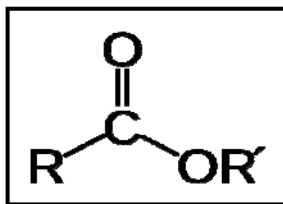


elektronegativitas atom oksigen. Polarisasi ini menempatkan muatan positif parsial pada atom hidrogen dan muatan negatif parsial pada atom oksigen. Karena ukurannya yang kecil dan muatannya yang positif parsial, atom hidrogen dapat berhubungan dengan dua atom elektronegatif seperti oksigen.<sup>[2]</sup>

Beberapa Alkohol yang umum diketahui antara lain adalah isopropil alkohol (*sec*-propil alkohol, propan-2-ol, 2-propanol)  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$ , atau alkohol gosok, etilena glikol (etana-1,2-diol)  $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ , yang merupakan komponen utama dalam *antifreeze*, gliserin (atau gliserol, propana-1,2,3-triol)  $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{OH}$  yang terikat dalam minyak dan lemak alami, yaitu trigliserida (triasilgliserol), fenol yang merupakan alkohol yang gugus hidroksilnya terikat pada cincin benzena, dan lain-lain.<sup>[3]</sup>

## 2.4 ESTER

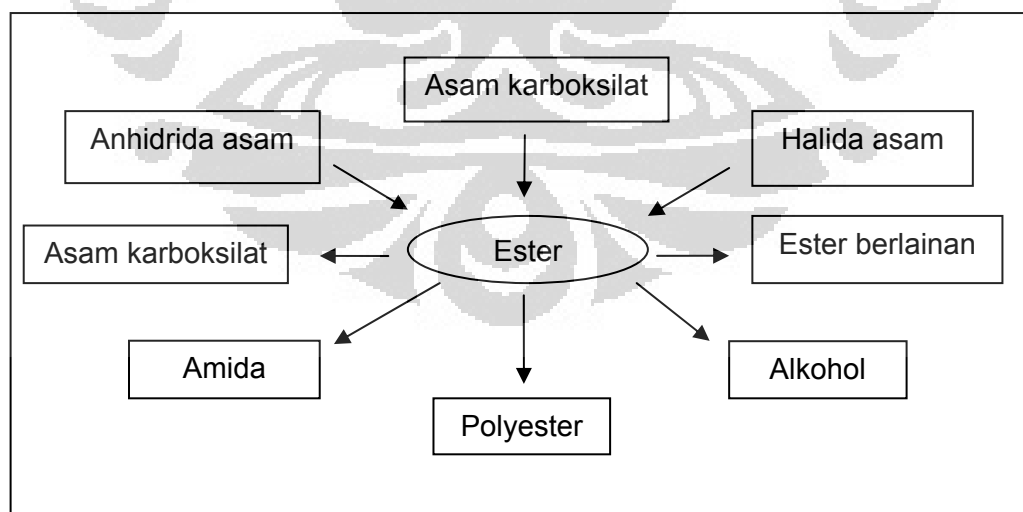
Ester merupakan salah satu derivat asam karboksilat yang gugus hidroksilnya digantikan oleh gugus alkoksi (-OR). Nama suatu ester terdiri dari dua kata. Kata pertama ialah nama gugus alkil yang terikat pada oksigen ester. Kata kedua berasal dari nama asam karboksilatnya, dengan menghilangkan kata asam.



**Gambar 2.5** Struktur ester

Beberapa ester merupakan zat yang berbau enak dan menyebabkan cita rasa dan harum dari banyak buah-buahan dan bunga. Beberapa contoh senyawa ester yang mempunyai aroma buah adalah etil butirat (buah nanas), pentil asetat (buah pisang), oktil asetat (buah jeruk).<sup>[2]</sup>

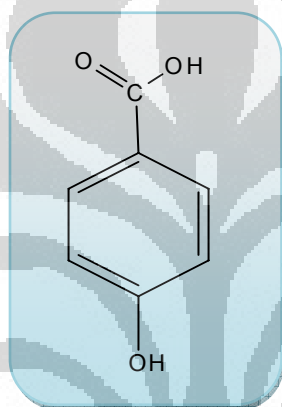
Senyawa ester juga memiliki hubungan sintetik dengan senyawa lain. Diantaranya ester dapat dibuat dari senyawa anhidrida asam, asam karboksilat, ataupun halida asam. Selain itu, dari senyawa ester dapat dihasilkan senyawa asam karboksilat, amida, poliester, ester lain, dan alkohol. Hubungan ini dapat digambarkan sebagai berikut :



**Gambar 2.6** Hubungan sintetik ester dengan senyawa lain <sup>[2]</sup>

## 2.5 ASAM p-HIDROKSI BENZOAT

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



**Gambar 2.7** Struktur asam p-hidroksi benzoat

Asam p-hidroksi benzoat merupakan derivat fenolik dari asam benzoat yang berbentuk kristal putih dan sedikit larut dalam air dan kloroform, tetapi memiliki kelarutan yang besar dalam alkohol, eter, dan aseton. Asam p-hidroksi benzoat dapat dibuat di laboratorium dengan cara memanaskan kalium salisilat dengan kalium karbonat pada suhu 240 °C dan kemudian ditambahkan asam.<sup>[5]</sup>

Asam p-hidroksi benzoat biasa digunakan dalam preparasi antiseptik, dan sebagai agen bakteriostatik. Selain itu juga digunakan sebagai intermediet dalam sintesis obat dalam bidang farmasi. Asam p-hidroksi

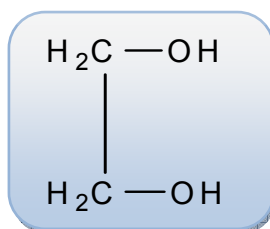
benzoat telah banyak diteliti terdapat dalam daun-daun penghasil obat tradisional seperti dalam daun katuk, dimana asam p-hidroksi benzoat merupakan prosentase terbanyak dalam daun katuk tersebut. Karakteristik dari asam p-hidroksi benzoat dapat dilihat pada tabel di bawah ini.

**Tabel 2.1** Karakteristik asam p-hidroksi benzoat

Nama IUPAC	Asam 4-hidroksi benzoat
Sinonim	Asam p-salisilat, 4-karboksifenol
Rumus molekul	$C_7H_6O_3$
Massa molar	138.12074 g/mol
Densitas	1.46 g/cm <sup>3</sup>
Titik leleh	214-217 °C

## 2.6 ETILEN GLIKOL

Etilen glikol merupakan senyawa alkohol yang mempunyai dua buah gugus hidroksi (-OH). Etilen glikol mempunyai kelarutan yang cukup besar dalam air dan mempunyai rasa manis. Etilen glikol biasa digunakan sebagai *antifreeze* (zat antibeku). Struktur dari etilen glikol adalah sebagai berikut.



**Gambar 2.8** Struktur etilen glikol

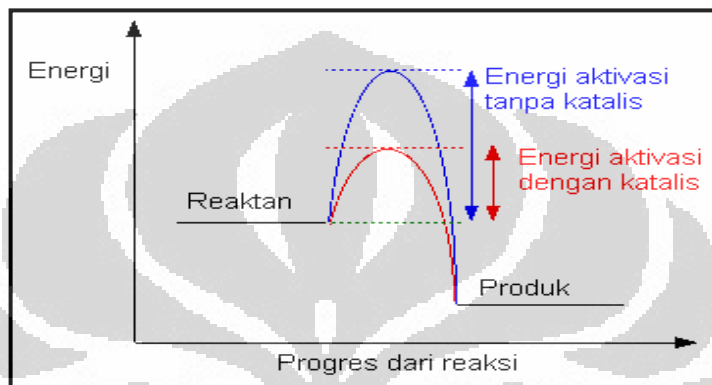
Karakteristik dari etilen glikol adalah sebagai berikut.

Sinonim	: 1,2-dihidroksietana, 1,2-etanadiol, etan-1,2-diol, glikol alkohol
Kegunaan	: sebagai <i>antifreeze</i> (zat antibeku)
Rumus molekul	: $C_2H_6O_2$
Tampilan	: cairan tidak berwarna
Titik leleh	: $-13^{\circ}C$
Titik didih	: $196-198^{\circ}C$
<i>Specific gravity</i>	: 1.113
Tekanan uap	: 0.08 mm Hg pada $20^{\circ}C$
Densitas uap	: 2.1 (air = 1)
Titik nyala	: $110^{\circ}C$
Batas ledakan	: 3.2% - 15.3%
Suhu <i>Autoignition</i>	: $400^{\circ}C$
Kelarutan dalam air	: larut dalam air

## 2.7 KATALIS

Katalis merupakan suatu bahan yang dapat meningkatkan kecepatan reaksi sehingga mencapai kesetimbangan tanpa terlibat di dalam reaksi secara permanen. Katalis bekerja dengan menurunkan tingkat energi aktivasi yang dibutuhkan dalam reaksi. Energi aktivasi adalah energi minimum yang dibutuhkan untuk menghasilkan produk. Dengan menurunnya

energi aktivasi untuk pembentukan produk, maka tiap satuan waktu semakin banyak molekul–molekul yang mencapai energi minimum tersebut, sehingga waktu yang dibutuhkan dalam pembentukan produk pun dapat diperkecil, atau dengan kata lain reaksinya semakin cepat.



**Gambar 2.9** Hubungan katalis dengan energi aktivasi

### 2.7.1 Jenis Katalis

Secara umum katalis dapat dibagi kedalam 3 kelompok yaitu:

#### 1. Katalis Homogen

Katalis homogen adalah katalis yang memiliki fasa yang sama dengan reaktan. Dengan kata lain, interaksi antara reaktan dan katalis berada dalam fasa yang sama. Katalis homogen berfasa cair, begitu pula dengan reaktan untuk reaksi homogen katalisis juga berfasa cair atau gas.

#### 2. Katalis Heterogen

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

### 3. Katalis Enzim

Katalis enzim adalah molekul protein dengan ukuran koloid, yang memiliki fasa yang berada diantara katalis homogen dan katalis heterogen.

#### 2.7.2 Katalis Heterogen

Katalis heterogen adalah katalis yang memiliki fasa yang berbeda dengan reaktan. Dengan kata lain, interaksi antara substrat dan katalis berada dalam fasa yang berbeda. Kelebihan katalis heterogen dibandingkan dengan katalis homogen adalah proses pemisahannya dengan produk yang dihasilkan lebih mudah, diperlukan dalam jumlah yang lebih sedikit, korosi pada reaktor minimal, dan pada umumnya dapat diregenerasi untuk mendapatkan katalis yang hampir sama dengan katalis yang belum dipakai dalam reaksi katalisis.<sup>[11]</sup>

Pada proses katalis heterogen terjadi tahapan reaksi (siklus katalitik) sebagai berikut.<sup>[20]</sup>

- a. Transport reaktan ke permukaan katalis.

- b. Interaksi antara reaktan dengan katalis (proses adsorpsi pada permukaan katalis).
- c. Reaksi antara spesies-spesies teradsorpsi menghasilkan produk.
- d. Desorpsi produk dari permukaan katalis.
- e. Transport produk menjauhi katalis.

Umumnya katalis heterogen tersusun atas komponen-komponen yang mendukung fungsi kerjanya yaitu pusat aktif yang merupakan bagian terpenting dari katalis yang berfungsi untuk mempercepat reaksi, penyangga yang merupakan tempat terdistribusinya inti aktif dan berfungsi untuk menaikkan luas permukaan pusat aktif dan menghasilkan kekuatan mekanik bahan katalis, dan bagian promotor yang berfungsi untuk meningkatkan kinerja katalis seperti aktivitas, stabilitas dan selektivitas katalis.

## 2.8 ALUMINA ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

Alumina merupakan oksida aluminium dan mempunyai sifat sebagai insulator panas dan insulator listrik yang baik dan tahan terhadap temperatur tinggi sehingga sering dipakai sebagai katalis atau padatan pendukung katalis. Alumina mempunyai sifat yang keras, relatif stabil pada temperatur tinggi, struktur pori-pori yang besar, mudah dibentuk dan memiliki titik leleh yang tinggi. Karakteristik ini menyebabkan alumina banyak digunakan sebagai adsorben, katalis, amplas, dan dalam bidang industri kimia lain.



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

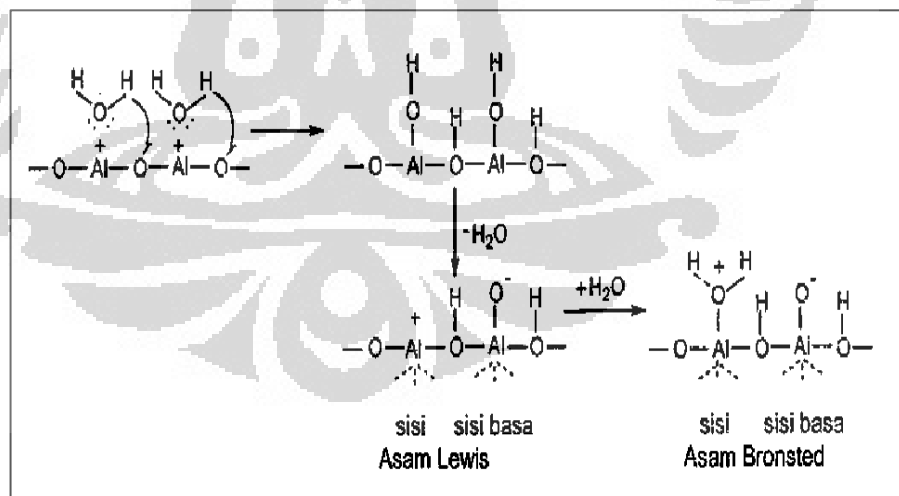
Alumina terdapat dalam dua bentuk, yaitu anhidrat dan terhidrat. Dalam bentuk hidrat (aluminium hidroksida), terdiri dari kandungan gugus hidroksida dan oksida hidroksida. Senyawa yang termasuk golongan alumina hidrat antara lain Gibbsite ( $\alpha$ -aluminium trihidrat /  $\alpha$ -Al(OH)<sub>3</sub>), Bayerite ( $\beta$ -aluminium trihidrat /  $\beta$ -Al(OH)<sub>3</sub>), dan Boehmite ( $\alpha$ -aluminium oksida hidroksida /  $\alpha$ -AlO(OH)), dan gel alumina. Sedangkan dalam bentuk anhidratnya, alumina terbagi menjadi dua, yaitu alumina stabil atau  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dan alumina transisi disebut juga alumina metastabil, karena fasa alumina ini dapat diubah menjadi fasa  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dengan pemanasan lebih lanjut.

### 2.8.1 Keasaman Alumina

Pada dasarnya alumina bersifat amfoter, karena mengandung sisi asam dan basa dengan kekuatan yang berbeda, tergantung dari cara pembuatannya, sehingga sifat adsorpsinya pun berbeda-beda. Sisi-sisi

permukaan ini dihasilkan dari dehidroksilasinya permukaan alumina oleh suhu tinggi.<sup>[8]</sup>

Sisi asam Lewis (sisi yang mampu menerima elektron) digambarkan sebagai koordinasi atom aluminium yang tidak lengkap dan terbentuk akibat dehidrasi pada suhu yang tinggi dan mengakibatkan terbentuknya anion oksigen pada permukaan aluminium sebagai sisi basa Lewisnya. Sisi asam Brønsted (sisi yang mendonorkan proton) pada alumina digambarkan sebagai ion  $\text{Al}^{3+}$  yang mengadsorpsi molekul  $\text{H}_2\text{O}$  sehingga keelektronegatifan sisi asam Lewis akan menurun karena pasangan elektron bebas oksigen dari molekul air akan disumbangkan ke sisi asam Lewisnya dan muatan negatif oksigen yang berada pada sisi basa menjadi lebih elektronegatif.



**Gambar 2.10** Sisi asam dan basa permukaan alumina

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

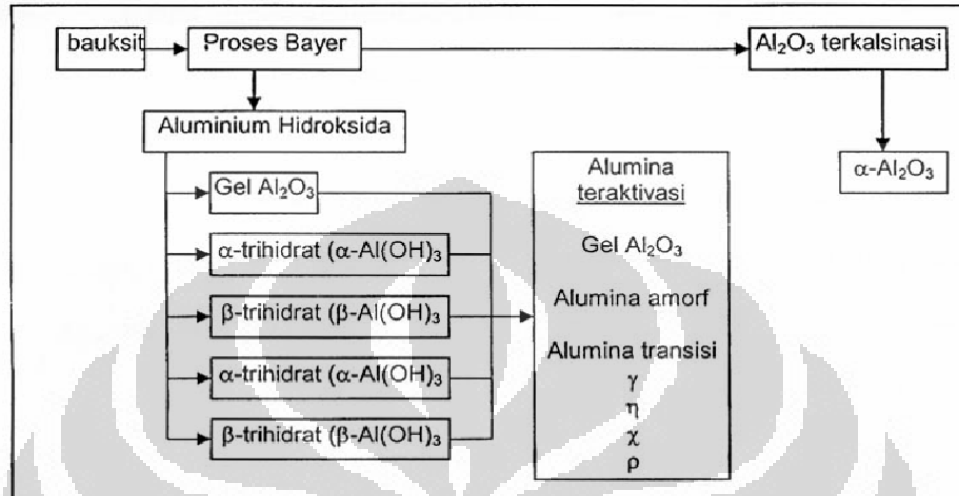
Gamma alumina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) merupakan alumina transisi yang berbentuk padatan amorphous. Gamma alumina banyak digunakan sebagai katalis dan adsorben karena mempunyai luas permukaan yang besar (150-300  $\text{m}^2/\text{g}$ ), volume pori yang besar (0,51  $\text{cm}^3/\text{g}$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

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

Pembuatan alumina biasanya melalui proses Bayer. Alumina di alam ditemukan dalam bentuk hidroksida tidak murni dan merupakan penyusun utama bauksit. Pada proses Bayer dilakukan penghilangan pengotor seperti  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  yang terdapat di dalam bauksit, sehingga akan menghasilkan  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dengan kemurnian 99,5%.

Pembuatan  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  dapat dilakukan dari larutan garam yang mengandung  $\text{Al}^{3+}$  seperti aluminium sulfat. Penambahan basa akan meningkatkan pH larutan dan menyebabkan terbentuk endapan  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

Aluminium hidroksida yang terbentuk akan berbeda sesuai dengan pH karena penambahan basa.



**Gambar 2.11** Skema produk-produk proses Bayer

Pada rentang pH antara 3 - 7 endapan akan membentuk gel dari mikrokristal boehmite ( $\text{AlO}(\text{OH})$ ) dan dengan pemanasan lebih lanjut akan membentuk  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  amorf. Jika endapan terbentuk pada pH 8 – 9 maka akan membentuk endapan gel dan kristal boehmite. Bila dilakukan *aging* pada temperatur  $40^\circ\text{C}$  maka akan terbentuk bayerite  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Gel bayerite bila disaring, dicuci, dan dikalsinasi akan menghasilkan  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Bayerite yang mengalami proses *aging* lebih lanjut pada temperatur yang lebih tinggi yaitu  $80^\circ\text{C}$  akan menghasilkan boehmite yang lebih kristalin. Setelah disaring, dicuci, dan dikalsinasi pada temperatur  $500^\circ\text{C}$ , boehmite ini akan membentuk  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

## 2.9 ASAM SULFAT (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

Asam sulfat mempunyai rumus kimia H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, merupakan asam mineral (anorganik) yang kuat. Zat ini larut dalam air pada semua perbandingan. Asam sulfat mempunyai banyak kegunaan, termasuk dalam kebanyakan reaksi kimia. Kegunaan utama termasuk pemrosesan bijih mineral, sintesis kimia, pemrosesan air limbah dan pengilangan minyak. Reaksi hidrasi (pelarutan dalam air) dari asam sulfat adalah reaksi eksoterm yang kuat. Jika air ditambah kepada asam sulfat pekat, terjadi pendidihan. Sehingga diharuskan menambahkan asam kepada air, bukan sebaliknya. Sebagian dari masalah ini disebabkan oleh perbedaan kedua cairan. Reaksi tersebut membentuk ion hidronium:



Disebabkan asam sulfat bersifat mengeringkan, asam sulfat merupakan agen pengering yang baik, dan digunakan dalam pengolahan kebanyakan buah-buahan kering. Di atmosfer, zat ini termasuk salah satu bahan kimia yang menyebabkan hujan asam.

Karakteristik dari asam sulfat dapat dilihat pada tabel berikut.

