

UNIVERSITAS INDONESIA

**STUDI REAKSI ESTERFIKASI ASAM p-HIDROKSI BENZOAT
DENGAN GLISEROL MENGGUNAKAN KATALIS SILIKA
GEL / 1-BUTIL-3-METIL IMIDAZOLIUM KLORIDA**

SKRIPSI

KUSKARYAWANTINI

0706197004

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
PROGRAM STUDI S1 EKSTENSI KIMIA
DEPOK
JUNI 2010**



UNIVERSITAS INDONESIA

**STUDI REAKSI ESTERFIKASI ASAM p-HIDROKSI BENZOAT
DENGAN GLISEROL MENGGUNAKAN KATALIS SILIKA
GEL / 1-BUTIL-3-METIL IMIDAZOLIUM KLORIDA**

SKRIPSI

Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar sarjana sains

KUSKARYAWANTINI

0706197004

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
PROGRAM STUDI S1 EKSTENSI KIMIA
DEPOK
JUNI 2010**

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

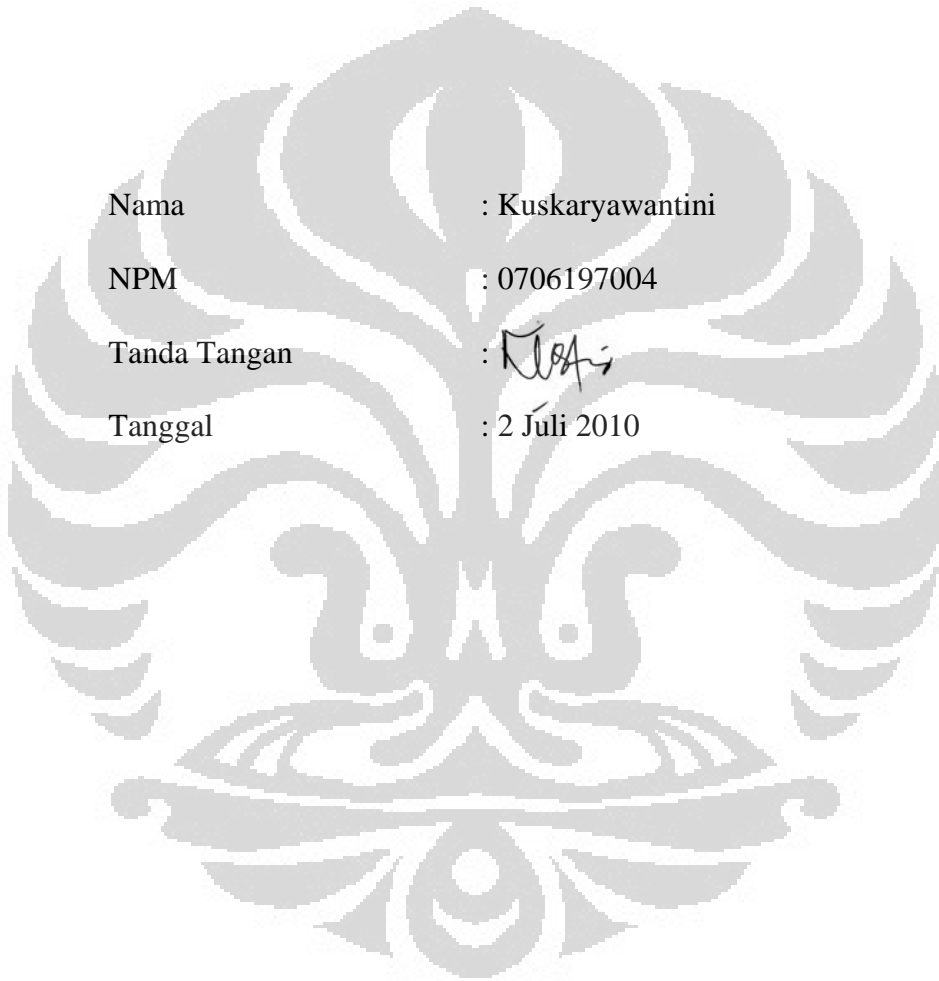
Skripsi ini adalah karya saya sendiri, dan semua sumber baik yang dikutip maupun yang dirujuk telah saya nyatakan dengan benar

Nama : Kuskaryawantini

NPM : 0706197004

Tanda Tangan : 

Tanggal : 2 Juli 2010



HALAMAN PENGESAHAN

Skripsi ini diajukan oleh :
Nama : Kuskaryawantini
NPM : 0706197004
Program Studi : S1 Ekstensi Kimia
Judul Skripsi : Studi Reaksi Esterfikasi Asam p-Hidroksi
Benzoat dengan Gliserol Menggunakan Katalis
Silika Gel / 1-Butil-3-Metil Imidazolium Klorida

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

DEWAN PENGUJI

Pembimbing : Ir. Widyastuti Samadi, M.Si

(.....)

Pembimbing : Dr. rer.nat Widayanti Wibowo

(.....)

Penguji : Dr. Yoki Yulizar

(.....)

Penguji : Drs. Sultan Badjri, M.Si

(.....)

Penguji : Dr. Yuni Krisyuningsih K

(.....)

Ditetapkan di : Depok

Tanggal : 15 Juli 2010

KATA PENGANTAR

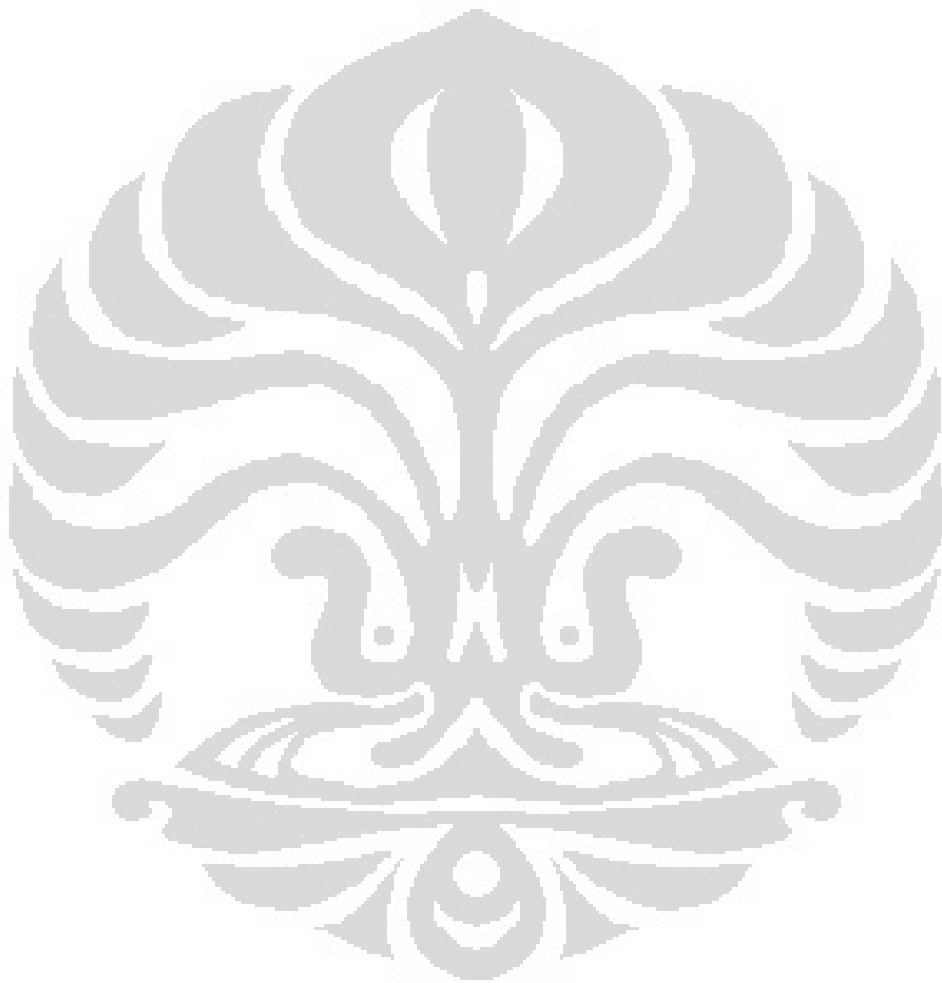
Alhamdulillah, puji dan syukur penulis panjatkan kehadirat Allah SWT yang senantiasa melimpahkan rahmat, berkah dan hidayah-Nya kepada penulis, sehingga skripsi ini dapat diselesaikan. Sholawat serta salam semoga senantiasa terlimpahkan kepada Nabi Muhammad SAW, suri tauladan yang baik bagi seluruh umat manusia, serta pemberi syafaat di hari akhir. Skripsi yang berjudul Studi Reaksi Esterifikasi Asam P-Hidroksi Benzoat dengan Gliserol Menggunakan Katalis Silika Gel / 1-Butil-3-Metil Imidazolium Klorida ini, disusun sebagai salah satu syarat untuk menyelesaikan pendidikan tingkat sarjana di Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Indonesia. Penulis menyadari bahwa dengan bantuan banyak pihak skripsi ini dapat terselesaikan dengan baik. Untuk itu Penulis menyampaikan terima kasih dan penghargaan yang setulus-tulusnya kepada :