**Tabel 2.2** Karakteristik asam sulfat

Rumus Molekul	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Berat Molekul	98,078 g/mol
Penampilan	Bening, tak berbau
Densitas	1,84 g cm <sup>-3</sup> , cairan
Titik Leleh	10 °C, 283 K, 50 °F
Titik Didih	290 °C, 563 K, 554 °F (asam murni. 98% larutan mendidih pada 338°C)
Kelarutan dalam Air	tercampur penuh (eksotermik)
Viskositas	26,7 cP pada 20°C

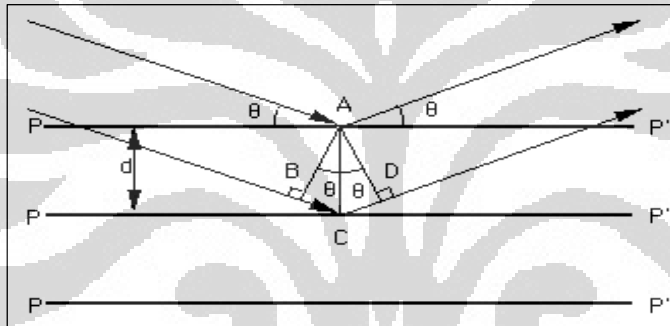
## 2.10 KARAKTERISASI KATALIS

### 2.10.1 Analisis Struktur Kristal Katalis dengan Difraksi Sinar-X

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

konstruktif (menguatkan) dan destruktif (melemahkan). Hamburan sinar yang berinterferensi konstruktif inilah yang digunakan untuk analisis.<sup>[10]</sup>

Bila seberkas sinar-X menumbuk permukaan bidang kristal Miller, maka sebagian sinar akan dihamburkan atau diteruskan ke lapisan bidang atom atau molekul lainnya. Sinar-X yang dihamburkan bersifat koheren dapat berinterferensi secara konstruktif atau destruktif. Interferensi konstruktif terjadi bila berkas sinar-X yang dihamburkan berada dalam keadaan satu fasa.<sup>[11]</sup>



**Gambar 2.12** Difraksi sinar-X pada suatu kristal

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

Dapat dituliskan sebagai berikut:

$$\boxed{BC+CD=n\lambda}, \text{ dimana } n=\text{orde difraksi}$$

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

$$\boxed{n\lambda=2d\sin\theta} \quad (\text{persamaan Bragg})$$

keterangan:  $d$ =jarak antara kristal

$\theta$ =sudut difraksi

$\lambda$ =panjang gelombang sinar-X.

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

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

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

### 2.10.2 Analisis Luas Permukaan Katalis dengan Metode BET

Prinsip pengukuran permukaan katalis adalah adsorpsi fisis. Salah satu prosedur pengukuran permukaan yang paling sering digunakan adalah metode Brunauer-Emmet-Teller (BET) yang melibatkan persamaan BET. Peralatan BET merupakan alat yang digunakan untuk menentukan luas permukaan suatu padatan berpori dan juga untuk menentukan ukuran dan volume pori-porinya. Prinsip kerjanya berdasarkan proses adsorpsi gas  $N_2$  pada padatan permukaan berpori. <sup>[23]</sup>

Sampel yang akan dianalisis dengan berat yang diketahui diletakkan dalam tabung yang sudah diketahui volumenya dan dipanaskan ( $150^\circ\text{C}$  atau  $350-400^\circ\text{C}$ ) di bawah vakum ( $10^{-4}$  Torr) untuk menghilangkan gas-gas yang terdapat pada sampel (berulang kali dilakukan degassing). Tabung didinginkan dalam nitrogen cair dan sejumlah gas nitrogen dimasukkan ke



dalam tabung. Setelah mencapai kesetimbangan, tekanan dalam tabung diukur. Hal ini dilakukan berulang kali dengan jumlah-jumlah tertentu gas N<sub>2</sub>.

Dengan mengamati perbedaan tekanan gas terhitung dan tekanan yang diamati pada setiap penambahan dapat ditentukan jumlah N<sub>2</sub> yang teradsorpsi. Bertambahnya secara bertahap volume N<sub>2</sub> yang diadsorpsi pada keadaan awal menunjukkan adsorpsi monolayer, dan dilanjutkan dengan adsorpsi multilayer. Volum dari adsorpsi monolayer ditentukan dengan cara ekstrapolasi ke tekanan nol. Digunakan persamaan BET:

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

Dimana:

- P = tekanan
- V<sub>ads</sub> = volume gas yang diadsorpsi pada tekanan P
- P<sub>0</sub> = tekanan jenuh, biasanya 200-400 Torr
- V<sub>m</sub> = volume gas yang diadsorpsi pada lapisan monolayer
- C = tetapan BET (yang menunjukkan adanya interaksi adsorben-adsorbat) yang berkaitan dengan entalpi adsorpsi

Dengan mengalurkan nilai sisi kiri persamaan terhadap P/P<sub>0</sub> diperoleh persamaan garis lurus dengan:

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

Total luas permukaan dari sampel: SA = V<sub>m</sub> x N x A<sub>m</sub> x 10<sup>-20</sup>

Di mana  $A_m$  adalah luas penampang molekul adsorbat, yang untuk  $N_2$  adalah  $16,2 \text{ \AA}^2$  dan  $N$  adalah bilangan Avogadro ( $6,023 \times 10^{23}$  molekul/mol).

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

$$\text{LPS} = \text{SA}/w$$

### 2.10.3 Analisis Komposisi Unsur Katalis dengan XRF

Analisis perpendaran sinar-X merupakan salah satu metode analisis yang digunakan untuk menentukan jenis unsur (analisa kualitatif) dan kadar unsur (analisa kuantitatif) yang dikandung dalam suatu bahan. Analisis dengan metode ini dapat dilakukan dengan cepat dan sampelnya non-destruktif. Analisis menggunakan sinar-X dilakukan berdasarkan identifikasi dan pencacahan sinar-X karakteristik yang terjadi sebagai akibat 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 mentransfer energinya pada elektron yang terdapat pada kulit yang paling dalam. Selama proses ini, bila sinar-X memiliki cukup energi, yaitu bila energinya lebih tinggi daripada energi ikat elektron dalam orbit K, L atau M atom target, maka elektron dalam target keluar dari kulitnya dan menimbulkan kekosongan pada orbit yang

bersangkutan. Kekosongan ini menghasilkan keadaan atom yang tidak stabil, sehingga elektron dari kulit di atasnya pindah ke kulit yang kosong tersebut dan menghasilkan energi sinar-X yang karakteristik untuk unsur tersebut. Emisi sinar-X yang dihasilkan dari proses ini disebut *X-Ray Fluorescence* (XRF), yang kemudian ditangkap oleh detektor. Pada umumnya kulit K dan L terlibat pada deteksi XRF. Jenis spektrum X-Ray dari sampel yang diradiasi akan menggambarkan puncak-puncak pada intensitas yang berbeda.<sup>[11]</sup>

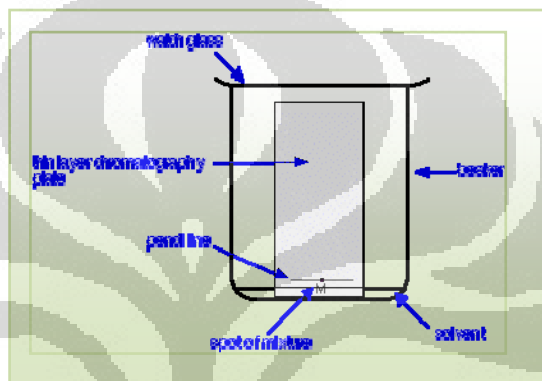
## **2.11 ANALISIS HASIL ESTERIFIKASI**

### **2.11.1 KLT (Kromatografi Lapis Tipis) dan *TLC Scanner***

Kromatografi adalah teknik pemisahan berdasarkan perbedaan interaksi komponen-komponen dalam sampel terhadap fasa diam dan fasa gerak. Fase gerak mengalir melalui fase diam dan membawa komponen-komponen yang terdapat dalam campuran. Komponen-komponen yang berbeda bergerak pada laju yang berbeda. Kromatografi lapis tipis merupakan kromatografi pemisahan yang paling sederhana.<sup>[15]</sup>

Pada kromatografi lapis tipis, sejumlah kecil sampel ditotolkan pada salah satu ujung pelat yang dilapisi oleh adsorben. Adsorben biasanya berupa lapisan tipis alumina atau silika gel yang mengandung sedikit kalsium sulfat untuk meningkatkan kekuatan lapisan. Pelat kemudian ditempatkan dalam wadah tertutup yang berisi sedikit pelarut atau campuran pelarut

sehingga 1-2 cm pelat tenggelam dalam pelarut. Pelarut naik melalui lapisan adsorben karena gaya kapiler dan campuran dalam sampel bergerak dengan kecepatan yang berbeda, tergantung kekuatan interaksinya dengan adsorben. Hal inilah yang menyebabkan terjadinya pemisahan antara komponen zat yang satu dengan zat yang lain.



**Gambar 2.13** Bagan kromatografi lapis tipis <sup>[15]</sup>

Kromatogram yang diperoleh dapat langsung ditentukan kadarnya menggunakan densitometer atau *TLC Scanner* dengan cara absorpsi. Kromatogram dilewatkan oleh suatu berkas cahaya dengan panjang gelombang tertentu dan bagian sinar baik yang direfleksikan dan ditransmisikan oleh suatu lapisan diukur secara fotoelektrik. Pada umumnya densitometer mempunyai sumber cahaya, kondensor, sistem pemfokus, serta detektor peka cahaya. Beberapa diantaranya ada yang memiliki monokromator dan filter optik selektif pada panjang gelombang tertentu. Filter optik dapat berupa *single beam* atau *double beam*, serta model pengukuran dapat berupa refleksi, transmisi atau gabungan keduanya.

Pada model transmisi, lempeng kromatografi dilewati seberkas sinar dan energi yang ditransmisikan diukur. Sedangkan model refleksi, sinar disorotkan pada lempeng kromatografi dan berkas sinar yang dipantulkan diukur. Energi yang ditransmisikan dan dipantulkan dideteksi, lalu dikonversikan dalam bentuk puncak-puncak.

### **2.11.2 SPEKTROSKOPI INFRA MERAH**

Spektroskopi inframerah merupakan teknik spektroskopi yang berguna untuk mengidentifikasi gugus fungsi. Spektrum inframerah meliputi panjang gelombang antara 2,5-1,6 $\mu\text{m}$  atau setara dengan bilangan gelombang 4000-650  $\text{cm}^{-1}$ . Spektrum inframerah suatu senyawa dapat dengan mudah diperoleh dalam beberapa menit. Sedikit sampel senyawa diletakkan dalam instrumen dengan sumber radiasi inframerah. Spektrometer secara otomatis membaca sejumlah radiasi yang menembus sampel dengan kisaran frekuensi tertentu dan merekam pada kertas berapa persen radiasi yang ditransmisikan. Radiasi yang diserap oleh molekul muncul sebagai pita pada spektrum.<sup>[16]</sup>

Karena setiap tipe ikatan yang berbeda mempunyai sifat frekuensi vibrasi yang berbeda, dan karena tipe ikatan yang sama dalam dua senyawa yang berbeda terletak dalam lingkungan yang sedikit berbeda, maka tidak ada dua molekul yang berbeda strukturnya akan mempunyai bentuk serapan yang tepat sama. Dengan membandingkan spektrum inframerah dari dua senyawa yang diperkirakan identik maka seseorang dapat menyatakan

apakah kedua senyawa tersebut identik. Pelacakan tersebut lazim dikenal dengan bentuk 'sidik jari' dari dua spektrum inframerah. Puncak-puncak serapan di daerah sidik jari pada spektrum inframerah merupakan kekhasan untuk setiap senyawa. Daerah sidik jari berada di daerah frekuensi rendah, yaitu dari 2000 sampai 300  $\text{cm}^{-1}$ . Jika puncak spektrum inframerah kedua senyawa tepat sama maka dalam banyak hal dua senyawa tersebut adalah identik.



## BAB III

### METODE PENELITIAN

#### 3.1 METODE PENELITIAN

Penelitian ini diawali dengan pembuatan katalis heterogen  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$  dari bahan dasar alum atau tawas. Setelah katalis tersebut terbentuk dilakukan karakterisasi katalis menggunakan alat BET, XRD, dan XRF. Setelah pembuatan katalis heterogen  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$ , dilakukan reaksi esterifikasi asam p-hidroksi benzoat dengan etilen glikol dengan menggunakan dua buah katalis yaitu katalis heterogen  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$  dan katalis asam sulfat pekat sebagai pembandingnya. Reaksi esterifikasi dilakukan menggunakan sistim refluks selama 24 jam pada suhu  $55\text{-}60^\circ\text{C}$  untuk pelarut aseton, dan pada suhu  $165\text{-}170^\circ\text{C}$  untuk pelarut DMSO dengan variasi waktu 0,5;1;1,5;2;3;4;5;6 jam. Pelarut DMSO digunakan untuk reaksi yang menggunakan katalis heterogen  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$ . Setelah reaksi selesai dilakukan uji KLT dan *TLC Scanner* untuk mengetahui persen konversi ester yang terbentuk. Kemudian dilakukan proses pemurnian untuk dilakukan uji spektroskopi FT- IR pada ester yang terbentuk.

## 3.2 ALAT DAN BAHAN

### 3.2.1 Alat

#### a. Pembuatan Katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$

1. Peralatan gelas
2. Neraca analitik
3. *Crucible lid*
4. *Oven*
5. Kertas saring
6. *Furnace*
7. pH indikator
8. Pompa vakum
9. Penyaring Buchner

#### b. Karakterisasi Katalis

1. Difraktometer sinar-X (Philips PW 2213/20)
2. Floresensi sinar-X
3. Alat uji BET (Quantachrome Novawin2)

#### c. Reaksi Esterifikasi

1. Peralatan gelas
2. *Hotplate stirrer*
3. Labu leher dua
4. Termometer
5. Kondensor
6. *Stirrer bar*
7. pH meter
8. Corong pisah

#### d. Karakterisasi Produk Hasil Esterifikasi

1. Spektrofotometer FT-IR ( IR Prestige 21 Shimadzu)
2. Plat silika gel (KLT) dan Lampu UV
3. *TLC Scanner* (Camag TLC Scanner 3)



### 3.2.2 Bahan

#### a. Pembuatan Katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$

1. Alum/  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
2.  $\text{NH}_4\text{OH}$  5,34 M (PT.Bratachem)
3.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 N (Lab Organik Kimia UI)
4.  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  0,56 M (Lab Analisa Kimia UI)
5. Akuademin

#### b. Reaksi Esterifikasi

1. Asam p-hidroksi benzoat 99% (Aldrich)
2. Etilen glikol (PT.Bratachem)
3. Aseton
4. *DMSO for synthesis* (Merck)
5. Kloroform
6. Katalis  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pekat (Lab Organik Kimia UI)
7. Anhidrat  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (Merck)
8. Etil asetat
9. *n*-Heksan
10. Lar.  $\text{NaHCO}_3$  10% (Lab Organik Kimia UI)
11. Katalis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$

### 3.3 PROSEDUR KERJA

#### 3.3.1 Pembuatan Katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$

Pembuatan katalis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$  dimulai dengan melarutkan alum atau  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  dengan akuades dalam *beaker glass* sampai larut sempurna, jika perlu dengan pemanasan. Setelah larut sempurna kemudian larutan tersebut ditambahkan  $\text{NH}_4\text{OH}$  5,34 M sampai pH mencapai 8-9 dengan pengadukan konstan dan didiamkan semalam sampai terbentuk sol  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Endapan yang terbentuk kemudian disaring dengan penyaring Buchner dan dicuci dengan akuades. Selanjutnya endapan tersebut disuspensikan dalam larutan  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  0,56 M. Setelah itu dilakukan penyaringan dan pencucian dengan akuades yang dilanjutkan dengan pengeringan selama 16 jam pada suhu  $140^\circ\text{C}$ . Endapan yang telah kering kemudian ditambahkan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 N dan diaduk hingga tercampur rata. Selanjutnya endapan disaring lagi dan dikeringkan selama 16 jam pada suhu  $140^\circ\text{C}$  dan kemudian dikalsinasi selama 4 jam pada suhu  $600^\circ\text{C}$ . Hasil yang diperoleh merupakan katalis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$  yang selanjutnya dikarakterisasi dengan instrumen XRD, XRF, dan BET.

### 3.3.2 Reaksi Esterifikasi Asam p-Hidroksi Benzoat dengan Etilen Glikol

#### a. Proses Reaksi Esterifikasi

Reaksi esterifikasi dilakukan dengan cara mencampurkan asam p-hidroksi benzoat, etilen glikol, pelarut, dan katalis ke dalam labu bulat leher dua yang dilengkapi dengan kondensor dan termometer. Perbandingan mol asam p-hidroksi benzoat dan etilen glikol yang digunakan adalah 1:4. Campuran dipanaskan di atas *hotplate stirrer* dan dilakukan pengadukan konstan selama waktu tertentu. Pelarut yang digunakan pada reaksi ini adalah aseton dan DMSO. Untuk pelarut aseton, suhu yang digunakan adalah sebesar 55-60°C selama 24 jam waktu reaksi. Sedangkan untuk pelarut DMSO, suhu yang digunakan sebesar 165-170°C dan waktu reaksi divariasikan selama 0,5;1;1,5;2;3;4;5 dan 6 jam. Pelarut DMSO digunakan untuk reaksi yang dilakukan dengan katalis heterogen  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$ , sedangkan pelarut aseton digunakan untuk reaksi yang dilakukan dengan katalis heterogen  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$  sebanyak 0,2 g maupun dengan katalis homogen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pekat 1 tetes.

Setelah reaksi berlangsung selama waktu yang telah ditentukan, campuran reaksi kemudian dibiarkan dingin. Kemudian dilakukan pengujian dengan kromatografi lapis tipis untuk melihat apakah sudah terbentuk ester yang diharapkan. Selanjutnya untuk mengetahui persen konversi ester yang terbentuk dilakukan identifikasi plat kromatogram dengan alat *TLC Scanner*.

**b. Proses Pemurnian Produk**

Untuk reaksi yang menggunakan katalis heterogen, setelah dingin campuran disaring untuk memisahkan katalis kemudian dicuci dengan air. Sedangkan untuk reaksi yang menggunakan katalis homogen tidak dilakukan penyaringan. Filtrat kemudian ditambahkan dengan kloroform untuk mendistribusikan campuran ke fasa organik. Setelah itu, ditambahkan dengan larutan  $\text{NaHCO}_3$  10% sampai pH mendekati 7. Kontrol pH dilakukan dengan pH meter. Filtrat kemudian dimasukkan ke dalam corong pisah yang telah berisi kloroform lalu dikocok. Campuran diekstraksi sebanyak 3 kali. Hal ini bertujuan agar ester yang terbentuk terpisah dari pengotor yang bersifat polar. Kemudian fasa organik dipisahkan dari fasa airnya, ditambahkan dengan anhidrat  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , lalu disaring. Setelah disaring, kemudian pelarutnya diuapkan sampai tersisa ester yang diharapkan.

**c. Uji Kemurnian Produk**

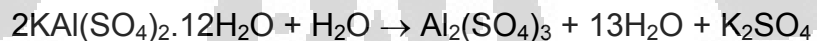
Senyawa ester yang dihasilkan masing-masing diuji dengan KLT menggunakan pelarut pengembang etil asetat dan *n*-heksan dengan perbandingan 2:7. Setelah itu, senyawa ester tersebut dianalisis dengan instrumentasi FT-IR untuk membuktikan gugus fungsi yang terdapat pada senyawa ester yang terbentuk.

## BAB IV

### HASIL DAN PEMBAHASAN

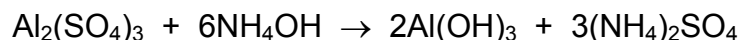
#### 4.1. Pembuatan Katalis $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SO<sub>4</sub>

Pembuatan katalis  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SO<sub>4</sub> dilakukan dengan teknik impregnasi boehmite dalam larutan asam sulfat. Tahap awal pembuatan katalis  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SO<sub>4</sub> adalah menghaluskan padatan alum sampai berbentuk bubuk halus berwarna putih. Alum atau tawas merupakan senyawa kalium aluminium sulfat terhidrat yang mempunyai rumus umum KAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O. Alum yang telah dihaluskan tersebut kemudian dilarutkan dengan akuades sampai larut sempurna. Proses pelarutan secara sempurna dapat dilakukan dengan pemanasan. Reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut :



Larutan aluminium sulfat yang terbentuk berupa larutan bening agak keruh. Kemudian larutan tersebut ditambah dengan larutan amonium hidroksida (NH<sub>4</sub>OH) tetes demi tetes dan dilakukan sampai pH larutan berada pada kisaran pH 8-9. Kemudian larutan dibiarkan semalaman hingga terbentuk gel putih yang merupakan sol Al(OH)<sub>3</sub>. Tujuan penambahan amonium hidroksida ini adalah agar didapatkan sol aluminium hidroksida [Al(OH)<sub>3</sub>] dari hasil reaksi kedua reaktan tersebut, karena aluminium hidroksida merupakan titik awal dari berbagai bentuk alumina.

Reaksi yang terjadi selama proses berlangsung adalah :



Aluminium hidroksida yang terbentuk akan berbeda sesuai dengan pH yang dicapai. Oleh karena yang diinginkan adalah pembentukan  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  yang berasal dari boehmite, maka kontrol pH dilakukan pada kisaran pH 8-9, karena pada kisaran pH ini akan terbentuk endapan gel berwarna putih dari kristal boehmite.

Sol aluminium hidroksida yang terbentuk kemudian disaring dan dicuci dengan akuades. Pencucian dilakukan untuk menghilangkan sisa-sisa basa yang masih ada dalam endapan serta melarutkan ion-ion yang dapat larut dalam air. Selanjutnya endapan yang berwarna putih tersebut disuspensikan ke dalam larutan  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ . Setelah itu endapan disaring dan dicuci kembali dengan akuades, dan selanjutnya dikeringkan selama 16 jam pada suhu  $140^\circ\text{C}$ . Kemudian endapan putih yang telah kering ditambahkan larutan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 N dengan ukuran tertentu yaitu, 15 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 N untuk 1 gram padatan dan diaduk lagi hingga tercampur rata. Selanjutnya endapan disaring lagi dan dikeringkan selama 16 jam pada suhu  $140^\circ\text{C}$ . Setelah itu, dilakukan proses kalsinasi pada suhu  $600^\circ\text{C}$  selama 4 jam untuk mendapatkan katalis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$ .

Tujuan dari penambahan larutan  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  ini adalah untuk menjaga pH endapan agar pada saat penambahan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  endapan tidak larut dalam asam sulfat. Hal tersebut dikarenakan asam sulfat merupakan

oksidator kuat yang mempunyai 2 ekivalen  $H^+$  dalam setiap ekivalen senyawanya sehingga mempunyai sifat melarutkan yang cukup baik. Selain itu, tujuan dilakukannya pengeringan yaitu untuk menguapkan air yang masih terdapat pada endapan aluminium hidroksida.

Tujuan dilakukannya proses kalsinasi pada temperatur  $600^{\circ}C$  adalah untuk memperoleh oksida logam tersulfat ( $\gamma-Al_2O_3/SO_4$ ) dengan menghilangkan molekul air yang terdapat dalam struktur padatan dan untuk meningkatkan kekuatan fisik pellet katalis sehingga dihasilkan  $\gamma-Al_2O_3/SO_4$  yang lebih kristalin dan berwarna putih. Selain itu, menurut Anton A. Kiss<sup>[13]</sup>, suhu kalsinasi  $600-700^{\circ}C$  merupakan suhu optimum yang mempengaruhi aktivitas katalis secara kuat. Kalsinasi dapat diartikan sebagai proses pemberian panas (*thermal treatment*) terhadap suatu material padatan untuk terjadinya dekomposisi termal, transisi fasa atau penghilangan fraksi-fraksi yang volatil. Kalsinasi ini biasanya dilakukan dibawah titik leleh produk yang diinginkan. Bentuk dari katalis hasil sintesis dapat dilihat pada gambar dibawah ini.



**Gambar 4.1** Katalis  $\gamma-Al_2O_3/SO_4$

## 4.2. Karakterisasi Katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$

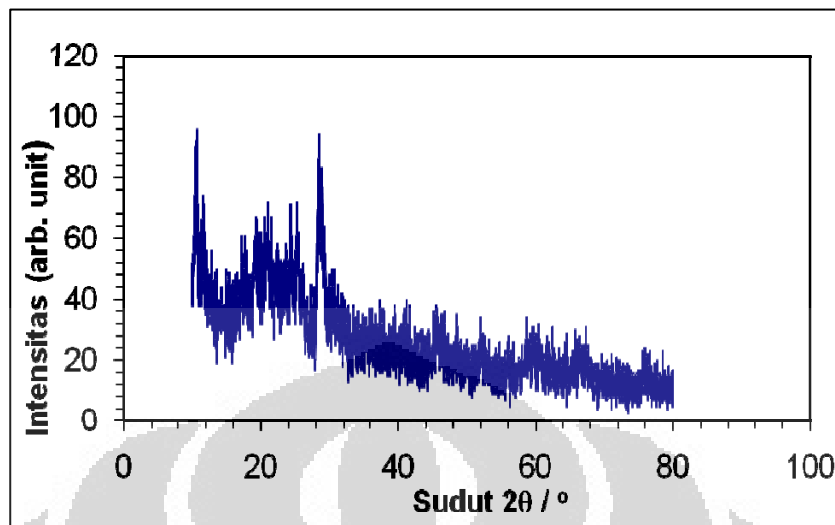
### 4.2.1 Analisis Difraksi Sinar-X (XRD)

Katalis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$  yang telah disintesis kemudian dikarakterisasi menggunakan difraktometer sinar-X. Analisis XRD ini digunakan untuk mengetahui struktur kristal dari katalis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$ . Dari pengukuran ini didapatkan nilai sudut difraksi ( $2\theta$ ), nilai jarak bidang kristal ( $d$ ), dan nilai intensitasnya. Data yang diperoleh kemudian dibandingkan dengan standar dari literatur. Difraksi sinar-X dari suatu kristal hanya akan terjadi pada sudut tertentu, sehingga akan mempunyai pola difraksi tertentu. Hal ini yang mendasari identifikasi kualitatif suatu zat hasil sintesis dengan cara mencocokkannya dengan data standar.

Prinsip kerja dari alat XRD adalah seberkas sinar-X dilewatkan ke permukaan sampel yang berupa serbuk halus. Selanjutnya sinar ini sebagian akan dihamburkan dan sebagian lagi akan diteruskan ke lapisan berikutnya. Sinar yang dihamburkan akan berinterferensi secara konstruktif (menguatkan) dan destruktif (melemahkan). Hamburan sinar yang berinterferensi konstruktif inilah yang digunakan untuk analisis.

Hasil analisis XRD untuk katalis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$  dapat dilihat pada Gambar 4.2 dan Tabel 4.1.





**Gambar 4.2** Difraktogram katalis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$

**Tabel 4.1** Data difraksi sinar-X katalis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$  sintesis

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$		$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ standar	
$2\theta$	Intensitas relatif (%)	$2\theta$	Intensitas relatif (%)
28.52	100	67.03	100
20.99	56.27	45.86	71
25.44	55.74	37.6	47
19.44	50.46	39.49	31
45.43	22.18	19.45	12

Berdasarkan data difraktogram yang diperoleh dapat dilihat bahwa terdapat kemiripan antara katalis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$  hasil sintesis dengan standar alumina. Tetapi kemiripan yang ada sangatlah kecil, dimana untuk nilai  $2\theta = 45.429$  dan  $19.444$  mirip dengan nilai  $2\theta$  standar  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $45.862$  dan  $19.450$ ). Selain itu, pada data difraktogram juga terdapat puncak-puncak dengan nilai  $2\theta$  yang berbeda dengan standar  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  sehingga dapat disimpulkan bahwa katalis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$  hasil sintesis kurang sesuai dengan

standar  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Hal ini disebabkan oleh sol aluminium hidroksida yang tidak *diaging* dalam proses pembuatan katalis sehingga dihasilkan padatan yang kristalinitasnya rendah. Seperti yang diketahui, bahwa proses *aging* pada pembuatan katalis bertujuan untuk menata struktur katalis agar lebih teratur sehingga akan didapatkan katalis yang lebih kristalin. Selain itu, pada proses pembuatan katalis dapat diindikasikan terbentuknya aluminium sulfat pada katalis yang dihasilkan sehingga kristalinitasnya masih rendah dan dapat menyebabkan aktivitas katalis belum maksimal.

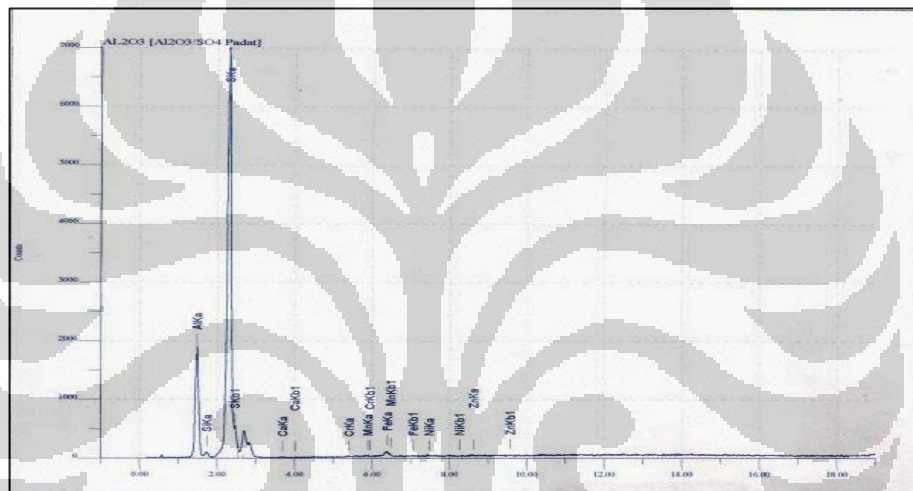
#### **4.2.2 Analisis Fluoresensi Sinar-X (XRF)**

Analisis XRF merupakan analisis yang bertujuan untuk menentukan komposisi unsur suatu material secara kualitatif dan kuantitatif. Pengukuran dengan XRF didasarkan pada energi emisi yang dihasilkan dari pengisian kekosongan elektron pada kulit yang lebih dalam yang berasal dari elektron pada kulit yang lebih luar, dimana energi emisi tersebut untuk setiap atom adalah khas, sehingga dapat digunakan untuk analisis

Spektra hasil analisis XRF untuk katalis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$  dapat dilihat pada Gambar 4.3 dan data spektranya dapat dilihat pada Tabel 4.2.

**Tabel 4.2** Data analisis XRF katalis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$ 

% Berat			
Unsur		Senyawa	
Al	S	$\text{Al}_2\text{O}_3$	S
40,4175	57,1955	60,2927	36,6757

**Gambar 4.3** Spektra XRF katalis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$ 

Berdasarkan data XRF yang diperoleh dapat diketahui bahwa terdapat unsur Al dalam bentuk  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dan unsur S pada katalis hasil sintesis. Hal ini menunjukkan proses impregnasi boehmite dalam larutan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  berlangsung cukup baik dan telah terbentuk  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dari gel  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Bila dilihat dari data spektra yang ada, dapat diketahui bahwa terdapat beberapa puncak untuk logam lain seperti Ca, Cr dan Mn, namun jumlahnya sangat kecil sehingga

dapat diabaikan. Hal ini disebabkan karena logam-logam tersebut merupakan pengotor yang berasal dari bahan dasar pembuatan katalis.

#### 4.2.3 Analisis Luas Permukaan dengan Metode BET

Karakterisasi katalis selanjutnya yaitu menggunakan metode BET untuk mengetahui luas permukaan, serta volume dan ukuran diameter pori dari katalis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$ . Kondisi pengukuran yang dilakukan yaitu berat katalis sebesar 0,2 g dengan suhu gas  $\text{N}_2$  sebesar  $300^\circ\text{C}$ , dan proses analisis berlangsung selama 201,2 menit. Hasil pengukuran luas permukaan  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$  sintesis yang dilakukan adalah sebesar  $4,34 \text{ m}^2/\text{g}$ , volume pori yang didapat sebesar  $0,01426 \text{ cc/g}$ , dan diameter pori sebesar  $13,14 \text{ nm}$  yang menunjukkan bahwa distribusi katalis tersebut termasuk mesopori.

Dari data tersebut dapat diketahui bahwa luas permukaan  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$  hasil sintesis masih tergolong rendah. Hal ini diindikasikan terbentuknya aluminium sulfat yang menyebabkan jumlah aluminium hidroksida yang terbentuk hanya sedikit, sehingga alumina yang terbentuk setelah kalsinasi hanya sedikit dan luas permukaannya menjadi kecil.

Berdasarkan penelitian sebelumnya mengenai oksida logam tersulfat [7], dikatakan bahwa penambahan sulfat pada oksida logam dapat menurunkan luas permukaan katalis dan semakin banyak kadar sulfat yang ditambahkan maka luas permukaan akan semakin menurun. Dalam penelitian ini penambahan sulfat dapat menutupi permukaan katalis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  sehingga luas permukaannya sangat kecil.

### 4.3 Reaksi Esterifikasi Asam p-Hidroksi Benzoat dengan Etilen Glikol

Esterifikasi merupakan sebutan untuk proses pembuatan ester dari asam karboksilat dan alkohol. Esterifikasi antara asam karboksilat dan alkohol membutuhkan katalis asam dan bersifat reversibel karena berkesetimbangan dengan air sebagai hasil sampingnya.

Pada penelitian ini dilakukan reaksi esterifikasi asam p-hidroksi benzoat sebagai senyawa yang mengandung gugus asam karboksilat dengan etilen glikol sebagai senyawa yang memiliki dua gugus alkohol (*di-ol*). Katalis asam diperlukan pada reaksi esterifikasi karena gugus pergi yang dimiliki oleh asam karboksilat bersifat kurang reaktif sehingga dengan penambahan katalis diharapkan reaksi akan berlangsung lebih cepat.

Proses esterifikasi dilakukan dengan menggunakan dua buah katalis dan dua buah pelarut, yaitu katalis heterogen  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$  hasil sintesis dan katalis homogen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pekat, serta pelarut yang digunakan yaitu aseton dan DMSO. Penggunaan dua buah katalis yang berbeda fasa ditujukan untuk membandingkan aktivitas dari kedua katalis tersebut dan penggunaan dua buah pelarut bertujuan untuk memberikan kondisi suhu reaksi yang berbeda pada katalis heterogen  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$ . Perbandingan mol yang digunakan adalah 1:4 antara asam p-hidroksi benzoat dan etilen glikol. Etilen glikol yang digunakan berlebih agar reaksi esterifikasi berlangsung optimal karena menurut asas Le chatelier untuk menggeser kesetimbangan ke arah sisi ester, cara yang dilakukan adalah dengan menggunakan reaktan berlebih

atau membuang salah satu produk. Oleh karena itu pada penelitian ini digunakan etilen glikol yang berlebih dengan harapan reaksi akan bergeser ke arah pembentukan ester. Produk ester yang dihasilkan selanjutnya dianalisis menggunakan kromatografi lapis tipis, *TLC Scanner* dan FTIR.

#### 4.3.1 Reaksi Esterifikasi Menggunakan Pelarut Aseton

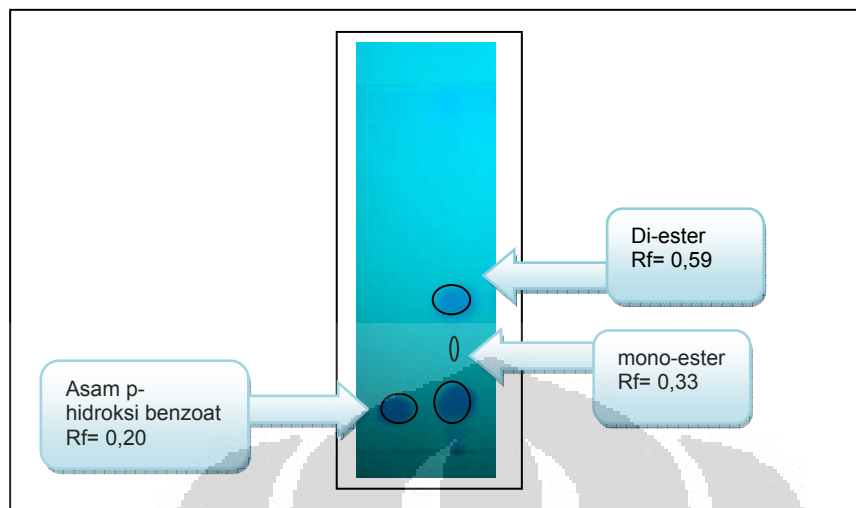
Proses esterifikasi pertama dilakukan dengan menggunakan pelarut aseton untuk dua buah katalis yaitu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pekat dan katalis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$ . Pemilihan aseton sebagai pelarut didasarkan pada sifat aseton yang dapat melarutkan material awal, katalis dan aktivator dengan baik. Disamping itu, toksisitas aseton pun relatif lebih rendah bila dibandingkan dengan piridin ataupun DMF sebagai pelarut yang sering digunakan dalam reaksi esterifikasi. Katalis  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pekat yang digunakan sebanyak satu tetes, sedangkan katalis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$  yang digunakan sebanyak 0,2 g.

Proses reaksi esterifikasi diawali dengan mencampurkan 0,496 g (8 mmol) etilen glikol dengan 0,2762 g (2 mmol) asam p-hidroksi benzoat dan 20 mL pelarut aseton dalam labu bulat leher dua, lalu diaduk hingga seluruh komponen larut. Setelah larut, campuran ditambahkan dengan katalis yaitu satu tetes untuk  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pekat dan 0,2 g untuk katalis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$ . Selanjutnya labu bulat leher dua dipasangkan pada alat refluks yang dilengkapi dengan *hotplate stirrer* dan dipanaskan pada temperatur  $55\text{-}60^\circ\text{C}$  selama 24 jam. Pemanasan bertujuan untuk membantu mempercepat reaksi. Pada dasarnya metode ini dilakukan agar reaksi berjalan sempurna, karena

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

Campuran dalam labu bulat baik yang menggunakan katalis  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pekat maupun yang menggunakan katalis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$  dilakukan pengujian dengan KLT tiap beberapa jam untuk mengetahui apakah telah terbentuk ester yang diinginkan. Setelah 6 jam pemanasan, untuk campuran yang menggunakan katalis  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pekat hasil KLT telah menunjukkan adanya bercak ester, tetapi bercak yang terbentuk masih sangat tipis sehingga dianggap produk ester yang terbentuk masih sedikit.

Untuk campuran reaksi selama 6 jam dengan menggunakan katalis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$ , hasil KLT belum menunjukkan adanya ester karena bercak yang terlihat masih mirip dengan bercak asam p-hidroksi benzoat yang digunakan sebagai standar pada plat KLT yang diuji. Namun, setelah reaksi dilanjutkan sampai 24 jam, reaksi esterifikasi yang menggunakan katalis  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pekat memberikan bercak baru di atas bercak asam p-hidroksi benzoat dengan intensitas warna yang lebih tinggi daripada bercak yang muncul pada waktu reaksi 6 jam. Hasil analisis KLT setelah 24 jam untuk reaksi dengan menggunakan katalis  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pekat dapat dilihat pada Gambar 4.4.



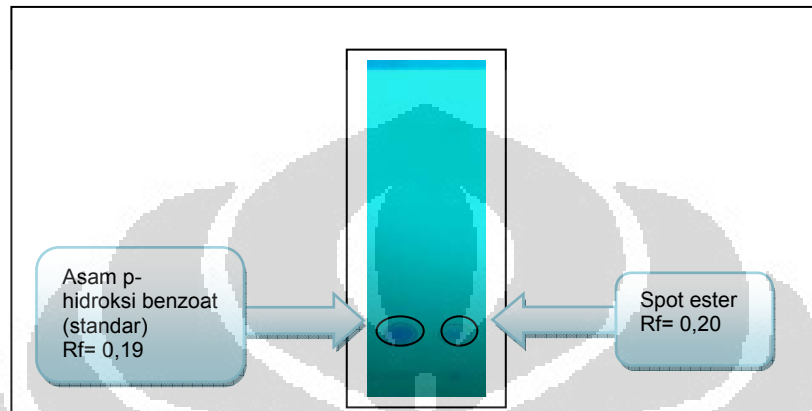
**Gambar 4.4** Hasil KLT esterifikasi dengan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pekat

Dari gambar tersebut dapat diketahui bahwa produk ester memberikan 3 bercak dengan nilai  $R_f$  sebesar 0,23, 0,33 dan 0,59. Bercak dengan nilai  $R_f$  0,23 mendekati dengan nilai  $R_f$  yang dihasilkan oleh bercak asam p-hidroksi benzoat sebagai standar yaitu 0,20. Oleh karena itu, dapat dikatakan bercak tersebut merupakan bercak dari asam p-hidroksi benzoat sedang untuk nilai  $R_f$  sebesar 0,33 dan 0,59 merupakan bercak dari ester yang terbentuk. Namun, untuk nilai  $R_f$  0,33 intensitas warnanya lebih tipis dibandingkan dengan nilai  $R_f$  0,59. Hal ini menandakan bahwa produk ester yang dihasilkan dengan nilai  $R_f$  0,59 lebih banyak dari pada produk ester dari nilai  $R_f$  0,33. Eluen yang digunakan dalam pengujian KLT ini adalah campuran *n*-heksan dan etil asetat dengan perbandingan 7:2.