1. Ibu Ir. Widyasatuti Samadi, M.Si selaku dosen pembimbing penelitian sekaligus sebagai pembimbing akademik yang dengan sabar dan setia membimbing saya dalam penulisan ini, Beliau juga tulus mendengarkan setiap keluh kesah, memberi saran, motifasi dan nasehat
2. Ibu Dr. rer.nat. Widayanti Selaku dosen pembimbing yang telah menyediakan waktu, tenaga dan pikiran untuk mengarahkan saya dalam penyusunan skripsi ini.
3. Seluruh dosen Departemen Kimia FMIPA UI yang telah mengajar dan membimbing saya selama ini.
4. Seluruh staf departemen kimia FMIPA UI atas kerjasamanya dan pertolongannya.
5. Mas Yogi (suamiku tercinta), Anggita Larasati, Dwi Arma Putra (anakku tersayang) untuk semangat yang selalu kalian berikan dikala saya merasa putus asa. Kalian yang menjadi motivator untuk menyelesaikan skripsi ini dengan baik.
6. Seluruh rekan ekstensi kimia 2007 yang selalu hangat dan ceria.

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

Penulis

2010



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

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

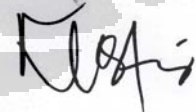
Nama : Kuskaryawantini
NPM : 0706197004
Progam Studi : S1 Ekstensi Kimia
Departemen : Kimia
Fakultas : Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Jenis Karya : Skripsi

demi pengembangan ilmu pengetahuan, menyetujui untuk memberikan kepada Universitas Indonesia Hak Bebas Royalti Noneksklusif (*Non-exclusive Royalty Free Right*) atas karya ilmiah saya yang berjudul Studi Reaksi Esterfikasi Asam P-Hidroksi Benzoat dengan Gliserol Menggunakan Katalis Silika Gel / 1-Butil-3-Metil Imidazolium Klorida.

beserta perangkat yang ada (jika diperlukan). Dengan Hak Bebas Royalti Non Eksklusif ini Universitas Indonesia berhak menyimpan, mengalih media/formatkan, mengelola dalam bentuk pangkalan data (data base), merawat dan memublikasikan tugas akhir saya selama tetap mencantumkan nama saya sebagai penulis/pencipta sebagai pemilik Hak Cipta.

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya

Dibuat di : Depok
Pada tanggal : 2 Juli 2010
Yang menyatakan



Kuskaryawantini

ABSTRAK

Nama : Kuskaryawantini
Program Studi : S1 Ekstensi Kimia
Judul : Studi Reaksi Esterifikasi Asam p-Hidroksi Benzoat dengan Gliserol Menggunakan Katalis Silika Gel / 1-Butil-3-Metil Imidazolium Klorida

Gliserol merupakan senyawa alkohol yang memiliki tiga buah gugus hidroksil (-OH) sehingga dapat direaksikan dengan suatu asam karboksilat membentuk ester. Salah satu senyawa yang termasuk ke dalam karboksilat adalah asam p-hidroksi benzoat yang juga merupakan senyawa fenolik. Cairan ionik dikenal sebagai pelarut dan katalis yang ramah lingkungan dalam penggunaannya untuk berbagai senyawa. Pada penelitian ini dilakukan reaksi esterifikasi asam p-hidroksi benzoat dengan gliserol menggunakan dua jenis katalis yaitu cairan ionik, 1-Butil-3-Metil Imidazolium Klorida [BMIM]Cl dan silika gel / [BMIM]Cl. Pelarut yang digunakan adalah aseton dengan suhu reaksi 55 – 60°C. Ester yang dihasilkan merupakan monoester berdasarkan uji KLT. Esterifikasi gliserol dengan katalis [BMIM]Cl tidak menghasilkan ester yang diharapkan. Sedang dengan 0,5 g dan 1 g katalis silika gel / [BMIM]Cl kondisi optimum tercapai pada 20 jam dengan persen hasil produk sebanyak 19,83% dan 29,62%. Karakteristik katalis heterogen menggunakan XRD, XRF, FT-IR. Karakteristik ester menggunakan KLT, FT-IR, HPLC dan GC-MS.

Kata Kunci : Asam p-hidroksi benzoat, gliserol, [BMIM]Cl, silika gel / [BMIM]Cl, esterifikasi
xi + 72 halaman : 26 gambar, 7 tabel
Daftar Pustaka : 19 (1953 – 2010)

ABSTRACT

Name : Kuskaryawantini
Study Programme : S1 Extension of Chemistry
Title : Study the Esterification Reaction of p-Hydroxy Benzoic Acid with Glycerol Using Silica Gel / 1-Butyl-3-Methylimidazolium Chloride as Ionic Liquid Catalyst

Glycerol is an alcohol compound having three hydroxyl groups (- OH), which can be reacted with carboxylic acid to produce ester. One compound which included into carboxylic acid is p-hydroxy benzoic acid which also is a phenolic compound. Ionic liquid is known as environmental friendly solvent and catalyst. Since phenolic compounds are known as effective antioxidants, this research studied the esterification reaction of glycerol with a phenolic acid, p-hydroxy benzoic acid using ionic liquid as catalyst.

The ionic liquid, 1-butyl-3-methyl imidazolium chloride, [BMIM]Cl, was used in the form of impregnated catalyst in silica gel and as unimpregnated catalyst. The reactants, glycerol and p-hydroxy benzoic acid in mol ratio of 4 : 1, were dissolved in acetone solvent and the esterification reactions were conducted at a temperature around 55 - 60°C up to 24 hours. The reaction products were analyzed using thin layer chromatography, HPLC and FT-IR, which showed the monoester product. The reaction with unimpregnated [BMIM]Cl catalyst did not produce ester product. Whereas the reactions with [BMIM]Cl impregnated in SiO₂ produced 19.83% ester product with 0.5 g catalyst and 29.62% ester product with 1.0 g catalyst in 20 hours reaction periods.

Key Words : p-hydroxy benzoic acid, glycerol, [BMIM]Cl, silica gel / [BMIM]Cl, esterification.
xi + 72 pages : 26 pictures, 7 tables
Bibliography : 19 (1953 – 2010)

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	i
HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS	ii
LEMBAR PENGESAHAN	iii
KATA PENGANTAR	iv
LEMBAR PERSETUJUAN PUBLIKASI KARYA ILMIAH	vi
ABSTRAK	vii
DAFTAR ISI	ix
DAFTAR GAMBAR	x
DAFTAR LAMPIRAN	x
1. PENDAHULUAN	1
1.1. Latar Belakang	1
1.2. Perumusan Masalah	2
1.3. Tujuan Penelitian	3
1.4. Hipotesis	3
1.5. Manfaat Penelitian	3
2. TINJAUAN PUSTAKA	4
2.1. Kaolin	4
2.2. Silika Gel	4
2.3. Cairan Ionik	6
2.4. Katalis	9
2.5. Asam p-Hidroksi Benzoat	11
2.6. Gliserol	12
2.7. Reaksi Esterifikasi	12
2.8. Karakterisasi Katalis	13
2.9. Karakterisasi Hasil Reaksi Esterifikasi	17
3. METODE PENELITIAN	20
3.1. Alat dan Bahan	20
3.2. Prosedur Kerja	21
4. HASIL DAN PEMBAHASAN	23
4.1. Pembuatan Silika Gel	23
4.2. Pembuatan Katalis Silika Gel / [BMIM]Cl	24
4.3. Karakterisasi Kaolin, Metakaolin, SiO ₂ , Silika Gel, Silika Gel / [BMIM]Cl	24
4.4. Uji Daya Katalitik [BMIM]Cl dan Silika Gel / [BMIM]Cl Melalui Reaksi Esterifikasi Asam p-Hidroksi Benzoat dengan Gliserol	29
4.5. Analisis Hasil Reaksi Esterifikasi	34
4.6. Mekanisme Reaksi	40
5. KESIMPULAN DAN SARAN	42
5.1. Kesimpulan	42
5.2. Saran	42
DAFTAR REFERENSI	43
LAMPIRAN	45

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1.	Struktur Mono dan Diasam Silikat.....	5
Gambar 2.2.	Struktur Polimer Asam Silikat.....	5
Gambar 2.3.	Ikatan Dalam Polimer Asam Silikat.....	6
Gambar 2.4.	Contoh-contoh Cairan Ionik.....	8
Gambar 2.5.	Hubungan Katalis dengan Energi Aktivasi	9
Gambar 2.6.	Struktur Asam P-Hidroksi Benzoat.....	11
Gambar 2.7.	Struktur Gliserol.....	12
Gambar 2.8.	Mekanisme Reaksi Esterifikasi Fischer.....	13
Gambar 2.9.	Difraksi Sinar X Pada Suatu Kristal.....	14
Gambar 2.10.	Bagan Kromatografi Lapis Tipis	17
Gambar 2.11.	Skema Alat GC-MS.....	17
Gambar 4.1.	Katalis Silika Gel / [BMIM]Cl.....	24
Gambar 4.2.	Difraktogram XRD Kaolin	25
Gambar 4.3.	Difraktogram XRD Metakolin	25
Gambar 4.4.	Difraktogram XRD Silika (SiO ₂)	26
Gambar 4.5.	Difraktogram XRD Silika Gel	27
Gambar 4.6.	Spektrum XRF Katalis Silika Gel / [BMIM]Cl	28
Gambar 4.7.	Spektrum FT-IR Silika Gel vs Silika Gel / [BMIM]Cl.....	29
Gambar 4.8.	Hasil KLT Reaksi Esterifikasi Gliserol Menggunakan Katalis [BMIM]Cl.....	31
Gambar 4.9.	Hasil KLT Reaksi Esterifikasi Gliserol Menggunakan Katalis Silika Gel / [BMIM]Cl 0,5 g.....	31
Gambar 4.10.	Hasil KLT Reaksi Esterifikasi Gliserol Menggunakan Katalis Silika Gel / [BMIM]Cl 1 g.....	32
Gambar 4.11.	Produk Ester	32
Gambar 4.12.	Ester Hasil Reaksi.....	33
Gambar 4.13.	Kromatografi GC-MS Hasil Analisis Esterifikasi Gliserol Menggunakan 0,5 g Katalis [BMIM]Cl	35
Gambar 4.14.	Grafik Persen Konversi Produk Ester.....	39
Gambar 4.15.	Mekanisme Reaksi Esterifikasi Asam p-Hidroksi Benzoat dengan Gliserol Menggunakan Katalis Silika Gel / [BMIM]Cl	41

DAFTAR TABEL

Tabel 4.1.	Data Analisa XRD Kaolin	25
Tabel 4.2.	Data Analisa XRD Metakaolin	26
Tabel 4.3.	Data Analisa XRD SiO ₂	26
Tabel 4.4.	Data Analisis XRF Silika Gel / [BMIM]Cl.....	28
Tabel 4.5.	Data Hasil Analisis Esterifikasi Gliserol Menggunakan 0,5 g Katalis [BMIM]Cl	35
Tabel 4.6.	Identifikasi Gugus Fungsi Spektrum FT-IR dengan Katalis Silika Gel / [BMIM]Cl 0,5 g dan 1 g	36
Tabel 4.7.	Data Hasil Analisis HPLC Reaksi Esterifikasi.....	37

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1.	Diagam Alir Prosedur Kerja	45
Lampiran 2	Bagan Kerja	46
Lampiran 3	Peralatan Reaksi	50
Lampiran 4	Instrumen untuk Pengukuran	50
Lampiran 5	Difraktogram XRD Kaolin	51
Lampiran 6	Difraktogram XRD Metakaolin	52
Lampiran 7	Difraktogram XRD Silika	53
Lampiran 8	Difraktogram XRD Silika Gel	54
Lampiran 9	Karakterisasi XRF Silika Gel / [BMIM]Cl	55
Lampiran 10	Spektrum FT-IR Asam p-Hidroksi Benzoat.....	57
Lampiran 11	Spektrum FT-IR Produk Ester dari Gliserol dengan Katalis silika gel / [BMIM]Cl 0,5 g	58
Lampiran 12	Spektrum FT-IR Produk Ester dari Gliserol dengan Katalis silika gel / [BMIM]Cl 1 g	60
Lampiran 13	Spektrum FT-IR Produk Ester dari Gliserol tanpa Katalis	62
Lampiran 14	Kromatogram HPLC Standar Asam p-Hidroksi Benzoat 100 ppm.....	64
Lampiran 15	Kromatogram HPLC Standar Gliserol 25 ppm.....	64
Lampiran 16	Kromatogram Produk Ester dengan 0,5 g dan 1 g katalis silika gel / [BMIM]Cl	65
Lampiran 17	Kromatogram GC-MS Produk Ester dari Gliserol dengan Katalis [BMIM]Cl 0,5 g, 24 jam	70

BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Kaolin

Kaolin merupakan mineral alam yang mempunyai rumus molekul $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Terdiri dari lapisan silikat yang berstruktur tetrahedral dengan atom oksigen yang terhubung pada aluminat yang berstruktur oktahedral. Kaolin terdapat pada tanah dengan kondisi iklim yang cukup panas dan berasal dari berbagai reaksi kimia yang terjadi secara alamiah, seperti pada daerah gunung berapi. Di Indonesia kaolin banyak ditemukan pada daerah gunung berapi. Kaolin memiliki penyusun utama, yakni SiO_2 dan Al_2O_3 . Kedua komponen inilah yang mengakibatkan kaolin banyak dijadikan sumber material untuk sintesis silika gel.