Hasil yang berbeda diperoleh dari reaksi esterifikasi dengan menggunakan katalis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$ , dimana setelah pemanasan selama 24 jam hanya bercak asam p-hidroksi benzoat yang terlihat. Bercak tersebut



mempunyai nilai Rf 0,20 sedangkan Rf asam p-hidroksi benzoat (sebagai standar) adalah 0,19. Hasil analisis KLT setelah 24 jam untuk reaksi dengan menggunakan katalis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$  dapat dilihat pada plat silika di bawah ini:



**Gambar 4.5** Hasil KLT esterifikasi dengan katalis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$

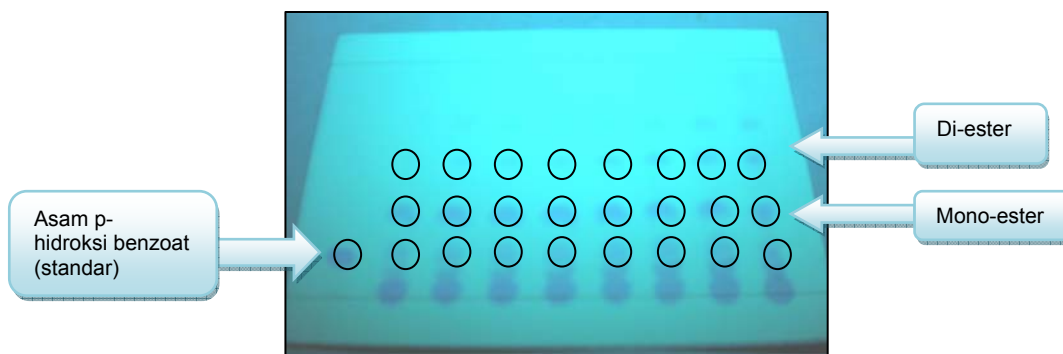
Berdasarkan hasil uji KLT tersebut dapat diketahui bahwa reaksi esterifikasi asam p-hidroksi benzoat dengan menggunakan katalis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$  dan pelarut aseton pada suhu  $55\text{-}60^\circ\text{C}$  selama 24 jam belum dapat menghasilkan produk ester yang diinginkan. Pada kondisi suhu reaksi  $56\text{-}60^\circ\text{C}$  aktivitas katalis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$  belum terlihat bila dibandingkan dengan katalis  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pekat. Hal ini terjadi karena fasa substrat berbeda dengan fasa katalis sehingga dibutuhkan energi yang lebih tinggi untuk substrat teradsorpsi ke katalis. Untuk memperoleh energi yang lebih tinggi diperlukan suhu yang lebih tinggi atau waktu kontak yang lebih lama sehingga reaksi dapat berlangsung. Dari hasil KLT dapat diketahui bahwa dengan menggunakan katalis  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pekat dan pelarut aseton pada suhu  $55\text{-}60^\circ\text{C}$

selama 24 jam reaksi dapat dihasilkan produk ester sedangkan dengan katalis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$  belum terbentuk produk ester.

#### 4.3.2 Reaksi Esterifikasi Menggunakan Pelarut DMSO

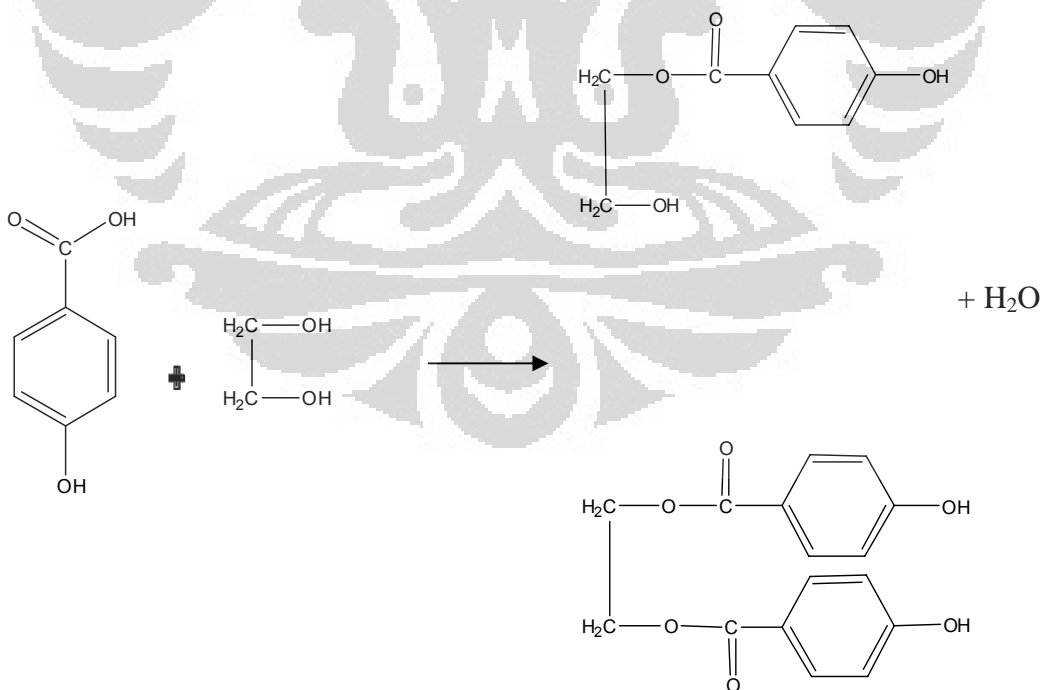
Pelarut DMSO digunakan untuk reaksi dengan menggunakan katalis heterogen  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$ , karena pada reaksi menggunakan pelarut aseton selama 24 jam tidak dihasilkan produk ester yang diharapkan. Maka untuk katalis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$  dilakukan dengan menggunakan pelarut yang mempunyai titik didih lebih tinggi dari aseton yaitu DMSO. DMSO mempunyai titik didih sebesar  $189^\circ\text{C}$  sehingga reaksi dapat dilakukan sampai suhu  $195^\circ\text{C}$ , dan pada penelitian ini digunakan suhu sebesar  $165\text{-}170^\circ\text{C}$ . Penggunaan suhu yang tinggi ini diharapkan aktivitas  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$  dapat terlihat.

Reaksi dilakukan dengan kondisi sebagai berikut: asam p-hidroksi benzoat= 0,2762 g, etilen glikol= 0,496 g, DMSO= 15 mL, berat katalis= 0,2 g dan suhu reaksi  $165\text{-}170^\circ\text{C}$ . Variasi waktu yang dilakukan adalah 0,5;1;1,5;2;3;4;5 dan 6 jam. Setiap waktu tersebut dilakukan pengujian KLT dan kemudian dilakukan analisis kuantitatif dengan menggunakan *TLC Scanner* pada kromatogram untuk mengetahui persen konversi ester yang terbentuk. Hasil uji KLT dapat dilihat pada Gambar 4.6.



**Gambar 4.6** Hasil KLT dengan variasi waktu pada katalis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$

Gambar plat KLT tersebut menunjukkan bahwa telah terbentuk dua bercak di atas bercak asam p-hidroksi benzoat untuk masing-masing waktu reaksi dengan intensitas bercak yang berbeda-beda. Dua bercak tersebut merupakan bercak dari kedua produk ester yang terbentuk, yaitu mono-ester dan di-ester. Produk ester yang mungkin terbentuk dapat dilihat pada reaksi di bawah ini:



### 4.3.3 Pemurnian Produk Esterifikasi

Proses pemurnian produk esterifikasi yang terbentuk dilakukan dengan cara ekstraksi dengan menggunakan kloroform. Pertama-tama setelah reaksi selesai, campuran didinginkan terlebih dahulu. Untuk reaksi yang menggunakan katalis heterogen  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$ , terlebih dahulu dilakukan pemisahan katalis dari campuran reaksi dengan cara disaring. Setelah dingin, campuran ditambahkan dengan kloroform dengan tujuan agar ester yang terbentuk dan sisa asam p-hidroksi benzoat terdistribusi dalam fasa organik kloroform.

Penetrulan dilakukan untuk menghilangkan sisa asam p-hidroksi benzoat dan katalis asam yaitu dengan penambahan larutan  $\text{NaHCO}_3$  10%. Proses penetrulan diidentifikasi dengan alat pH meter hingga nilai pH menunjukkan angka sekitar 7. Oleh sebab itu, penambahan larutan  $\text{NaHCO}_3$  10% dilakukan tetes demi tetes. Proses penetrulan ini juga disertai dengan lepasnya gas  $\text{CO}_2$  yang menandakan telah terbentuknya garam yang larut dalam air, sehingga diharapkan asam p-hidroksi benzoat dapat dipisahkan dari senyawa ester hasil sintesis.

Campuran yang memiliki pH 7 ini selanjutnya dilakukan proses pemisahan dengan cara ekstraksi untuk memisahkan fasa organik dengan fasa air. Pelarut organik yang digunakan adalah kloroform. Setelah terpisah, fasa organik ditampung dalam *beaker glass* yang telah berisi anhidrat  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Penggunaan padatan anhidrat  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ini adalah untuk menarik

sisanya air yang mungkin masih ada dalam fasa organik. Selanjutnya fasa organik disaring dari anhidrat  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  dan diuapkan hingga diperoleh produk ester yang diinginkan. Ester yang diperoleh berbentuk padatan yang lengket berwarna coklat.



**Gambar 4.7** Senyawa ester hasil pemurnian

Setelah proses pemurnian tersebut, dilakukan uji KLT untuk mengetahui apakah pemurnian yang dilakukan sudah tercapai dengan baik. Dan hasilnya menunjukkan bahwa masih terdapat asam p-hidroksi benzoat pada senyawa ester yang terbentuk. Hal ini berarti ester tersebut belum seratus persen murni, sehingga dibutuhkan proses pemurnian yang lebih lanjut. Ester hasil reaksi ini selanjutnya dilakukan uji FT-IR untuk mengetahui gugus fungsi yang terdapat pada senyawa ester tersebut.

#### **4. 4 Analisis Hasil Reaksi Esterifikasi**

##### **4. 4.1 Analisis *TLC Scanner***

Analisis dengan menggunakan alat *TLC Scanner* dilakukan pada campuran reaksi sebelum dilakukan proses pemurnian produk. Hal ini

bertujuan untuk mengetahui persen konversi dari senyawa ester yang terbentuk. Analisis kuantitatif diperoleh dari hasil identifikasi bercak pada plat kromatogram. Dengan alat *TLC Scanner*, maka bercak-bercak tersebut diubah menjadi kurva kromatogram dimana luas kurva yang terbentuk sebanding dengan kadar senyawa yang membentuk bercak.

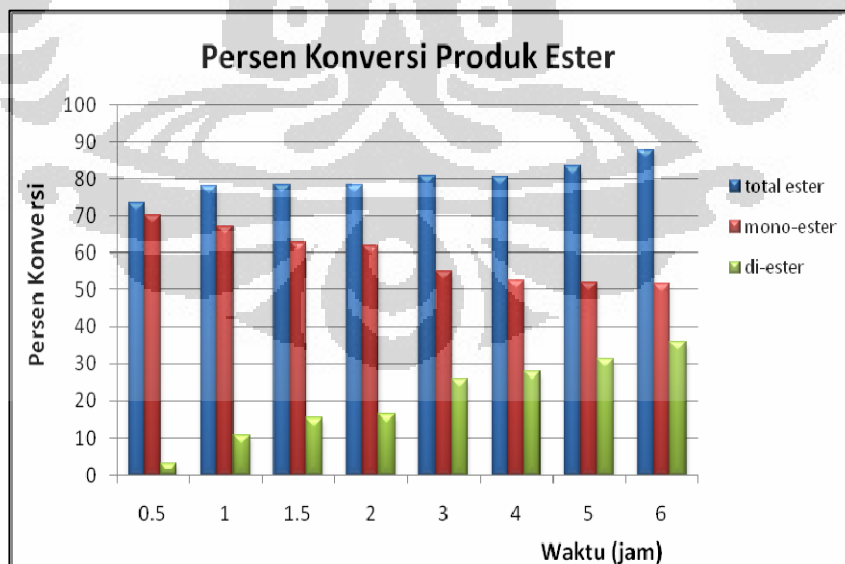
Untuk reaksi esterifikasi menggunakan katalis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$  dan pelarut DMSO dengan variasi waktu tertentu diperoleh persen konversi yang dapat dilihat pada Tabel 4.3 dan data kromatogram *TLC Scanner* dapat dilihat pada lampiran 10.

**Tabel 4.3** Data persen konversi dengan variasi waktu pada reaksi dengan katalis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$

Waktu (jam)	% Konversi Monoester	% Konversi Diester	% Konversi Total
0,5	70,20	3,24	73,44
1	67,09	10,84	77,93
1,5	62,74	15,51	78,25
2	61,96	16,33	78,29
3	54,82	25,90	80,72
4	52,55	27,92	80,47
5	51,94	31,41	83,35
6	51,66	36,09	87,75

Berdasarkan data tersebut dapat diketahui bahwa ternyata katalis  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$  membutuhkan kondisi suhu yang lebih tinggi untuk dapat menghasilkan produk ester. Selain itu, semakin lama waktu reaksi diperoleh persen konversi yang semakin tinggi. Dengan waktu yang lebih lama diharapkan kontak antara katalis dan substrat berlangsung lebih lama sehingga mempengaruhi aktivitas katalis pada reaksi esterifikasi tersebut.

Selain itu, dari data tersebut dapat diperoleh informasi tahapan produk ester yang terbentuk. Di lihat dari % konversi, produk ester yang lebih terbentuk ialah mono-ester lalu berubah menjadi di-ester. Laju esterifikasi suatu asam karboksilat bergantung pada halangan sterik dalam alkohol dan asam karboksilat, sehingga pembentukan produk mono-ester lebih besar daripada produk di-ester. Hubungan persen konversi produk ester dengan waktu reaksi dapat dilihat pada grafik di bawah ini.



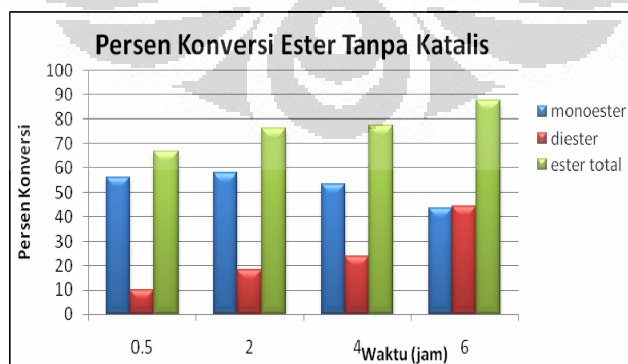
**Gambar 4.8** Grafik persen konversi terhadap waktu

Grafik tersebut menunjukkan bahwa semakin lama waktu reaksi maka persen konversi mono-ester semakin menurun sedangkan persen konversi di-ester semakin naik. Hal ini karena semakin lama waktu, yang dibutuhkan maka pembentukan senyawa ester mengalami peningkatan bagi ester yang merupakan di-ester. Dan hal itu berdampak pada penurunan persen konversi mono-ester.

Pada penelitian ini juga dilakukan reaksi esterifikasi tanpa menggunakan katalis dan pelarut yang digunakan adalah DMSO dengan suhu 165-170°C dan variasi waktu reaksi selama 0,5, 2, 4 dan 6 jam. Hasil persen konversi yang diperoleh dapat dilihat pada Tabel 4.4 dan Gambar 4.9. Sementara data kromatogram dapat dilihat pada lampiran 11.

**Tabel 4.4** Data persen konversi reaksi esterifikasi tanpa katalis heterogen

Waktu (jam)	% Konversi Monoester	% Konversi Diester	% Konversi Total
0,5	56,15	10,33	66,48
2	57,82	18,21	76,03
4	53,53	23,82	77,35
6	43,32	44,24	87,56



**Gambar 4.9.** Grafik persen konversi hasil reaksi tanpa katalis heterogen



Berdasarkan data persen konversi tersebut, dapat dilihat bahwa reaksi esterifikasi tanpa menggunakan katalis dan dilakukan pada suhu yang tinggi yaitu 165-170°C menghasilkan produk dengan persen konversi yang cukup besar dan hanya memiliki perbedaan yang sangat kecil dengan persen konversi dari reaksi yang menggunakan katalis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$  pada suhu yang sama. Hal ini terjadi karena suhu yang digunakan cukup tinggi sehingga memungkinkan reaksi dapat berlangsung lebih cepat. Walaupun begitu persen konversi untuk reaksi tanpa katalis lebih kecil bila dibandingkan reaksi dengan katalis sehingga aktivitas katalis dapat mempengaruhi reaksi esterifikasi. Dalam hal ini dapat dikatakan bahwa katalis dan suhu bekerja sama untuk mencapai energi aktivasi dari reaksi esterifikasinya.

Pada penelitian ini, digunakan perbandingan mol 1:4 karena sebelumnya dilakukan reaksi esterifikasi dengan katalis asam sulfat pekat dan dilakukan variasi perbandingan mol antara asam p-hidroksi benzoat dan etilen glikol (1:2, 1:3, dan 1:4). Dan hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa persen konversi yang paling besar dari produk yang terbentuk yaitu pada perbandingan mol 1:4, sehingga pada penelitian ini digunakan perbandingan mol tersebut. Hal ini terjadi karena dengan semakin banyaknya reaktan yang berlebih, reaksi akan semakin bergeser kearah pembentukan produk sehingga diperoleh persen konversi yang semakin tinggi. Dalam penelitian ini digunakan etilen glikol yang berlebih, karena harganya yang lebih murah bila dibandingkan dengan asam p-hidroksi benzoat dan pada proses pemurnian lebih mudah dipisahkan karena etilen glikol larut dalam air. Data

kromatogram *TLC Scanner* dan persen konversi untuk reaksi ini dapat dilihat pada lampiran 12.

#### 4.4.2 Analisis FT-IR

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

Pada penelitian ini dilakukan tiga pengukuran FT-IR, yaitu untuk asam p-hidroksi benzoat, ester hasil reaksi dengan katalis  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pekat, dan ester dengan katalis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$  (dengan pelarut DMSO).

Hasil pengukuran FT-IR untuk asam p-hidroksi benzoat dapat dilihat pada lampiran 4. Spektrum yang dihasilkan berupa pita-pita serapan pada daerah panjang gelombang tertentu. Identifikasi gugus fungsi dari pita-pita serapan yang terdapat pada spektrum untuk asam p-hidroksi benzoat dapat dilihat pada Tabel 4.5.

**Tabel 4.5** Identifikasi gugus fungsi spektrum FT-IR asam p-hidroksi benzoat

No	Bilangan gelombang ( $\text{cm}^{-1}$ )	Identifikasi gugus fungsi
1	3387	O-H fenolik
2	2500-3000	O-H karboksilat
3	1678	C=O asam karboksilat
4	1593	$\text{sp}^2$ benzena
5	1242	C-O asam karboksilat

Berdasarkan data spektrum yang diperoleh, dapat diketahui bahwa pita serapan yang tajam pada bilangan gelombang sekitar  $3387\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan serapan dari uluran O-H fenolik. Serapan lebar intensif pada bilangan gelombang sekitar  $3000\text{ cm}^{-1}$  dan melebar sampai  $2500\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan serapan uluran O-H dari dimer asam karboksilat. Hal ini disebabkan oleh adanya ikatan hidrogen dalam dimer asam karboksilat. Secara ideal, struktur gugus karbonil sesuai untuk membentuk dua ikatan hidrogen antara sepasang molekul. Asam karboksilat dijumpai bukan dalam bentuk monomer diskrit namun dalam bentuk dimer, dimana sepasang molekul asam karboksilat saling berikatan hidrogen. Karena kuatnya ikatan hidrogen ini, asam karboksilat dalam fasa uap pun berada dalam bentuk dimer dan spektrum inframerah untuk asam karboksilat adalah spektrum dari dimernya.

Pita serapan pada bilangan gelombang  $1700\text{-}1725\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan serapan untuk C=O karbonil dari asam karboksilat. Pada spektrum IR asam p-hidroksi benzoat, serapan C=O muncul pada bilangan gelombang  $1678\text{ cm}^{-1}$ . Hal ini disebabkan adanya efek konjugasi pada asam p-hidroksi benzoat, sehingga pita serapan tersebut bergeser ke bilangan gelombang yang lebih rendah. Sedangkan pita serapan pada bilangan gelombang  $1593\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan serapan untuk  $sp^2$  benzena dan pita serapan pada bilangan gelombang  $1242\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan serapan untuk uluran C-O dari asam karboksilat.

Identifikasi gugus fungsi dengan FT-IR selanjutnya adalah untuk ester hasil reaksi dengan menggunakan katalis homogen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pekat. Hasil pengukuran FT-IR untuk ester dengan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pekat dapat dilihat pada lampiran 5. Spektrum yang dihasilkan berupa pita-pita serapan pada daerah panjang gelombang tertentu. Identifikasi gugus fungsi dari pita-pita serapan yang terdapat pada spektrum untuk ester dengan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pekat dapat dilihat pada Tabel 4.6.

**Tabel 4.6.** Identifikasi gugus fungsi spektrum FT-IR ester dengan katalis  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pekat

No	Bilangan gelombang ( $\text{cm}^{-1}$ )	Identifikasi gugus fungsi
1	3377	O-H fenolik
2	2920	-CH <sub>2</sub> -CH
3	1697	C=O ester
4	1608	sp <sup>2</sup> benzena
5	1278	C-O ester

Puncak serapan ester yang khas terdapat pada bilangan gelombang antara  $1720\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$  yaitu untuk mengidentifikasi gugus karbonil (C=O) suatu ester. Namun, pada hasil FT-IR ester hasil reaksi dengan katalis  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pekat puncak serapan C=O ester terletak pada bilangan gelombang yang lebih rendah yaitu  $1697\text{ cm}^{-1}$ . Hal ini disebabkan oleh adanya efek konjugasi antara gugus karbonil ester dengan cincin benzena dari ester yang

berasal dari asam p-hidroksi benzoat. Selain itu, dari data spektrum dapat dilihat uluran C-O ester terjadi pada bilangan gelombang 1278  $\text{cm}^{-1}$  dan O-H fenolik pada bilangan gelombang 3377  $\text{cm}^{-1}$ . Pita serapan pada bilangan gelombang 1608  $\text{cm}^{-1}$  menunjukkan serapan untuk  $\text{sp}^2$  benzena dan serapan pada 2920  $\text{cm}^{-1}$  menunjukkan adanya gugus alkil yang berasal dari etilen glikol dan menunjukkan sudah terbentuk suatu ester.