2.2 Silika Gel (Alexander, 1967)

Silika gel adalah polimer asam silikat dengan berat molekul besar. Ide pembuatan silika gel dikemukakan pertama kalinya oleh Sir Thomas Graham (1861).

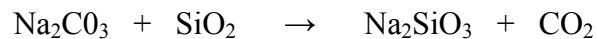
Silika gel merupakan adsorben anorganik yang banyak digunakan di laboratorium kimia, terutama untuk analisis dengan metode kromatografi kolom (KK) ataupun kromatografi lapis tipis (KLT). Luasnya pemakaian silika gel disebabkan oleh sifat-sifat yang dimilikinya antara lain bersifat inert, netral, daya adsorpsi yang cukup besar dan luas permukaannya besar.

2.2.1. Pembuatan Silika Gel

Prinsip pembuatan silika gel adalah melalui beberapa proses tahapan, yaitu:

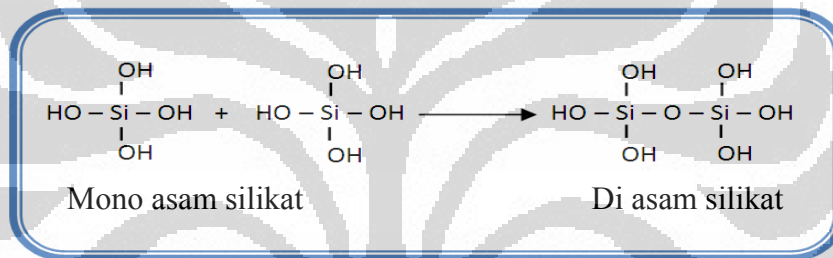
- a. Pembentukan Natrium Silikat (Na_2SiO_3) dari reaksi SiO_2 dan Na_2CO_3 .
- b. Reaksi pembentukan silika hidrosol dengan metode penukar ion.
- c. Reaksi pembentukan silika hidrogel, yaitu polimerasi asam silikat.
- d. Pemanasan silika hidrogel menjadi silika gel.

Pada peleburan campuran silika dan natrium karbonat (Na_2CO_3) pada suhu tinggi akan dihasilkan natrium silikat yang reaksinya adalah:



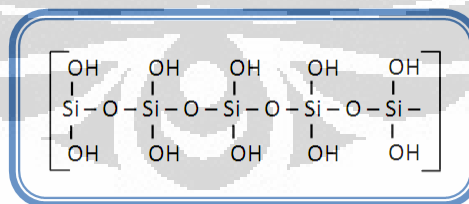
Pertukaran ion Na^+ dengan H^+ dalam larutan silikat akan membentuk silika hidrosol yang apabila didiamkan akan membentuk hidrogel. Pemanasan pada suhu 110°C mengakibatkan dehidrasi pada silika hidrogel dan terbentuklah silika gel $(\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O})_n$ dengan kandungan molekul air yang bervariasi.

Dispersi asam silikat, H_4SiO_4 dalam air disebut silika hidrosol yang mempunyai viskositas rendah dan mudah dituang seperti air biasa. H_4SiO_4 atau mono asam silikat tidak stabil, mudah berpolimerasi membentuk poli asam silikat. Langkah pertama proses polimerasi adalah pembentukan diasam silikat, seperti reaksi berikut :



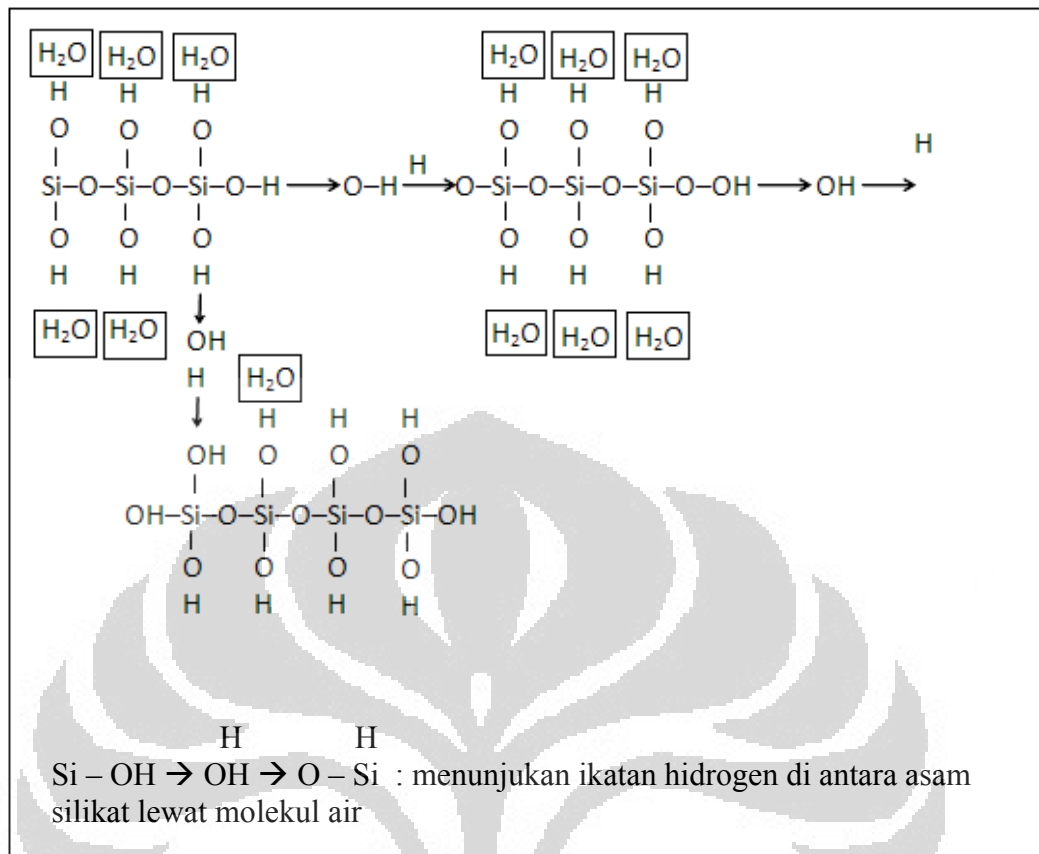
Gambar 2.1. Struktur Mono dan Diasam Silikat

Ikatan dimer atau polimer asam silikat, disebut ikatan siloksan Si-O-Si. Polimerasi dapat berbentuk linier, seperti terlihat pada Gambar 2.2.



Gambar 2.2. Struktur Polimer Asam Silikat

Terbentuknya poli asam silikat menyebabkan viskositas bertambah dan akhirnya terbentuklah silika hidrogel. Ikatan dalam polimer tersebut adalah ikatan hidrogen melalui satu atau lebih molekul air (H_2O) (Scoot, Simpson, 1953). Bentuk ikatan tersebut ditunjukkan pada gambar 2.3.



Gambar 2.3. Ikatan dalam Polimer Asam Silikat

2.3. Cairan Ionik

Secara luas, istilah cairan ionik digunakan untuk menyebutkan cairan yang berada dalam kesetimbangan, yaitu saat 99,99 % cairan terdiri dari ion – ion dan bukan spesi molekuler. Istilah cairan ionik juga digunakan untuk lelehan garam, misalnya lelehan natrium klorida pada suhu lebih tinggi dari 800 °C.