Analisis gugus fungsi yang terakhir adalah untuk senyawa ester hasil reaksi dengan menggunakan katalis heterogen  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$  dan pelarut DMSO. Hasil pengukuran FT-IR untuk ester dengan katalis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$  dapat dilihat pada lampiran 6. Spektrum yang dihasilkan berupa pita-pita serapan pada daerah panjang gelombang tertentu. Identifikasi gugus fungsi dari pita-pita serapan yang terdapat pada spektrum untuk ester dengan katalis heterogen  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$  dapat dilihat pada Tabel 4.7.

**Tabel 4.7.** Identifikasi gugus fungsi spektrum FT-IR ester dengan katalis heterogen  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$  dan pelarut DMSO

No	Bilangan gelombang ( $\text{cm}^{-1}$ )	Identifikasi gugus fungsi
1	3361	O-H alkohol yang masih ada
2	2918	-CH <sub>2</sub> -CH
3	1710	C=O Ester
4	1606	$\text{sp}^2$ benzena
5	1263	C-O Ester

Pada spektrum IR senyawa ester hasil reaksi dengan katalis heterogen  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$  muncul pita serapan pada bilangan gelombang 1710  $\text{cm}^{-1}$  yang merupakan uluran ikatan karbonil (C=O) ester dan diperkuat dengan adanya pita serapan pada bilangan gelombang 1263  $\text{cm}^{-1}$  yang merupakan uluran dari ikatan C-O ester. Selain itu, pita serapan pada bilangan gelombang 3361  $\text{cm}^{-1}$  menunjukkan gugus O-H dari etilen glikol yang masih ada atau belum terkonversi menjadi ester. Hal ini dikarenakan pada reaksi esterifikasi dengan katalis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$  selama waktu reaksi 6 jam didapatkan produk ester yang masih merupakan campuran antara mono-ester dan di-ester dengan persen konversi mono-ester yang tinggi, sehingga pada pengukuran FT-IR masih terdapat gugus O-H alkohol. Pita serapan pada bilangan gelombang 2918  $\text{cm}^{-1}$  menunjukkan adanya gugus alkil dari etilen glikol yang menandakan sudah terbentuk suatu ester dan pita serapan pada bilangan gelombang 1606  $\text{cm}^{-1}$  menunjukkan adanya serapan untuk  $\text{sp}^2$  benzena.

Berdasarkan ketiga data FT-IR yang diperoleh pada penelitian ini, dapat disimpulkan bahwa pada reaksi esterifikasi antara asam p-hidroksi benzoat dengan etilen glikol telah didapatkan produk ester yang diharapkan, yaitu yang masih merupakan campuran antara mono-ester dan di-ester.

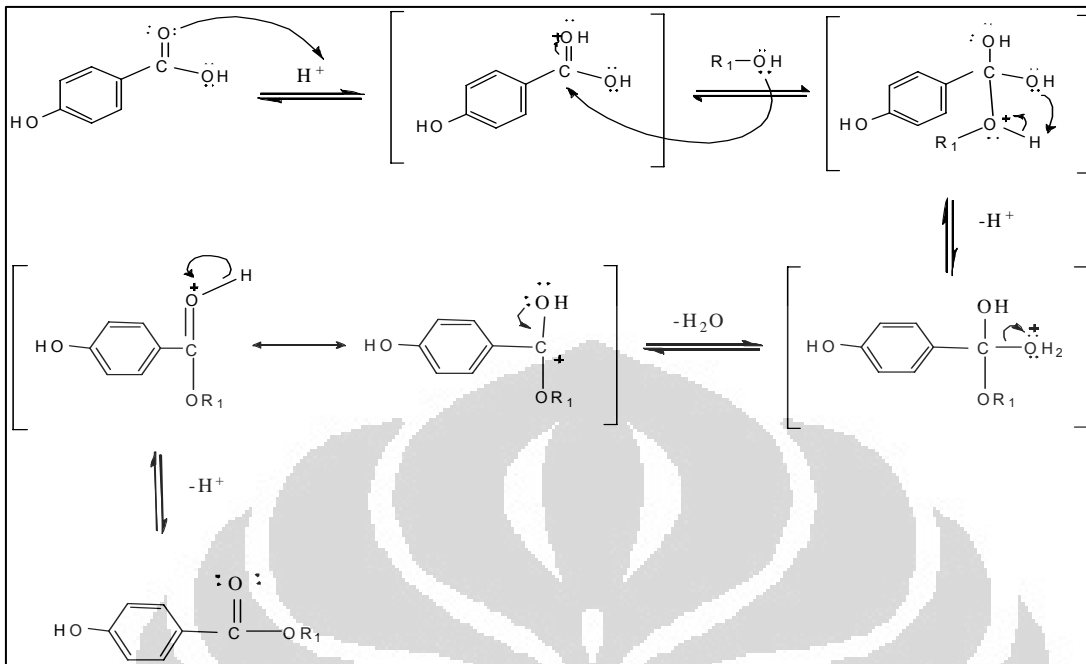
#### 4.5 Mekanisme Reaksi

Reaksi esterifikasi merupakan reaksi pembentukan ester dari suatu asam karboksilat dan alkohol. Mekanisme reaksi pembentukan ester untuk

reaksi yang menggunakan katalis  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pekat mengikuti mekanisme esterifikasi Fischer, dimana terjadi beberapa tahapan yaitu sebagai berikut.<sup>[6]</sup>

1. Transfer proton dari katalis asam ke atom oksigen karbonil, sehingga meningkatkan elektrofilitas dari atom karbon karbonil.
2. Atom karbon karbonil kemudian diserang oleh atom oksigen dari alkohol, yang bersifat nukleofilik sehingga terbentuk ion oksonium.
3. Terjadi pelepasan proton dari gugus hidroksil milik alkohol, menghasilkan kompleks teraktivasi.
4. Protonasi terhadap salah satu gugus hidroksil, yang diikuti oleh pelepasan molekul air dan selanjutnya menghasilkan ester.

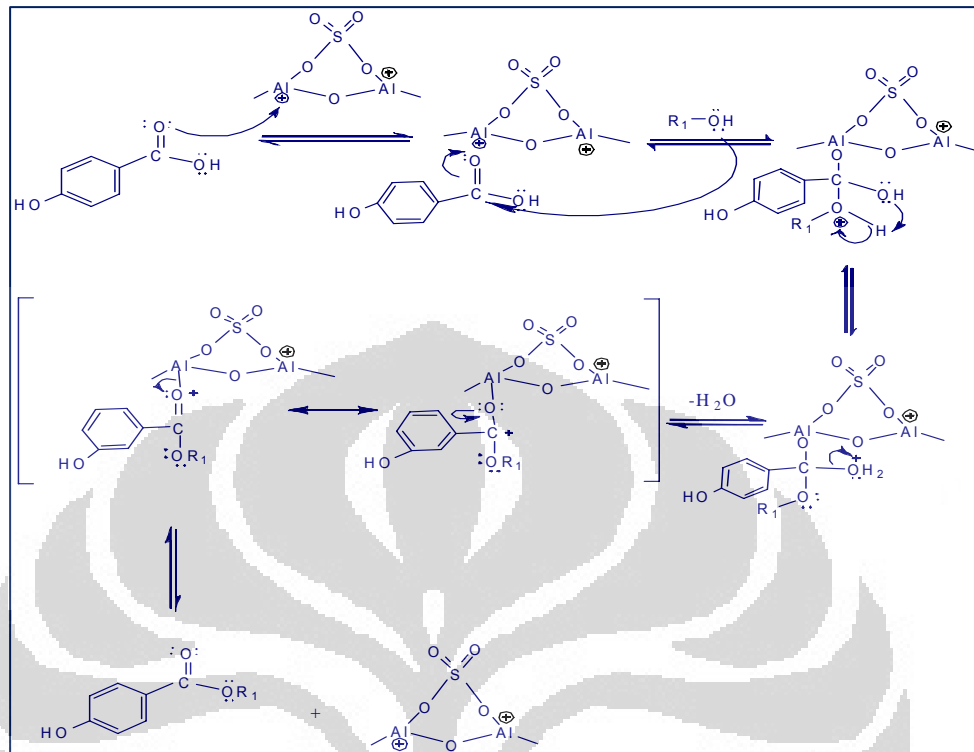
Mekanisme reaksi esterifikasi asam p-hidroksi benzoat dengan etilen glikol dengan menggunakan katalis  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pekat dapat dilihat pada Gambar 4.10, dimana etilen glikol digambarkan sebagai  $\text{R}_1\text{-OH}$ .



**Gambar 4.10.** Mekanisme reaksi esterifikasi asam p-hidroksi benzoat dengan etilen glikol menggunakan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pekat

Sementara itu untuk reaksi yang menggunakan katalis heterogen  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SO<sub>4</sub>, mekanisme reaksi esterifikasi terjadi melalui jalan yang sama dengan katalis homogen di mana awalnya terjadi proses protonasi oksigen karbonil dari asam p-hidroksi benzoat. Pada katalis  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SO<sub>4</sub> yang berperan dalam reaksi yaitu sisi asam Lewisnya. Keberadaan sisi asam Lewis pada permukaan katalis gamma alumina tersulfat diasumsikan terjadi karena penarikan elektron dari ion logam oleh gugus sulfat, sehingga kekuatan ion Al untuk menerima elektron lebih besar. Mekanisme yang terjadi dapat dilihat pada Gambar 4.11.





**Gambar 4.11.** Mekanisme reaksi esterifikasi asam p-hidroksi benzoat dengan etilen glikol menggunakan katalis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$

Untuk mengetahui sisi asam Lewis dan Bronsted yang terdapat pada katalis, dilakukan uji keasaman katalis dengan metode adsorpsi ammonia. Spektrum FT-IR dari katalis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$  sebelum dan setelah diadsorpsi amonia dapat dilihat pada lampiran 14. Spektrum FT-IR dari katalis yang telah diadsorpsi amonia menunjukkan adanya koordinasi yang kuat antara amonia dengan ion aluminium membentuk  $\text{NH}_3^+$  pada bilangan gelombang  $3142\text{ cm}^{-1}$  (menunjukkan sisi asam Lewis). Sementara serapan pada bilangan gelombang  $1392\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan adanya spesi  $\text{NH}_4^+$  dari amonia yang teradsorpsi pada sisi asam Bronsted.

## BAB V

### KESIMPULAN DAN SARAN

#### 5.1. Kesimpulan

Dari hasil penelitian ini dapat disimpulkan bahwa:

1. Reaksi esterifikasi asam p-hidroksi benzoat dengan etilen glikol dapat dikatalisis dengan menggunakan katalis asam, baik homogen maupun heterogen.
2. Reaksi katalisis dengan menggunakan katalis heterogen membutuhkan kondisi suhu yang lebih tinggi bila dibandingkan dengan menggunakan katalis homogen.
3. Katalis heterogen  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$  memiliki keasaman yang besar sehingga dapat membantu mempercepat reaksi esterifikasi asam p-hidroksi benzoat dengan etilen glikol.
4. Persen konversi meningkat seiring dengan bertambahnya waktu reaksi.
5. Untuk katalis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$  diperoleh persen konversi maksimum pada waktu 6 jam dengan pelarut DMSO sebesar 87,75 %.

## 5.2. Saran

1. Mencari metode pemurnian yang baik untuk senyawa ester hasil sintesis dan cara yang tepat untuk memisahkan antara senyawa mono-ester dan di-ester sehingga dapat diketahui aktivitas antioksidan dari masing-masing senyawa ester tersebut.
2. Dilakukan uji identifikasi yang lebih spesifik untuk mengetahui komposisi ester hasil sintesis seperti dengan LC-MS atau NMR.
3. Melakukan variasi kadar sulfat pada pembuatan katalis heterogen yang kemudian digunakan pada reaksi esterifikasi tersebut sehingga dapat diketahui aktivitas katalis berdasarkan variasi kadar sulfat.
4. Perlu dilakukan uji aktivitas antioksidan senyawa ester yang terbentuk untuk mengetahui harga  $IC_{50}$  nya.

## DAFTAR PUSTAKA

1. Fessenden, R.J & J.S. Fessenden. 1992. *Kimia Organik Jilid 2*. Terj. Dari *Organic chemistry*, oleh Pudjaatmaka, A.H. Erlangga, Jakarta: xv + 525 hlm
2. Hart,H.; Craine, L, E. ;Hart,D,J. 2003. *Kimia Organik : suatu kuliah singkat*. Erlangga, Jakarta
3. Alkohol  
<http://id.wikipedia.org/Alkohol> - Wikipedia bahasa Indonesia, ensiklopedia bebas.htm (11 Januari 2009, pkl 13.40)
4. Asam Karboksilat  
[http://id.wikipedia.org/asam karboksilat](http://id.wikipedia.org/asam_karboksilat) - Wikipedia bahasa Indonesia, ensiklopedia bebas.htm (11 Januari 2009, pkl 13.34)
5. 4-Hydroxybenzoic Acid  
[http://en.wikipedia.org/wiki/4-Hydroxybenzoic\\_acid](http://en.wikipedia.org/wiki/4-Hydroxybenzoic_acid)" (9 Januari 2009, pkl 12.18)
6. Esterifikasi Fischer  
[http://id.wikipedia.org/wiki/Esterifikasi\\_Fischer](http://id.wikipedia.org/wiki/Esterifikasi_Fischer) (9 Januari 2009, pkl 12.10)
7. Mekhemer, Gamal A.H., Hussein A. Khalaf, et al. *Sulfated Alumina Catalysts : Consequences of Sulfate Content and Source*. Springer-Verlag 2005.

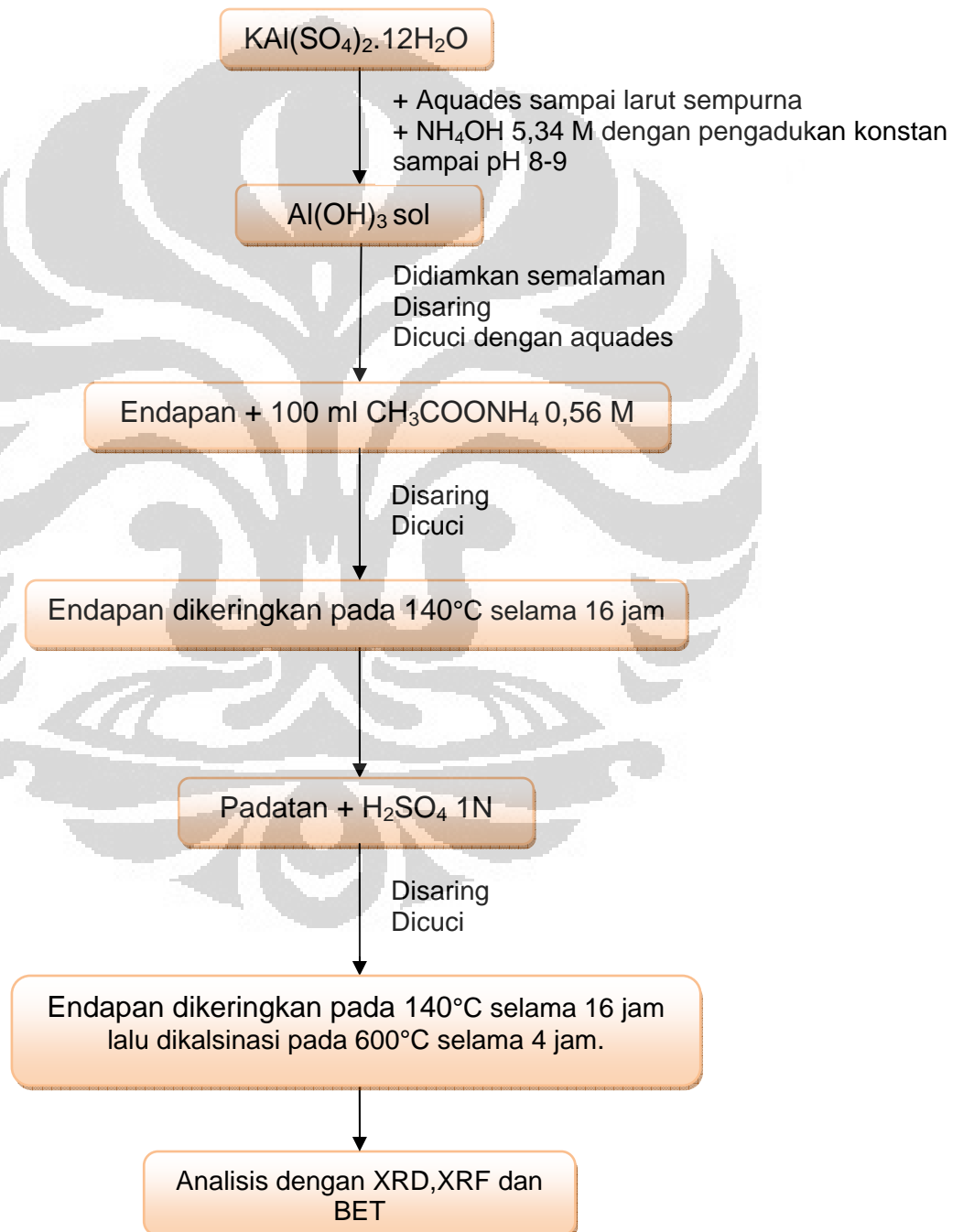
8. Tanabe, K., et al. *Solid Acid and Base Catalyst*, Catalyst Science and Technology, Vol. 2. New York.
9. Al-Abadleh, A. Hind, V. H. Grassian. 2003. *FT-IR Study of Water Adsorption on Aluminium Oxide Surfaces*. Langmuir, 19, 341-347.
10. Hura, Calvin. 2007. *Sintesis Biodiesel (Metil Ester) Melalui Reaksi Transesterifikasi Trigliserida Minyak Jarak Menggunakan Katalis Heterogen Gamma  $Al_2O_3$  dengan Impregnasi KOH dan  $K_2CO_3$* . Depok: Universitas Indonesia.
11. Jannah, Raodatul. 2008. *Reaksi Transesterifikasi Trigliserida Minyak Jarak Pagar Dengan Metanol Menggunakan Katalis Padatan Basa  $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$* . Depok: Universitas Indonesia.
12. Cotton, F. Albert., Wilkinson, Geoffrey. 1989. *Kimia Anorganik Dasar*. Jakarta: Penerbit Universitas Indonesia (UI-Press)
13. Kiss, Anton A, Alexandre C. Dimian, Gadi Rothenberg. *Biodiesel by Catalytic Reactive Distillation Powered by Metal Oxides*. Energy and Fuels 2008, 22, 598-604.
14. Peri, J.B. 1964. *Infrared Study of Adsorption of Ammonia on Dry  $\gamma$ -Alumina*. Research Development Department, American Oil Company, Whiting Indiana.
15. *Kromatografi Lapis Tipis*. <http://chem-is-try.org/belajaronline/kromatografilapistipis> (11 Januari 2009, pkl 13.56)

16. *Spektrofotometri Infra Merah*. <http://chem-is-try.org/artikel/spektrofotometriinframerah> (11 Januari 2009, pkl 13.50)
17. Ali, Ridwan. 2008. *Sintesis Ester Arabinovanilat dengan Metode Fischer Menggunakan Pelarut Aseton*. Karya Utama Sarjana Kimia. Departemen Kimia FMIPA UI.
18. Fieser & Fieser. 1967. *Reagents for Organic Synthesis*, vol 1. Elvisier Publishing Company.
19. Padmawinata, Kosasih. 1991. *Pengantar Kromatografi*. Terj. dari *Introduction to Chromatography*, oleh Griffer, Roy, J.; Bobbitt, James, M.; Schwarting, Arthur, E. Penerbit ITB, Bandung.
20. Wibowo, Widayanti. 2004. *Hand Out Kuliah Kapita Selekta Kimia Fisik IV: Katalis Heterogen dan Reaksi Katalisis*. Depok : Departemen Kimia FMIPA UI.
21. Ulyani, Veronika. 2008. *Sintesis Ester Laktovanilat dari Asam Vanilat dan Laktosa Serta Uji Aktivitas Antioksidan*. Karya Utama Sarjana Kimia. Departemen Kimia FMIPA UI.
22. Solomons, T.W Graham. 1998. *Organic Chemistry Fourth Edition*. John Willey and Sons Inc. United State of America.
23. Nurhayati. 2008. *Reaksi Katalisi Oksidasi Vanili Menjadi Benzaldehida Menggunakan Katalis  $TiO_2-Al_2O_3$  (1:1)-U dan  $TiO_2-Al_2O_3$  (1:1)-PEG*. Karya Utama Sarjana Kimia. Departemen Kimia FMIPA UI