Cairan ionik biasanya digunakan untuk menyebutkan garam-garam yang titik lelehnya relatif rendah, yakni di bawah 100°C. Istilah yang lebih khusus dipergunakan untuk garam-garam yang berada dalam bentuk cair pada suhu ruang, yakni cairan ionik suhu-ruang (*room temperature ionic liquids* atau *RTILs*).

Secara umum, cairan ionik terdiri atas garam yang salah satu atau kedua ionnya adalah ion-ion berukuran besar, dan kationnya memiliki derajat keteraturan yang rendah. Faktor tersebut cenderung menyebabkan

menurunnya energi kisi bentuk kristal garam, sehingga menurunkan titik leleh garam (Earle, Martyn, Keneth, 2000).

Cairan ionik dapat dikelompokkan ke dalam dua kategori, yakni garam sederhana (terdiri atas anion dan kation) dan cairan ionik biner (*binary ionic liquids*). Contoh cairan ionik kelompok yang pertama, yakni berupa cairan ionik yang pertama diketahui berada dalam bentuk cair pada suhu ruang, dikenal sebagai $[\text{EtNH}_3]^+ [\text{NO}_3]^-$ (titik leleh $12\text{ }^\circ\text{C}$) ditemukan pada tahun 1914. Perhatian terhadap cairan ionik mulai berkembang sejak ditemukannya cairan ionik kelompok kedua, yakni cairan ionik biner (*binary ionic liquids*) yang terbuat dari campuran aluminium (III) klorida dan N-alkilpiridinium atau 1,3-dialkilimidazolium klorida yang mengandung beberapa spesi ion yang berbeda. Karakteristik dan titik leleh dari cairan ionik biner tergantung kepada fraksi mol ion-ion penyusunnya.

2.3.1 Sifat-sifat Cairan Ionik

Seperti telah disebutkan sebelumnya, sifat-sifat cairan ionik (terutama cairan ionik biner) ditentukan oleh fraksi mol dari ion-ion penyusunnya. Karena hal tersebut, maka cairan ionik dapat digunakan dalam berbagai reaksi dengan cara disesuaikan jenis ion-ion penyusunnya (pengaturan jenis kation dan anion). Karena sifatnya yang dapat disesuaikan menurut kebutuhan, maka cairan ionik dikenal pula sebagai *designer-solvents*.

Sesuai namanya, cairan ionik yang berada dalam bentuk cair pada suhu ruang memiliki sifat-sifat fisika dan kimia yang unik, seperti

- a. Memiliki tekanan uap yang dapat diabaikan (tidak mudah menguap).
- b. Tidak mudah terbakar (*non-flammability*).
- c. Konduktivitas ion yang tinggi.
- d. Tahan terhadap suhu tinggi dan bahan-bahan kimia.
- e. Serta memiliki kestabilan elektrokimia.

Sifat-sifat tersebut di atas membuat cairan ionik begitu berbeda dari cairan molekuler konvensional (Tokuda, 2004).

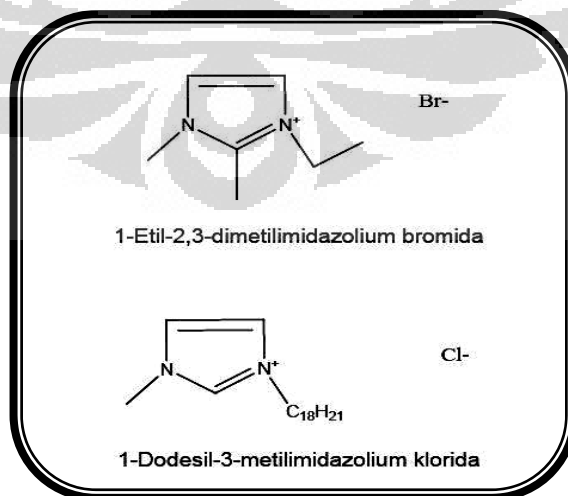
Karena keunikan dari sifat-sifat cairan ionik dan juga kemudahan penanganan dan konsentrasi ionnya yang tinggi, maka cairan ionik mulai

dipertimbangkan sebagai pelarut baru dan bahan untuk berbagai penerapan. Misalnya digunakan sebagai media reaksi organik dan anorganik, dan juga pelarut pemisah. Selain itu, karena sifatnya sebagai konduktor ionik, cairan ionik juga digunakan pada berbagai peralatan elektrokimia.

Sifat fisika dan kimia cairan ionik dapat diatur dengan memvariasikan kation, anion, dan gugus alkil (simbol R) yang merupakan bagian dari kation, antara lain dengan cara :

- Pengaturan panjang rantai gugus alkil untuk mengatur kelarutan dalam air. Semakin panjang gugus alkil, maka semakin meningkat tingkat hidrofobisitas kation, sehingga akan menurunkan tingkat kelarutan,
- Pengaturan anion, halida, nitrat, asetat, trifluoroasetat, tetrafluoroborat, triflat, heksafluorofosfat dan bis (trifluorometilsulfonil) imida untuk mengatur sifat kimia dan fisika.

Contoh : garam imidazolium dengan anion halida, nitrat dan trifluorofosfat bercampur sempurna dengan air, namun anion $[\text{PF}_6^-]$ dan $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-]$ tidak bercampur dengan air, dan $[\text{BF}_4^-]$ dan $[\text{CF}_3\text{SO}_3^-]$ bisa bercampur atau tidak tergantung pada gugus kationnya. Titik leleh cairan ionik yang memiliki anion halida cenderung lebih tinggi dibandingkan dengan titik leleh cairan ionik yang memiliki anion dengan jenis atom yang lebih banyak, dan titik leleh umumnya meningkat seiring meningkatnya panjang rantai alkil (Sebesta, 2008).

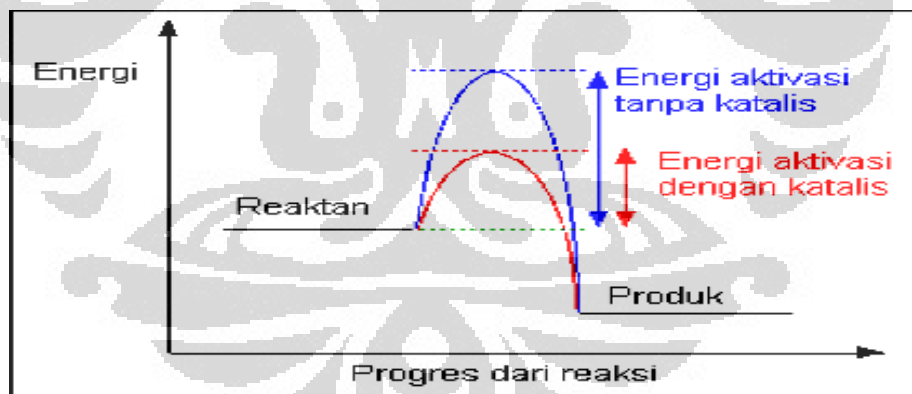


Gambar 2.4. Contoh-contoh Cairan Ionik

Dengan pengaturan kation, anion dan juga gugus alkil dari cairan ionik, maka penggunaan cairan ionik dapat dikembangkan, disesuaikan dengan kebutuhan penggunaannya. Sebagai pengganti pelarut organik konvensional, sebagai katalis (dengan keunikan sifat fisika dan kimianya), maupun sebagai bahan pendukung dari berbagai peralatan.