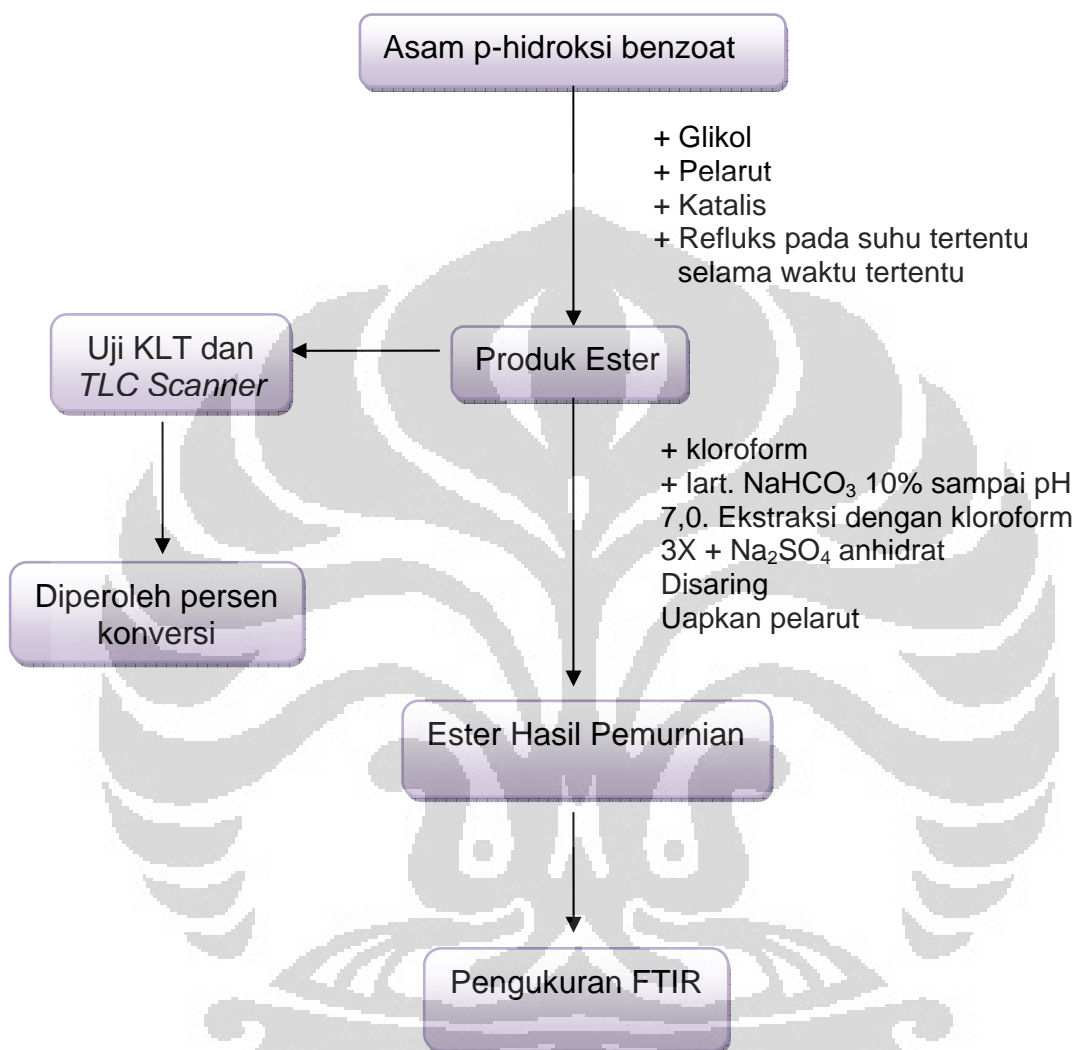
## Lampiran 1

## Bagan Kerja

Pembuatan Katalis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$ 

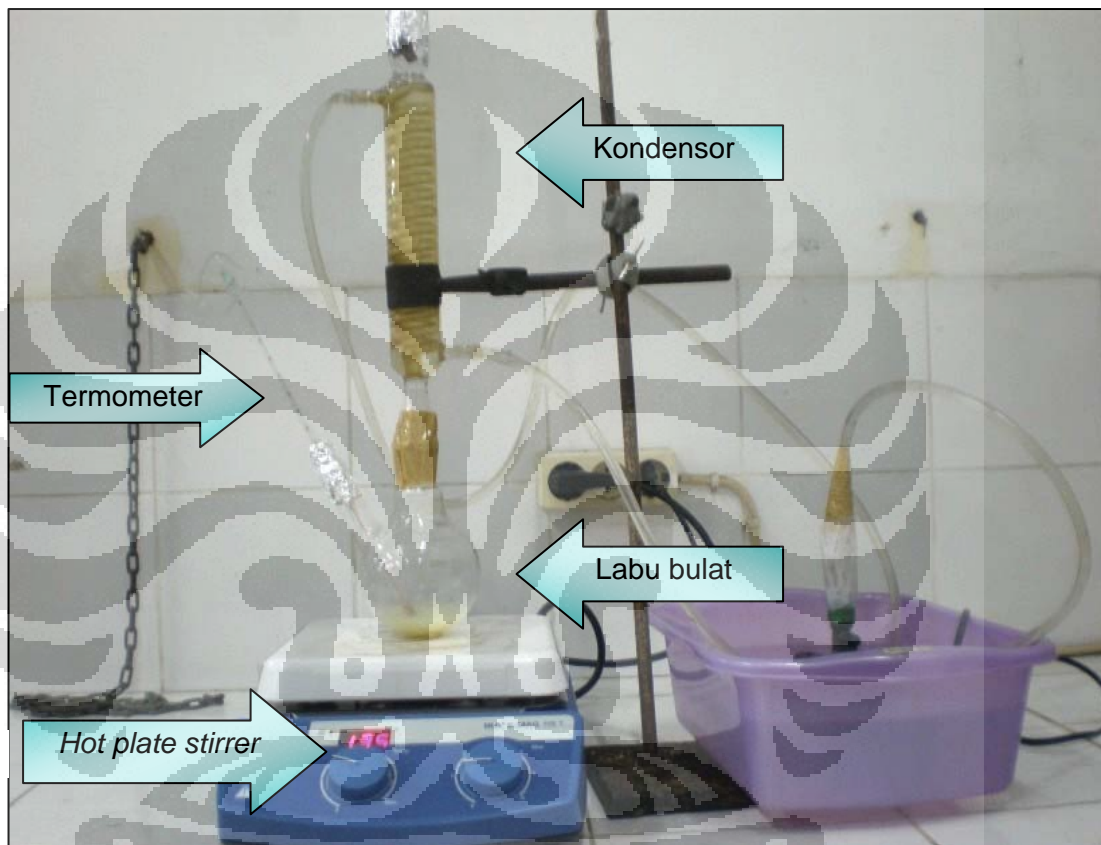


## Reaksi Esterifikasi Asam p-Hidroksi Benzoat dengan Glikol



## Lampiran 2

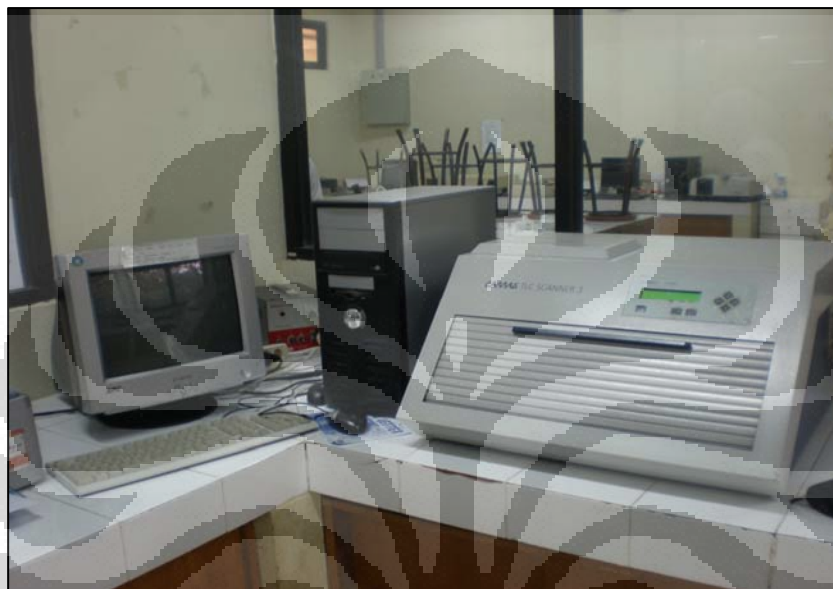
## Gambar Peralatan Reaksi



### Lampiran 3

### Instrumen untuk Pengukuran

**Gambar Instrumen TLC Scanner**

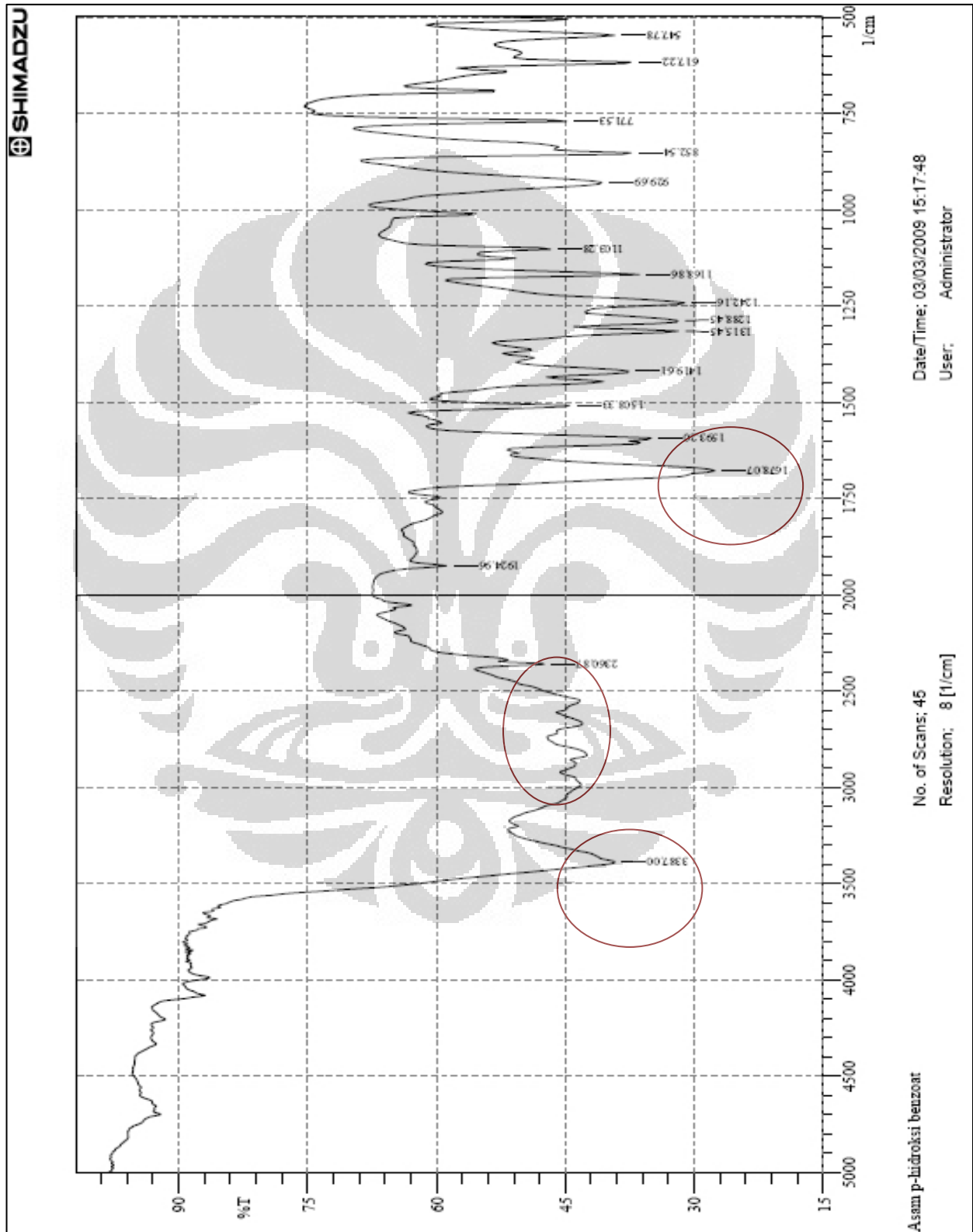


**Gambar Instrumen FT-IR**



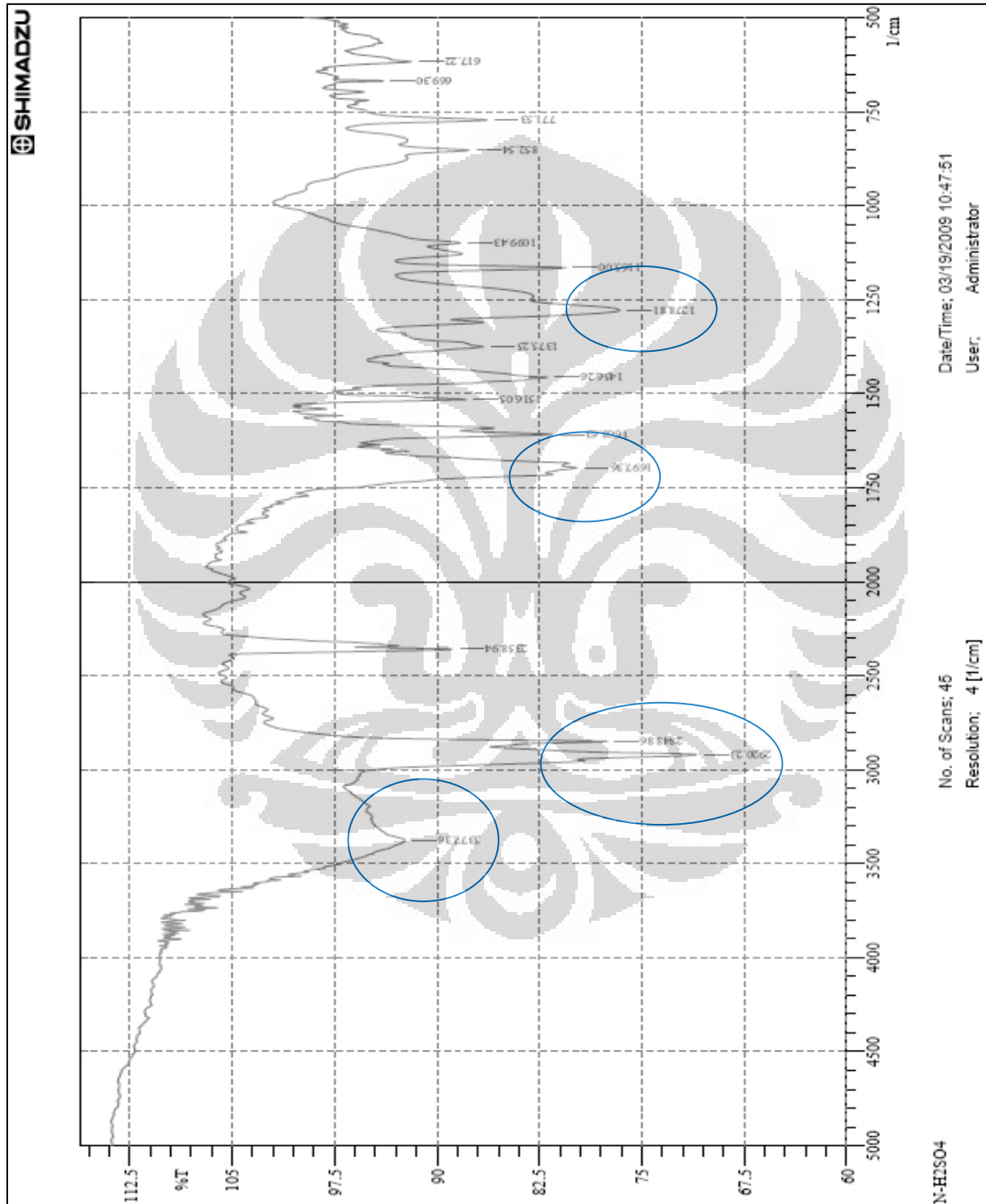
## Lampiran 4

## Spektrum FT-IR Asam p-Hidroksi Benzoat



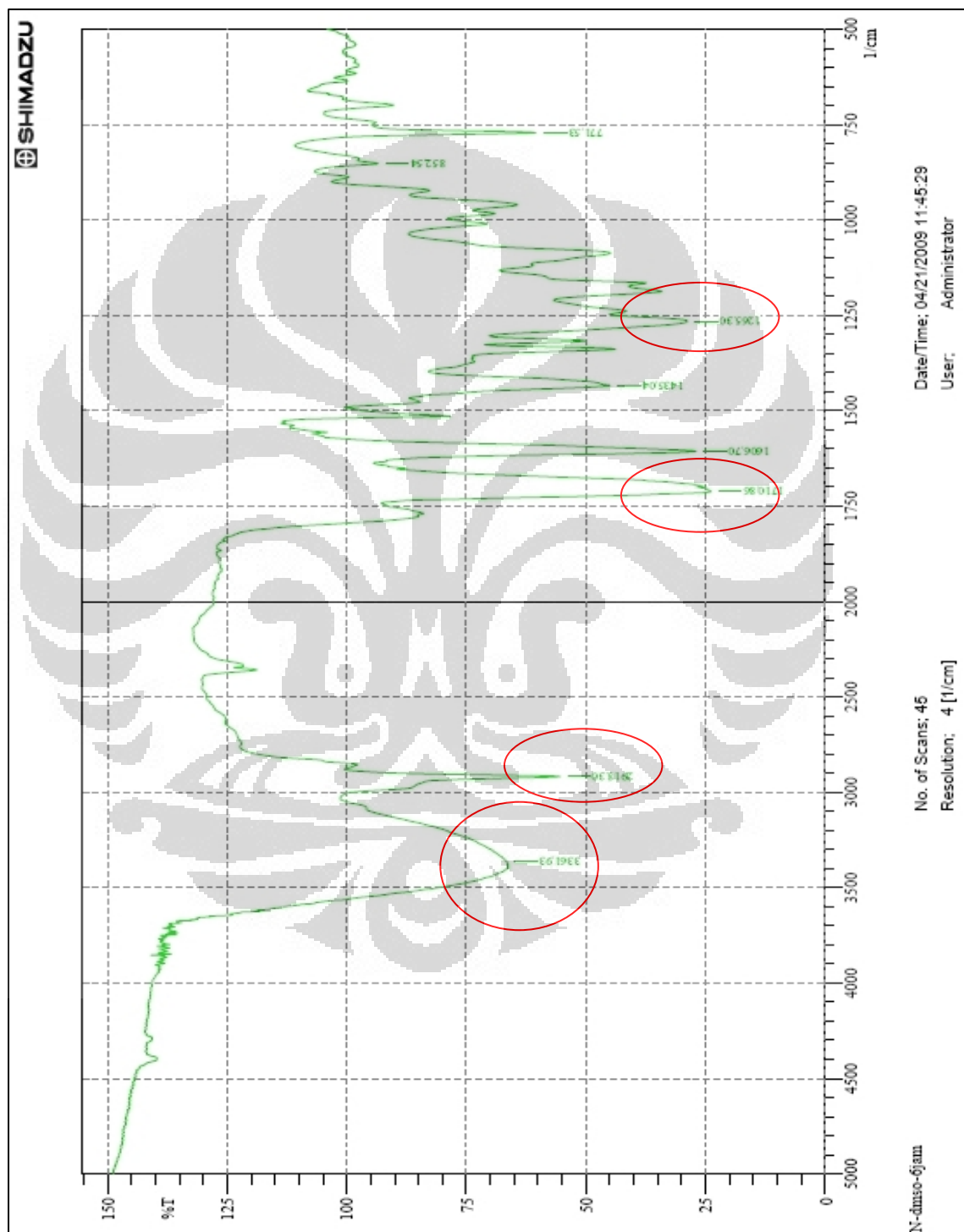
## Lampiran 5

## Spektrum FT-IR Ester dengan Katalis Homogen (Pelarut aseton)



## Lampiran 6

## Spektrum FT-IR Ester dengan Katalis Heterogen (Pelarut DMSO)

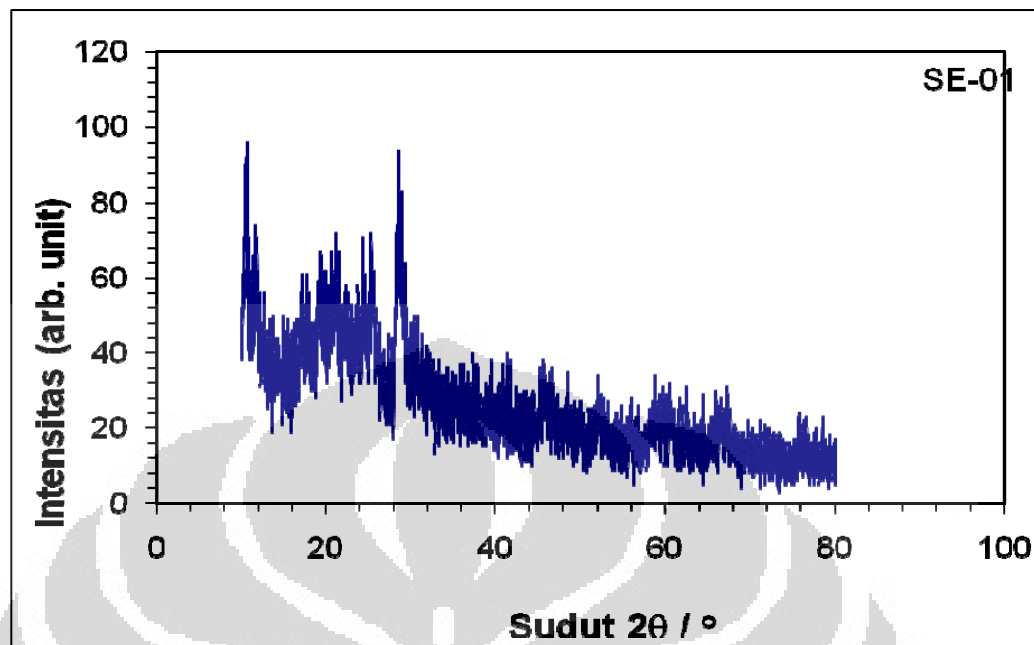


## Lampiran 7

Data Difraksi Sinar X Katalis  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SO<sub>4</sub>