2.4. 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 inimum yang dibutuhkan untuk menghasilkan produk. Dengan menurunnya energi aktivasi untuk pembentukan produk, maka dalam 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 2.5. Hubungan Katalis dengan Energi Aktivasi

2.4.1 Jenis Katalis

Secara umum katalis dapat dibagi kedalam 3 kelompok yaitu:

a. Katalis Homogen

Katalis homogen adalah katalis yang memiliki fasa yang sama dengan reaktan. Interaksi antara reaktan dan katalis berada dalam fasa yang sama. Katalis

homogen berfasa cair atau gas, begitu pula dengan reaktan untuk reaksi katalisis homogen juga berfasa cair atau gas.

b. Katalis Heterogen

Katalis heterogen adalah katalis yang memiliki fasa yang berbeda dengan reaktan. Katalis heterogen memiliki fasa padat, sedangkan reaktan memiliki fasa cair atau gas.

c. Katalis Enzim

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

2.4.2 Katalis Heterogen

Katalis heterogen adalah katalis yang memiliki fasa yang berbeda dengan reaktan. 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.

Pada proses katalis heterogen terjadi tahapan reaksi (siklus katalitik) sebagai berikut (Wibowo, 2004).

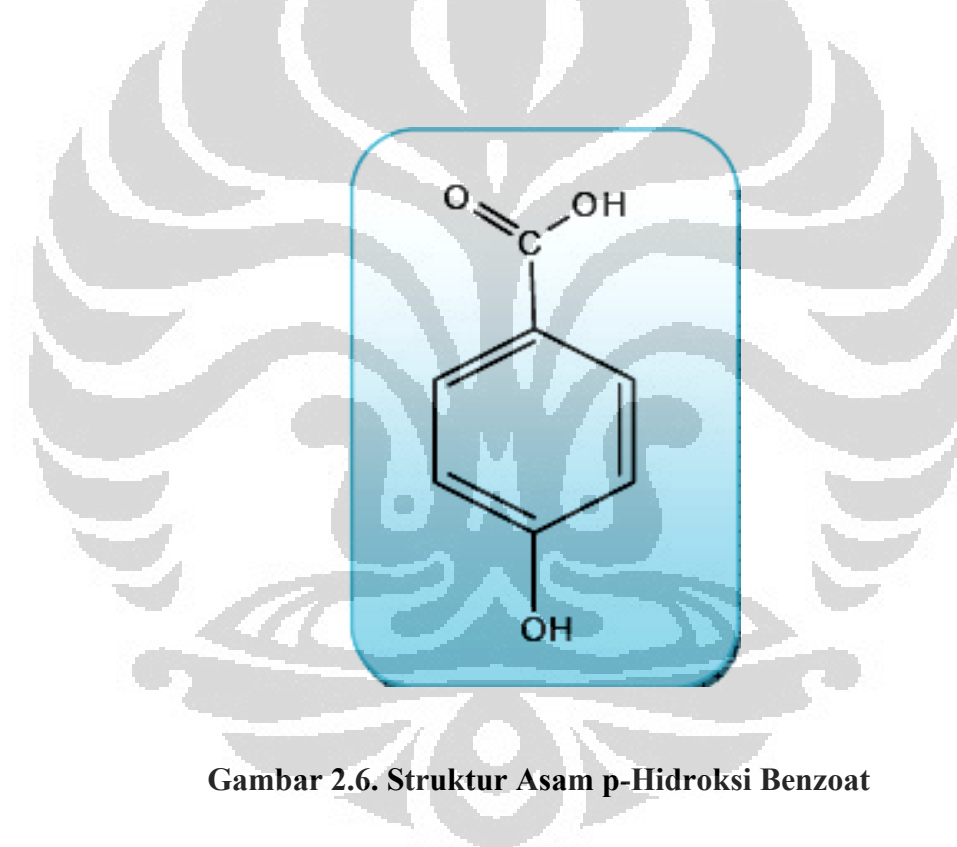
- a. Transport reaktan ke permukaan katalis.
- b. Interaksi antara reaktan dengan katalis (proses adsorpsi pada permukaan katalis).
- c. Reaksi antara spesies-spesies teradsorpsi menghasilkan produk.
- d. Desorpsi produk dari permukaan katalis.
- e. Transport produk menjauhi katalis.

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.

2.5. Asam p-Hidroksi Benzoat

Asam p-hidroksi benzoat atau asam 4-hidroksi benzoat merupakan derivat fenolat dari asam benzoat. Senyawa dengan berat molekul 138.12 g/mol ini berbentuk padatan kristal putih yang sedikit larut dalam air dan kloroform tetapi larut dalam alkohol, eter dan aseton (Fauziah, 2009). Asam p-hidroksi benzoat mengandung senyawa fenol yang mempunyai gugus karboksilat tersubstitusi pada posisi para.



Gambar 2.6. Struktur Asam p-Hidroksi Benzoat

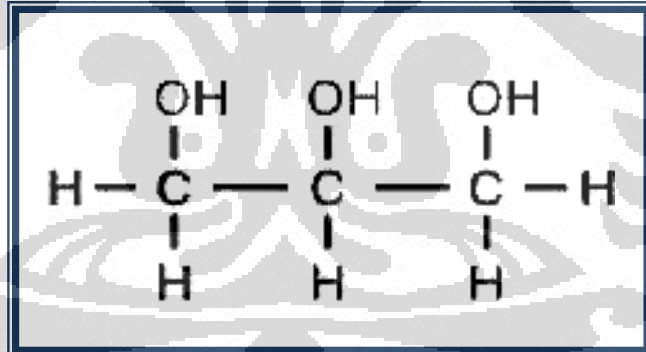
Asam p-hidroksi benzoat digunakan untuk preparasi antiseptik, sebagai senyawa kimia intermediet dalam pembuatan obat, industri farmasi, bahan pembuatan plastik serta untuk memproduksi paraben yang digunakan sebagai bahan pengawet di dalam kosmetik (Fuaziah, 2009).

2.6. Gliserol (Fessenden and Fessenden, 1992)

Gliserol merupakan senyawa kimia yang dikenal juga dengan nama gliserin. Senyawa ini berupa cairan kental yang tidak berwarna, tidak berbau dan telah luas digunakan dalam bidang farmasi. Gliserol mempunyai tiga buah gugus hidroksil (-OH) yang mempengaruhi kelarutannya dalam air dan bersifat higroskopis. Selain itu, gliserol digunakan sebagai zat aditif pada makanan, kosmetik, agen pelumas, bahan anti beku dan industri farmasi.

Karakteristik dari gliserol sebagai berikut :

Sinonim	: glycerin, 1,2,3-propanetriol, propanetriol, 1,2,3-trihydroxypropane, glyrol, glycerol ophthalgan, glyciterol, glycyl alcohol.
Formula Molekul	: C ₃ H ₈ O ₃ .
Massa molekul relatif	: 92 g/mol.
Titik leleh	: 17.8°C.
Titik didih	: 290°C.



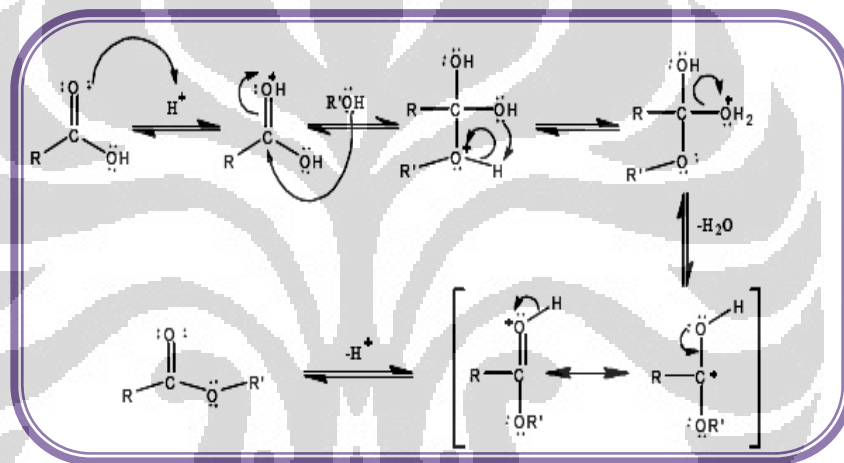
Gambar 2.7. Struktur Gliserol

2.7. Reaksi Esterifikasi

Esterifikasi merupakan proses pembuatan ester dimana asam karboksilat dan alkohol dipanaskan dengan menggunakan katalis asam seperti asam sulfat pekat atau *p*-toluenasulfonat, dan kesetimbangan tercapai dengan ester dan H₂O. Reaksi ini berlangsung secara reversibel/bolak-balik, dan tanpa kehadiran katalis reaksi berlangsung sangat lambat. Reaksi berkesetimbangan karena pada esterifikasinya dihasilkan air yang dapat

menghidrolisis kembali ester yang telah terbentuk menjadi asam karboksilat pembentuknya. Proses ini disebut esterifikasi Fischer, karena Emil Fischer adalah orang yang mengembangkan metode ini. Meskipun reaksi ini merupakan reaksi kesetimbangan, reaksi dapat digeser ke kanan dengan beberapa cara, salah satunya dapat digunakan alkohol atau asam karboksilat berlebih (Fesenden, Fessenden, 1992).

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 2.8. Mekanisme Reaksi Esterifikasi Fischer (Fischer and Fischer, 1967)

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:



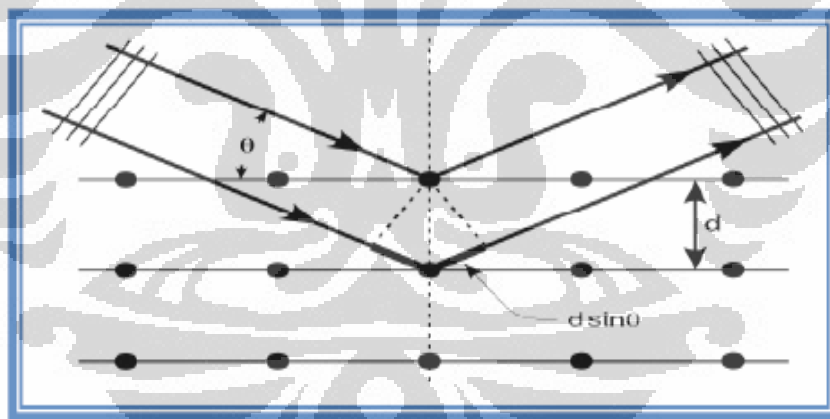
2.8. Karakterisasi Katalis

2.8.1 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 electron 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.

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



Gambar 2.9. 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 θ :

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

keterangan: d = jarak antara bidang kristal (bidang miller)

θ = sudut difraksi

λ = panjang gelombang sinar-X.

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

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

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

2.8.2. Analisis Komposisi Unsur Katalis dengan XRF

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

Analisis menggunakan XRF dilakukan berdasarkan identifikasi dan pencacahan sinar X karakteristik yang terjadi dari peristiwa efek fotolistrik. Apabila sinar X yang berasal dari tabung X-Ray atau sumber radioaktif mengenai sampel, sinar X tersebut dapat diabsorpsi oleh material dan terjadi efek fotolistrik, yaitu proses di mana energi sinar-X yang mengenai suatu atom akan mengeluarkan elektron yang terdapat pada kulit 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 (Patmawinata, 1991).

2.8.3. Spektroskopi Infra Merah (FT-IR)

Spektroskopi infra merah merupakan teknik spektroskopi yang digunakan untuk mengidentifikasi gugus-gugus fungsional yang terdapat pada suatu senyawa organik. Pada dasarnya inti-inti atom yang terikat oleh ikatan kovalen dapat mengalami getaran (vibrasi) atau osilasi.

Bila suatu molekul menyerap radiasi infra merah, energi yang diserap akan menyebabkan kenaikan dalam amplitudo getaran atom-atom di dalamnya. Atom dalam molekul bervibrasi secara konstan baik berupa uluran (*stretching*) maupun tekukan (*bending*). Dengan demikian, molekul berada dalam keadaan vibrasi tereksitasi sehingga energi yang terserap ini akan dilepas kembali dalam bentuk emisi radiasi bila molekul itu kembali ke keadaan dasar. Banyaknya energi yang diserap oleh suatu ikatan bergantung pada perubahan dalam momen ikatan seperti vibrasi atom-atom yang saling berikatan. Oleh sebab itu, tipe ikatan yang berbeda akan menyerap radiasi infra merah pada panjang gelombang yang berbeda pula, sehingga spektroskopi infra merah dapat digunakan untuk tujuan kualitatif yaitu untuk mengidentifikasi berbagai gugus fungsi yang terdapat dalam senyawa yang diujikan (Flaming, Williams, 1980).

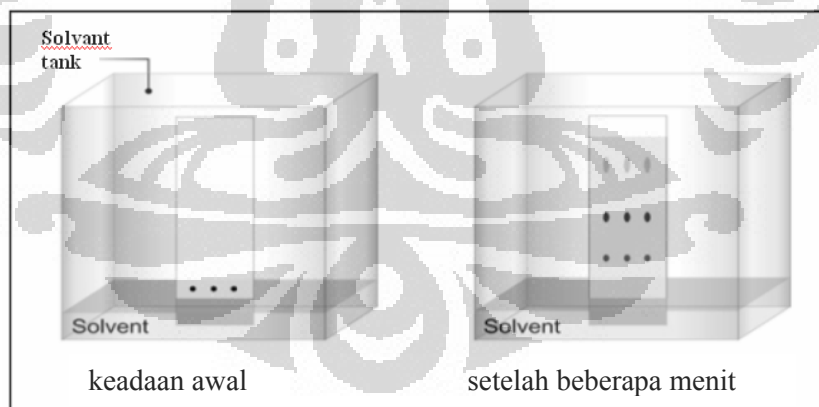
Spektrum infra merah meliputi panjang gelombang antara 2,5 – 16 μm atau setara dengan bilangan gelombang, $\nu = 4000 - 625 \text{ cm}^{-1}$. Daerah antara 1300 – 1000 cm^{-1} sering disebut sebagai daerah sidik jari dimana sejumlah serapan pada daerah ini merupakan karakteristik dari tiap-tiap senyawa,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

2.9. Karakterisasi Hasil Reaksi Esterifikasi

2.9.1 KLT (Kromatografi Lapis Tipis)

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 (Sunardi, 2004).

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.



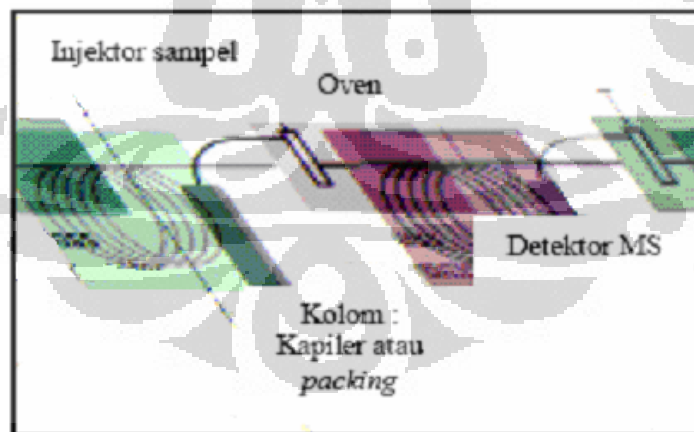
Gambar 2.10. Bagan Kromatografi Lapis Tipis

2.9.2 Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS)

GC-MS merupakan suatu metode yang menggabungkan metode pengukuran dengan kromatografi gas dan spektrometri massa untuk identifikasi zat-zat yang terdapat dalam suatu sampel.