\*SampleID ent,SE-01,/
   
 \*Title1,B ID. KARAKT. DAN ANALISIS NUKLIR - PTBIN,/
   
 \*Title2,- -----,/
   
 \*DiffTyp e,PW1710,/
   
 \*DiffrNum ber,1,/
   
 \*Anode,Cu ,/
   
 \*LabdaAlp ha1, 1.54060,/
   
 \*LabdaAlp ha2, 1.54439,/
   
 \*RatioAlp ha21, 0.50000,/
   
 \*Divergen ceSlit,Automatic, 12,/
   
 \*Receivin gSlit,0.2,/
   
 \*Monochro matorUsed,YES ,/
   
 \*Generato rVoltage, 40,/
   
 \*TubeCurr ent, 20,/
   
 \*FileDate Time,18-Jul-2007 12:24,/
   
 \*DataAngl eRange, 20.0100, 69.9900,/
   
 \*ScanStep Size, 0.020,/
   
 \*ScanType ,CONTINUOUS,/
   
 \*ScanStep Time, 1.00,/

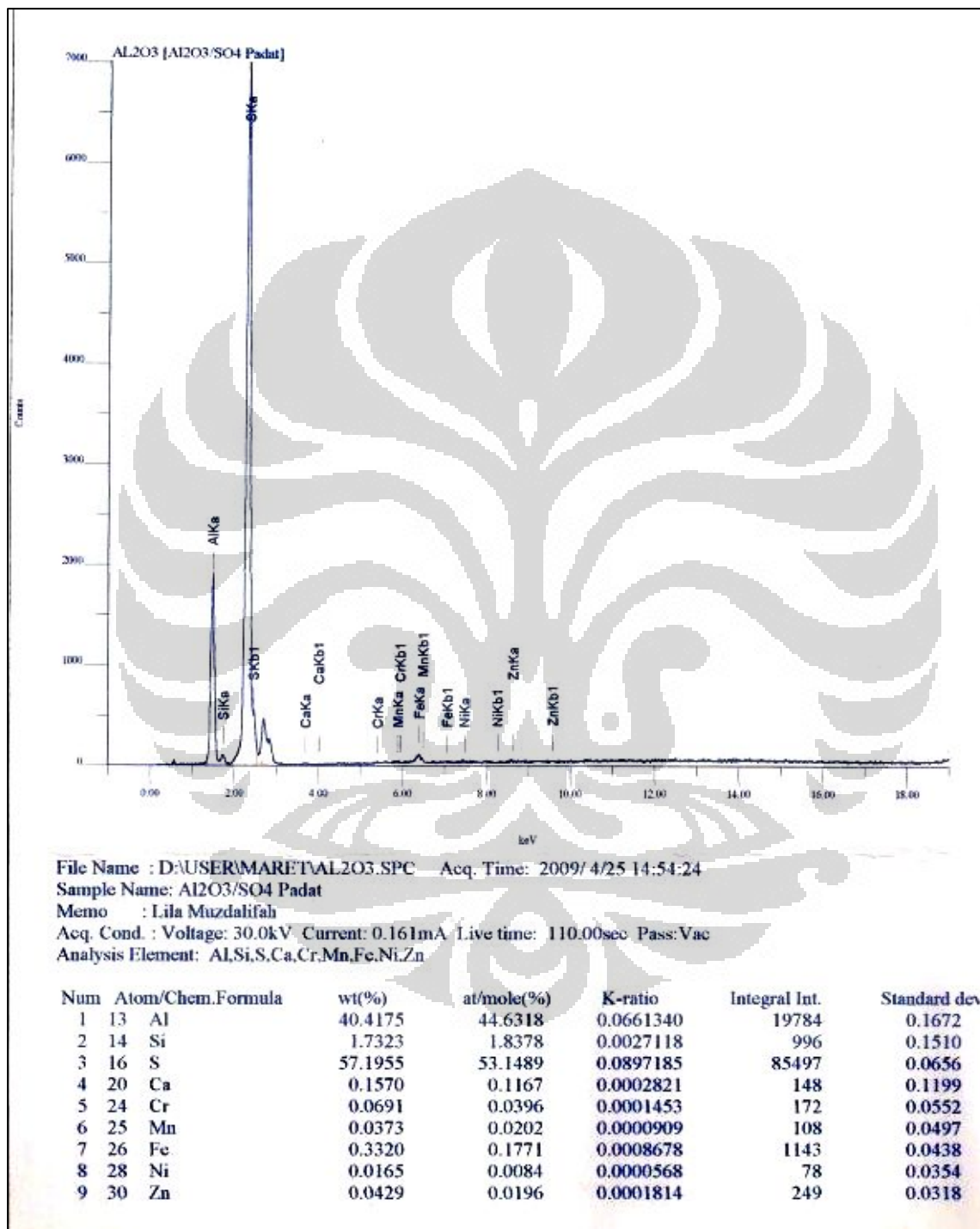
No.	Pos. [°2Th.]	FWHM [°2Th.]	Area [cts*°2Th.]	Backgr.[cts]	d-spacing [Å]	Height [cts]	Rel. Int. [%]
1	10.6439	0.384	9.1	31	8.30493	17.78	55.58
2	17.4079	1.152	13.44	21	5.09022	8.75	27.36
3	19.4444	0.768	16.53	20	4.56145	16.14	50.46
4	20.9918	0.96	23.04	20	4.22857	18	56.27
5	25.44	0.48	11.41	19	3.49839	17.83	55.74
6	28.5264	0.96	40.94	17	3.12651	31.99	100
7	45.4295	0.96	9.08	10	1.99485	7.1	22.18
8	52.164	1.152	9.34	10	1.75204	6.08	19.01
9	75.8383	0.96	8.43	4	1.25344	6.59	20.6

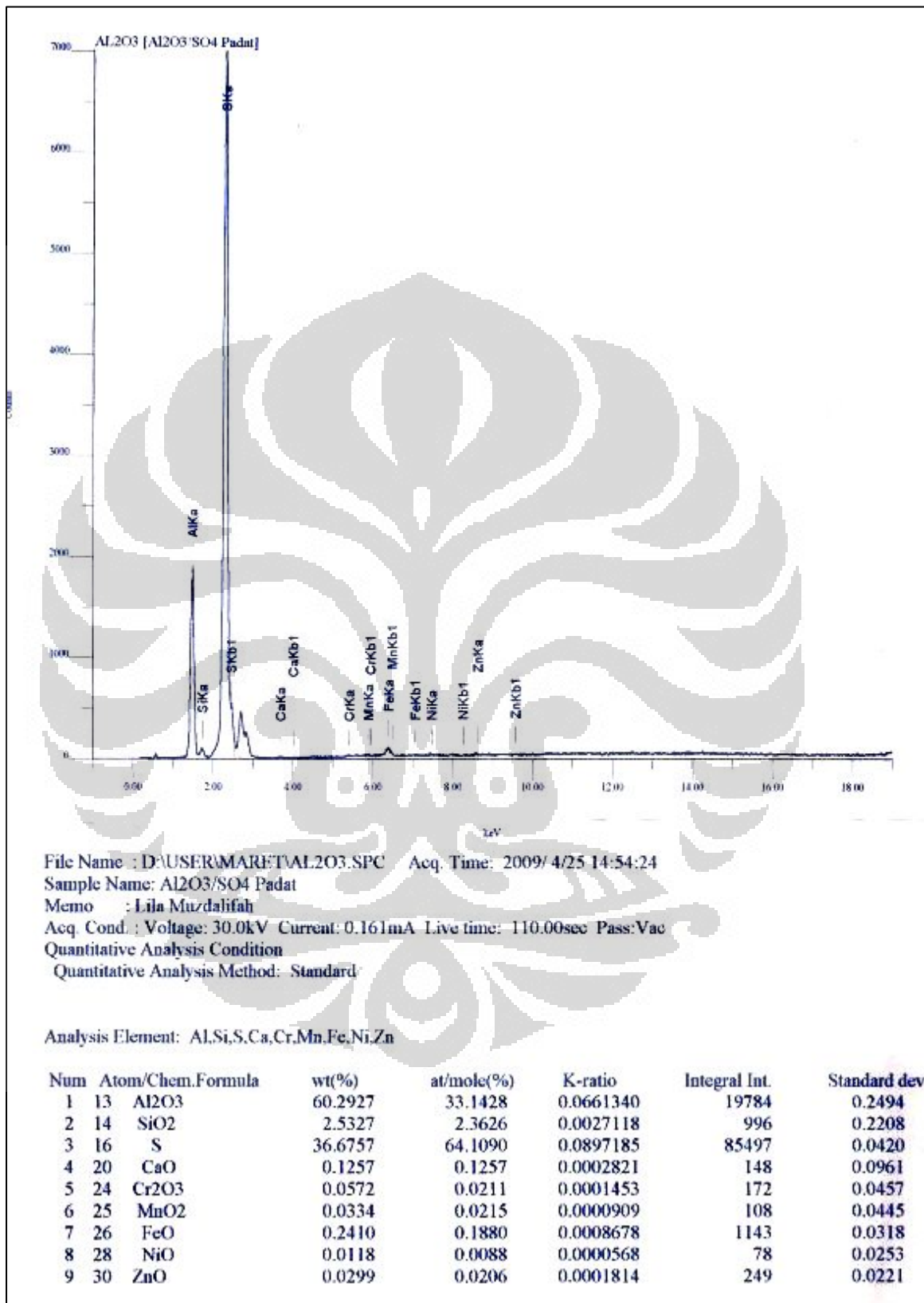
Data XRD Standar  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

PCPDFWIN - [PDF # 100425, Wavelength = 1.54056 (Å)]														
PDFNumber Search Print View Data Conversion Window Clear Help														
10-0425 Quality:						γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>								
CAS Number: 1344-28-1						Aluminum Oxide								
Molecular Weight: 101.96						Ref: Rooksby, X-Ray Identification and Crystal Structures of Clay, 264 (1951)								
Volume[CD]: 493.04														
Dx: 3.674 Dm:														
S.G.: Fd3m (227)														
Cell Parameters:														
a 7.90		b		c										
α		β		γ										
SS/FOM: F12=4(0.093, 30)														
I/Cor:														
Rad: CuKα														
Lambda: 1.5418														
Filter: Ni														
d-sp:														
2θ	Int-v	h	k	l	2θ	Int-v	h	k	l	2θ	Int-v	h	k	l
19.450	12	1	1	1	39.491	31	2	2	2	67.032	100	4	4	0
31.936	10	2	2	0	45.862	71	4	0	0	85.015	24	4	4	4
37.603	47	3	1	1	60.897	28	5	1	1	97.186	14	7	3	1




## Lampiran 8

Data XRF Katalis  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SO<sub>4</sub>



## Lampiran 9

Data Pengukuran Katalis  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SO<sub>4</sub> dengan Metode BET

Quantachrome NovaWin2 - Data Acquisition and for NOVA instruments ©1994-2003, Quantachrome Instrument version 2.1		 INSTRUMENTS <i>Optimizing particle performance</i>	
*** This report was generated by an unaudited system ***			
<b>Analysis</b>	<b>Report</b>		
Operator: Dian-Lemigas	Date: 2009/05/19	Operator: Dian-Lemigas	Date: 1/8/2003
Sample ID: M 5( 843)	Filename: C:\QCdata\Physisorb\mm=8-cb.qps		
Sample Desc: powder	Comment: Long standard sample cell with filler rod		
Sample weight: 0.2 g	Sample Volume: 0.1 cc		
Outgas Time: 3.0 hrs	Outgas Temp: 300.0 C	Analysis gas: Nitrogen	
Analysis Time: 201.2 min	End of run: 2009/05/20 20:32:30	Instrument: Nova Station A	
Bath Temp: 273.0 K	Press. Tolerance: 0.100/0.100 (ads/des)	Equil time: 60/60 sec (ads/des)	
<b>Area-Volume Summary</b>			
<b>Data Reduction Parameters</b>			
<b>Adsorbate</b>	Thermal Transpiration: on	Eff. mol. diameter (D): 3.5400 $\mu$	Eff. cell stem diam. (d): 7.0000
Nitrogen	Temperature	77.350 K	
Molecular Wt.: 28.013 g/mol	Cross Section: 16.200 $\text{Å}^2/\text{mol}$	Liquid Density: 0.808 g/cc	
<b>Area-Volume Summary summary</b>			
<b>Surface Area Data</b>			
MultiPoint.BET.....		4.340e+00	m <sup>2</sup> /g
<b>Pore Volume Data</b>			
Total pore volume for pores with Diameter less than 2426.17 $\text{Å}$ at P/P <sub>0</sub> = 0.992165.....		1.426e-02	cc/g
HK method cumulative pore volume.....		1.450e-03	cc/g
<b>Pore Size Data</b>			
Average pore Diameter.....		1.314e+02	$\text{Å}$
DA method pore Diameter (Mode).....		1.920e+01	$\text{Å}$
HK method pore Diameter (Mode).....		1.577e+01	$\text{Å}$

## Lampiran 10

Data Kromatogram *TLC Scanner* Produk Esterifikasi dengan Katalis  $\gamma$ -  
 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$  dan Pelarut DMSO

**winCATS Planar Chromatography Manager** N-Hansen

---

**Detection - CAMAG TLC Scanner 3**

**Information**

Application position	10.0 mm
Solvent front position	70.0 mm

**Instrument**

Executed by	CAMAG TLC Scanner 3 "Scanner3_110306" S/N 110306 (1.14.26)
Number of tracks	universitas indonesia Thursday, March 26, 2009 10:48:37 AM
Position of first track X	4
Distance between tracks	10.0 mm
Scan start pos. Y	10.0 mm
Scan end pos. Y	5.0 mm
Slit dimensions	70.0 mm
Optimize optical system	6.00 x 0.30 mm, Micro
Scanning speed	Light
Data resolution:	40 mm/s
	100 $\mu\text{m}/\text{step}$

**Measurement Table**

Wavelength	254
Lamp	D2 & W
Measurement Type	Remission
Measurement Mode	Absorption
Optical filter	Second order
Detector mode	Automatic
PM high voltage	311 V

**Detector properties**

Y-position for 0 adjust	5.0 mm
Track # for 0 adjust	0
Analog Offset	10%
Sensitivity	Automatic (32)

---

**Integration**

**Properties**

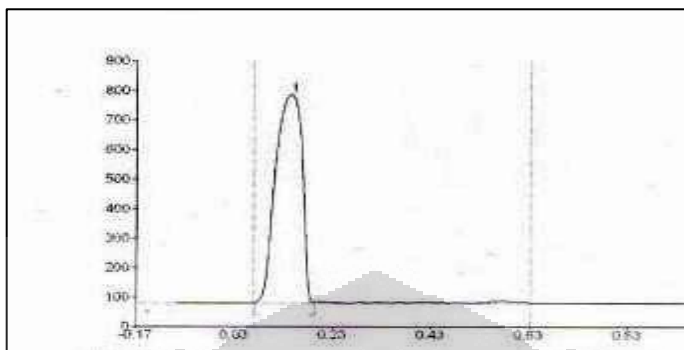
Data filtering	Savitsky-Golay 7
Baseline correction	Lowest Slope
Peak threshold min. slope	5
Peak threshold min. height	10 AU
Peak threshold min. area	50
Peak threshold max. height	990 AU
Track start position	11.8 mm
Track end position	68.3 mm
Display scaling	Automatic

User : universitas indonesia  
 Thursday, March 26, 2009 10:49:07 AM

Approved : .....  
 Report ID : 07D9031A050A3025

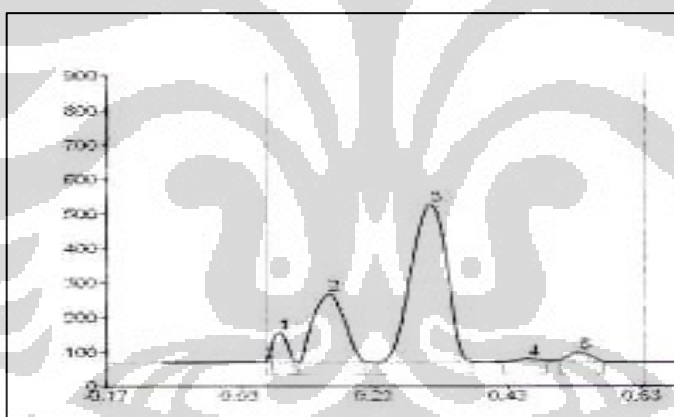
SN 1305W003, V1.4.1  
 Page 1 of 4

### Standar Asam p-Hidroksi Benzoat



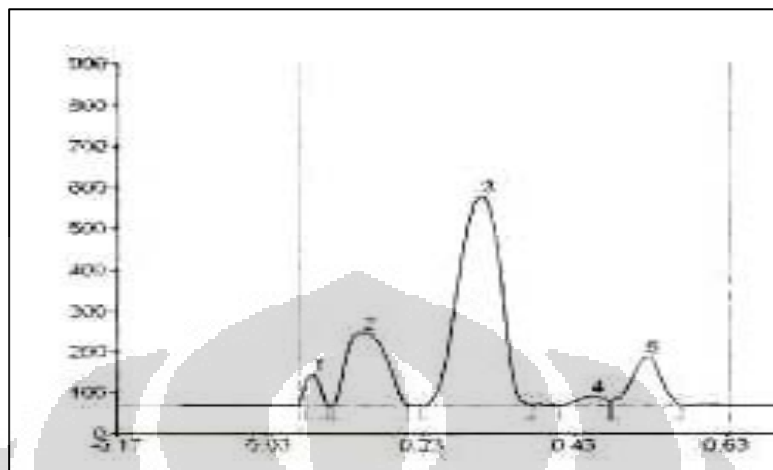
Peak	Rf	Area	Name
1	0,15	26442,0	Asam p-hidroksi benzoat

### Waktu Reaksi 0,5 Jam



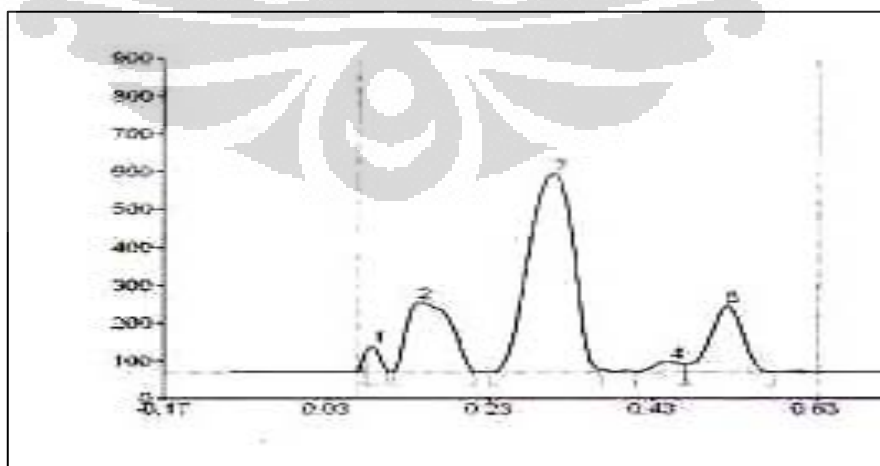
Peak	Rf	Area	Name
1	0,09	1232,6	Etilen glikol
2	0,17	6475,6	Asam p-hidroksi benzoat
3	0,32	17120,1	monoester
4	0,47	292,2	?
5	0,54	791,4	diester

### Waktu Reaksi 1 jam



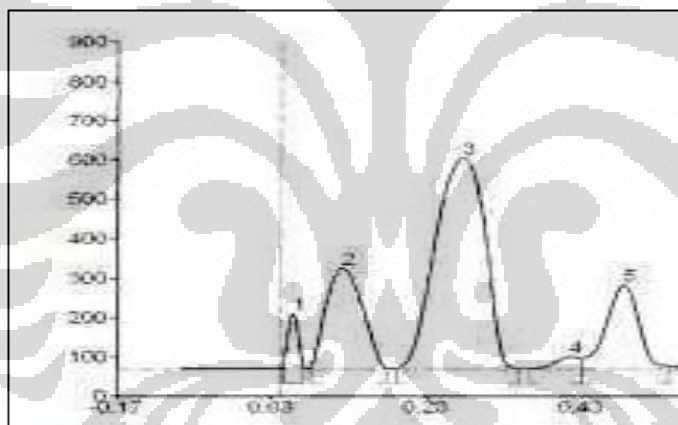
Peak	Rf	Area	Name
1	0,09	894,4	Eten glikol
2	0,16	6425,8	Asam p-hidroksi benzoat
3	0,31	19531,9	Monoester
4	0,46	531,9	?
5	0,53	3155,9	Diester

### Waktu Reaksi 1,5 Jam



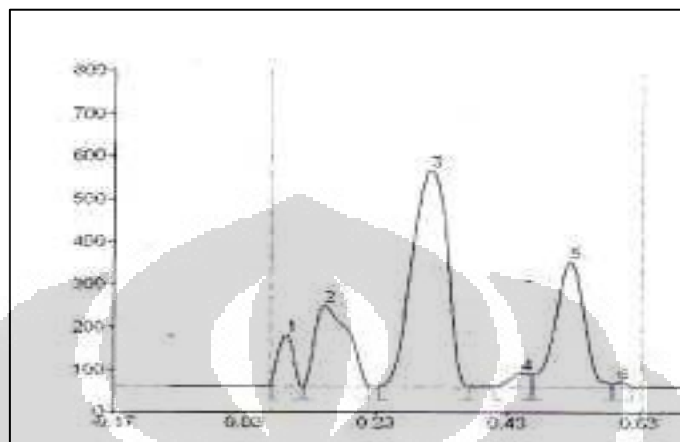
Peak	Rf	Area	Name
1	0,09	788,8	Etilen glikol
2	0,15	6957,6	Asam p-hidroksi benzoat
3	0,31	20074,2	Monoester
4	0,46	678,5	?
5	0,53	4963,1	Diester

### Waktu Reaksi 2 Jam



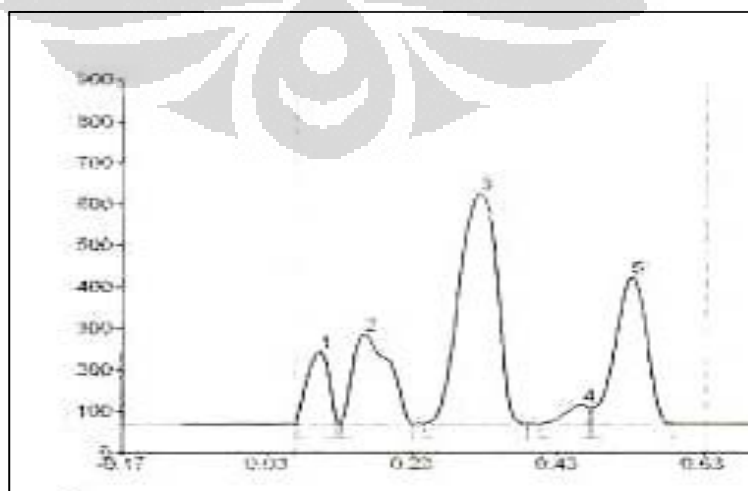
Peak	Rf	Area	Name
1	0,06	1320,0	Etilen glikol
2	0,13	8420,1	Asam p-hidroksi benzoat
3	0,28	24025,4	Monoester
4	0,42	696,9	?
5	0,49	6331,9	Diester

### Waktu Reaksi 3 jam



Peak	Rf	Area	Name
1	0,10	1320,0	Etilen glikol
2	0,16	8420,1	Asam p-hidroksi benzoat
3	0,32	24025,4	Monoester
4	0,46	696,9	?
5	0,53	6331,9	Diester

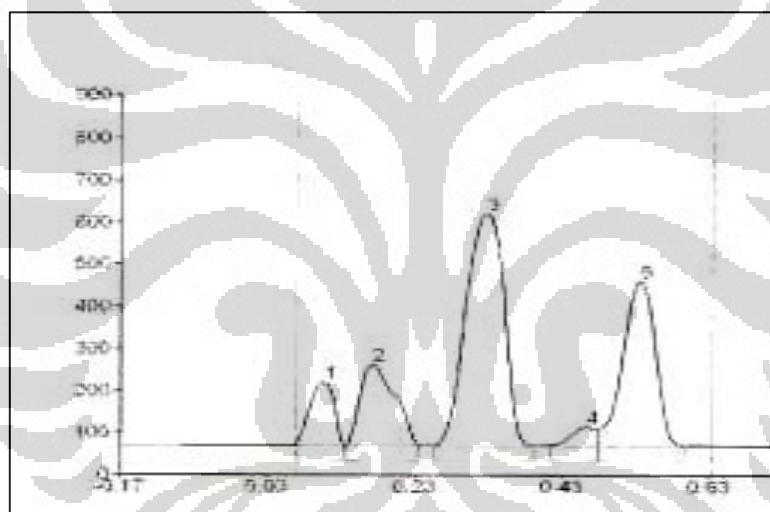
### Waktu Reaksi 4 Jam





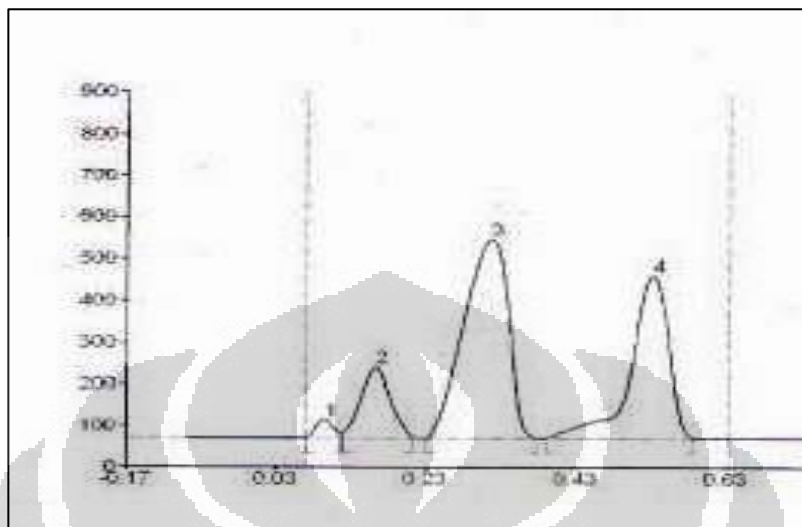
Peak	Rf	Area	Name
1	0,11	3664,4	Etilen glikol
2	0,17	7471,4	Asam p-hidroksi benzoat
3	0,33	20103,8	Monoester
4	0,47	1023,0	?
5	0,54	10681,1	Diester

### Waktu Reaksi 5 Jam



Peak	Rf	Area	Name
1	0,11	3515,5	Etilen glikol
2	0,18	6350,8	Asam p-hidroksi benzoat
3	0,33	19821,5	Monoester
4	0,47	1041,3	?
5	0,54	11986,4	Diester

### Waktu Reaksi 6 Jam

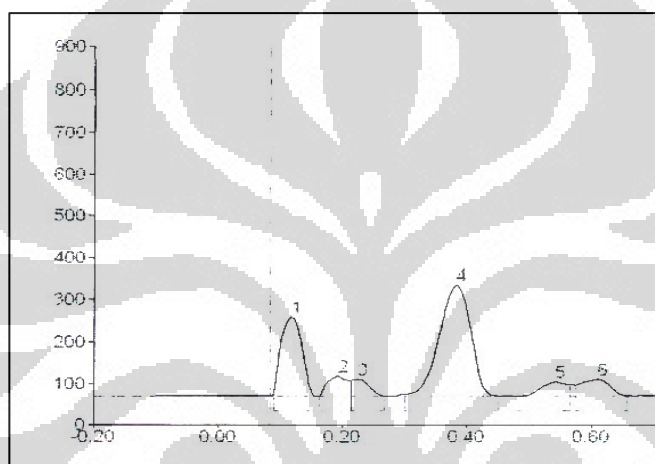


Peak	Rf	Area	Name
1	0,10	751,4	Etilen glikol
2	0,17	4729,4	Asam p-hidroksi benzoat
3	0,32	19932,7	Monoester
4	0,54	13926,0	Diester

## Lampiran 11

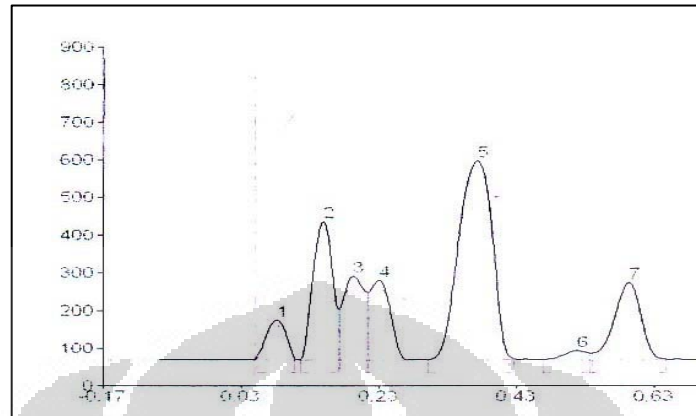
Data Kromatogram *TLC Scanner* Produk Esterifikasi Tanpa Katalis dan  
Pelarut DMSO

Waktu Reaksi 0,5 Jam



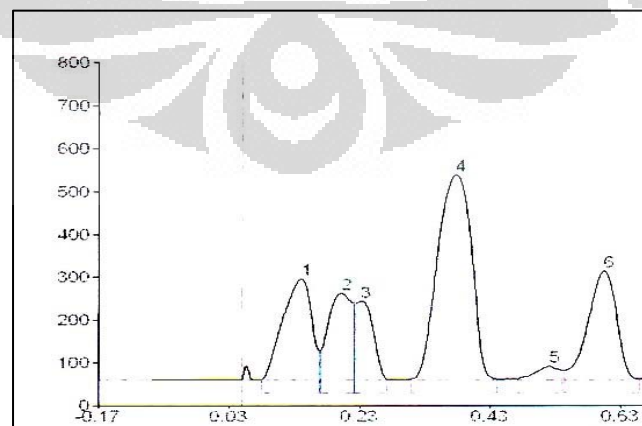
Peak	Rf	Area	Name
1	0,12	2122,8	Etilen glikol
2	0,19	1653,5	Asam p-hidroksi benzoat
3	0,23	468,9	?
4	0,38	2769,4	Monoester
5	0,54	380,7	?
6	0,61	509,3	Diester

### Waktu Reaksi 2 Jam



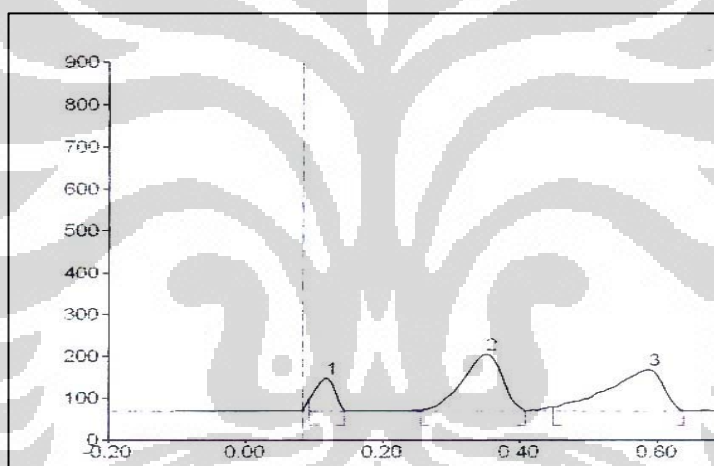
Peak	Rf	Area	Name
1	0,09	2145,1	Etilen glikol
2	0,15	7386,1	Asam p-hidroksi benzoat
3	0,20	4816,4	?
4	0,23	4315,9	?
5	0,38	17816,7	Monoester
6	0,52	579,0	?
7	0,60	5611,1	Diester

### Waktu Reaksi 4 Jam



Peak	Rf	Area	Name
1	0,14	7302,2	Asam p-hidroksi benzoat
2	0,21	5271,8	?
3	0,24	3408,317258,0	?
4	0,38	17258,0	Monoester
5	0,53	796,5	?
6	0,61	7680,8	Diester

### Waktu Reaksi 6 Jam

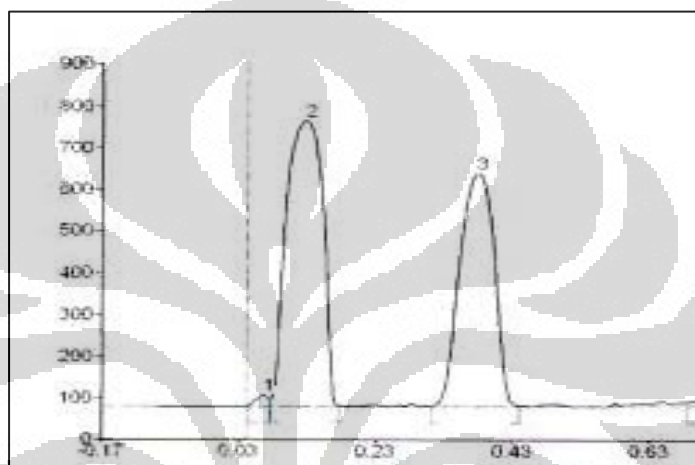


Peak	Rf	Area	Name
1	0,12	1328,5	Asam p-hidroksi benzoat
2	0,35	4624,3	Monoester
3	0,59	4723,0	Diester

## Lampiran 12

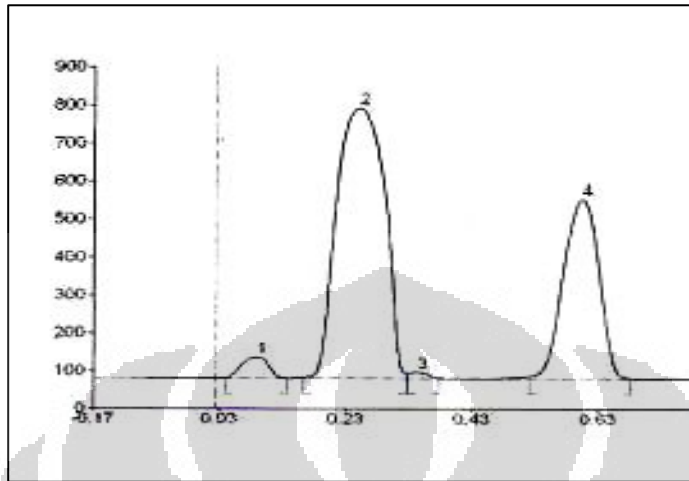
**Data Kromatogram TLC Scanner Produk Esterifikasi dengan Katalis  
Homogen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Pekat dan Pelarut Aseton Selama 24 Jam**

## Perbandingan Mol 1:2



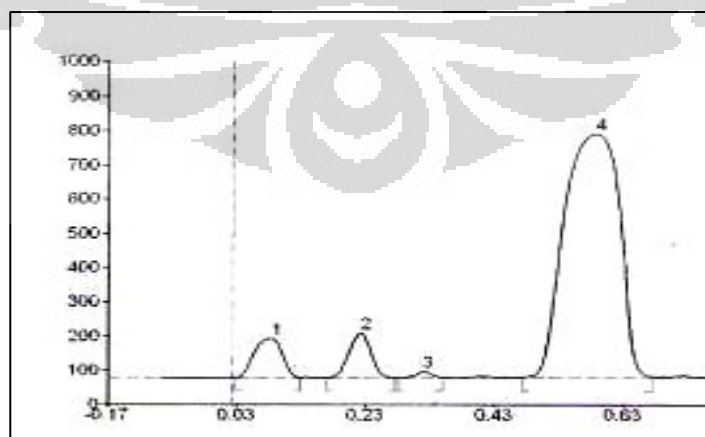
Peak	Rf	Area	Name
1	0,07	152,8	Etilen glikol
2	0,13	25283,1	Asam p-hidroksi benzoat
3	0,38	19559,0	Monoester

## Perbandingan Mol 1:3



Peak	Rf	Area	Name
1	0,09	1711,3	Etilen glikol
2	0,26	20657,9	Asam p-hidroksi benzoat
3	0,35	385,5	Monoester
4	0,61	18671,0	Diester

## Perbandingan Mol 1:4



Peak	Rf	Area	Name
1	0,09	5498,6	Etilen glikol
2	0,23	6131,1	Asam p-hidroksi benzoat
3	0,33	334,3	Monoester
4	0,59	11376,4	Diester

Data Persen konversi perbandingan mol dengan katalis H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pekat dan pelarut aseton.

Perbandingan Mol	% Konversi Monoester	% Konversi Diester	% Konversi Total
<b>1:2</b>	43,62		43,62
<b>1:3</b>	0,97	47,01	47,98
<b>1:4</b>	1,87	63,76	65,63



### Lampiran 13

#### Cara Perhitungan % Konversi Produk Ester

- % Konversi Ester Total

$$\% \text{ Konversi Ester Total} = \% \text{ Konversi Monoester} + \% \text{ Konversi Diester}$$

- % Konversi Monoester

$$\text{Luas Area Total} = \text{Luas Area Asam p-Hidroksi Benzoat} + \text{Luas Area Monoester} + \text{Luas Area Diester}$$

$$\text{Luas Area Produk} = \text{Luas Area Monoester}$$

$$\% \text{ Konversi} = \frac{\text{Luas Area Produk}}{\text{Luas Area Total}} \times 100 \%$$

- % Konversi Diester

$$\text{Luas Area Total} = \text{Luas Area Asam p-Hidroksi Benzoat} + \text{Luas Area Monoester} + \text{Luas Area Diester}$$

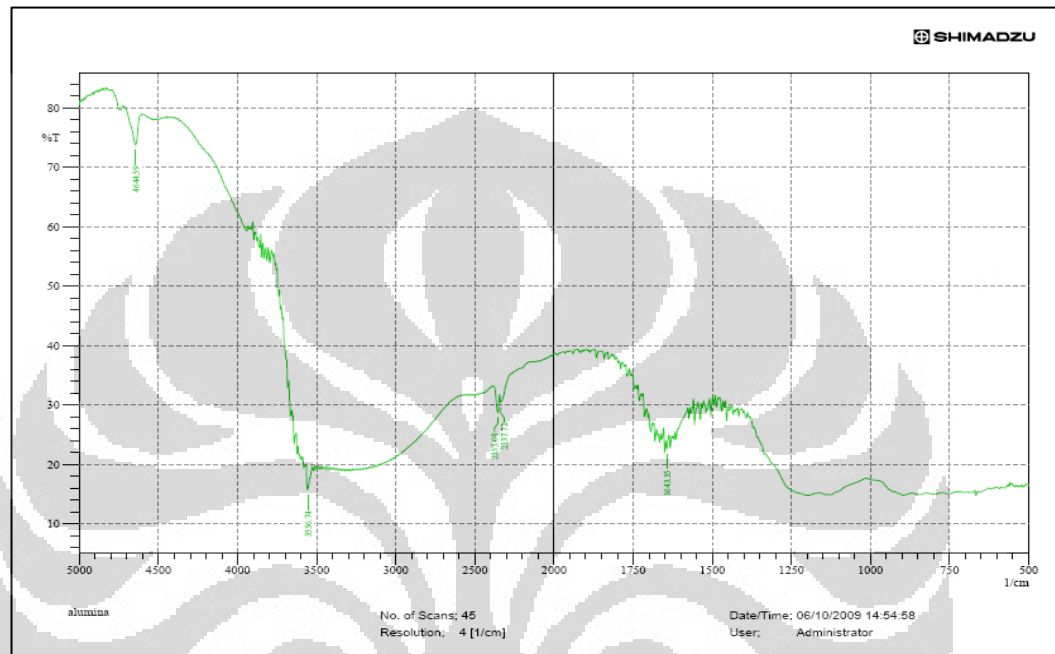
$$\text{Luas Area Produk} = \text{Luas Area Diester}$$

$$\% \text{ Konversi} = \frac{\text{Luas Area Produk}}{\text{Luas Area Total}} \times 100 \%$$

## Lampiran 14

Spektrum FT-IR Katalis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$ 

Sebelum Adsorpsi Amonia



Setelah Adsorpsi Amonia