Prinsip identifikasi dengan metode GC didasarkan pada perbedaan waktu retensi dari tiap-tiap molekul dalam sampel. Suatu sampel yang dianalisis dengan GC akan mengalami pemisahan dalam kolom yang terbuat dari suatu padatan pendukung dan fasa cairan yang dilapisi ke padatan pendukung. Kepolaran dari kolom akan berperan penting dalam pemisahan senyawa-senyawa dalam sampel, dengan prinsip senyawa yang memiliki kepolaran yang paling mirip dengan kepolaran isi kolom akan tertahan paling lama didalam kolom (memiliki waktu retensi besar), sementara senyawa dalam sampel yang memiliki kepolaran paling berbeda dengan isi kolom, akan paling awal keluar dari kolom (memiliki waktu retensi kecil) menuju detektor.

Prinsip identifikasi dengan metode MS berupa pemecahan senyawa - senyawa dalam sampel ke suatu fragmen-fragmen terionisasi dan mendeteksi fragmen-fragmen tersebut menggunakan perbandingan massa terhadap muatan. Mula-mula sampel akan melewati kolom GC dan akan dipisahkan berdasarkan perbedaan waktu retensi tiap-tiap senyawa dalam sampel. Kemudian sampel yang keluar dari perangkat GC akan masuk ke alat MS yang akan menangkap, mengionisasi, mempercepat, membelokkan, serta mendeteksi molekul yang terionisasi secara terpisah.



Gambar 2.11. Skema Alat GC-MS

Penggabungan kedua metode tersebut akan memperkuat identifikasi sampel, sebab dua senyawa dalam sampel tidak mungkin memiliki waktu retensi serta fragmen ionisasi yang sama sehingga tidak dapat dibedakan. Jika hanya digunakan salah satu metode, terdapat kemungkinan identifikasi yang belum

sempurna, sebab ada kemungkinan dua senyawa memiliki waktu retensi yang sama atau memiliki fragmen ionisasi yang sama.

2.9.3. High Performance Liquid Chromatography (HPLC) (Patmawinata, 1991)

High Performance Liquid Chromatography (HPLC) merupakan teknik relatif baru dari teknik kromatografi. Sistem ini dibuat mirip dengan kromatografi gas (GC) yang terdiri dari fasa diam (stasioner) dengan permukaannya berupa padatan, larutan, resin penukar ion atau polimer berpori. Fasa diam ini ditempatkan pada kolom serta dialiri fasa gerak (mobil) cair dengan aliran yang diatur oleh suatu pompa.

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

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

Keunggulan HPLC dari kromatografi cair lainnya adalah kolom HPLC dapat dipakai berulang kali tanpa perlu diregenerasi (diperbaharui), tercapainya pemisahan yang memuaskan pada kolom, peralatan HPLC dapat dioperasikan secara otomatis dan kuantitatif, Waktu analisis yang relatif singkat, untuk keperluan preparatif (pemurnian) dapat dilakukan dalam skala besar. Selain itu hasil reaksi esterifikasi juga diuji dengan FT-IR.

BAB 3 METODE PENELITIAN

3.1 Alat dan Bahan

3.1.1 Alat – alat yang Digunakan

- | | |
|-------------------------------|-------------------------------------|
| 1. Peralatan gelas | 11. Labu leher dua dengan kondensor |
| 2. Neraca analitik | 12. Kertas saring |
| 3. Kertas saring | 13. Corong pisah |
| 4. <i>Oven</i> | 14. Plat silika dan lampu UV |
| 5. Penyaring Bouchner | 15. Pipa kapiler |
| 6. Cawan Porslen | 16. XRD (Shimadzu) |
| 7. <i>Hot Plate + Stirrer</i> | 17. XRF (Shimadzu) |
| 8. Termometer | 18. FT-IR (IR Prestige 21 Shimadzu) |
| 9. pH indikator | 19. HPLC (Shimadzu CT-10As) |
| 10. Spatula | 20. GC-MS (Shimadzu) |

3.1.2 Bahan

- | | |
|---|---|
| 1. Kaolin (PT Brataco Chemica) | 9. Aseton (Merck) |
| 2. Aquademin (Ika Pharmindo) | 10. Gliserol (Merck) |
| 3. HCL 37 % (Merck) | 11. NaHCO ₃ (Merck) |
| 4. Na ₂ CO ₃ | 12. Kloroform (Merck) |
| 5. HNO ₃ 65 % (Merck) | 13. Na ₂ SO ₄ anh (Merck) |
| 6. Eter (Merck) | 14. n.Heksan (Merck) |
| 7. 1- Butil 3-Metil Imidazolium
Klorida [BMIM]Cl | 15. Etil asetat (Merck) |
| 8. Asam p.Hidroksi Benzoat
(Aldrich) | 16. Metanol (Merck) |

3.2. Prosedur Kerja

3.2.1 Pembuatan Katalis Silika Gel / [BMIM]Cl

Katalis silika gel/[BMIM]Cl dimulai dengan:

a. Ekstraksi SiO₂ dari Kaolin

Kaolin dipanaskan pada 800°C selama 6 jam supaya berubah menjadi metakaolin, kemudian ditambahkan air demineral HCl pekat, HNO₃ pekat dan di refluks pada 110°C selama 4 jam (proses reaksi dengan penambahan air demineral, HCl pekat, HNO₃ pekat dan refluks dilakukan 2 kali). Hasil refluks disaring dan dikeringkan pada 110°C selama 24 jam, selanjutnya dikarakterisasi dengan instrumen XRD – XRF.

b. Pembuatan silika gel

SiO₂ ditambah Na₂CO₃ (perbandingan mol 1:1), lalu dipanaskan pada 800°C selama 3 jam dan didiamkan semalam. Kemudian ditambahkan air demineral dan didiamkan selama 12 jam. Larutan yang terjadi disaring, lalu ke dalam filtratnya ditambahkan HNO₃ 6 M sampai terbentuk hidrogel dan dibiarkan 2 malam agar terbentuk polimer silikat. Setelah terbentuk polisilikat, lalu disaring. Padatannya dipanaskan pada 110°C selama 24 jam. Kemudian ditumbuk dan dipanaskan lagi 110°C selama 1 jam. Selanjutnya dikarakterisasi dengan XRD, FT-IR.

c. Pembuatan Katalis Silika gel / [BMIM]Cl

Silika gel ditambahkan eter dan [BMIM]Cl lalu diaduk selama 30 menit. Setelah tercampur rata, kemudian dipanaskan pada 60°C selama 1 jam.

3.2.2 Reaksi Esterifikasi Asam p.Hidroksi Benzoat dengan Gliserol

a. Proses Esterifikasi

Reaksi esterifikasi dilakukan dengan cara mencampurkan asam p.hidroksi benzoat, gliserol, pelarut, katalis ke dalam labu bulat leher dua yang dilengkapi dengan kondensor dan termometer. Perbandingan mol asam p-hidroksi benzoat dan gliserol adalah 1:4. Pelarut yang digunakan pada reaksi ini adalah aseton dan campuran dipanaskan diatas *hot plate stirrer* pada suhu 55 – 60°C . Waktu reaksi divariasikan selama 12, 16, 20 dan 24 jam. Katalis yang digunakan [BMIM]Cl sebanyak 0,5 g dan

silika gel/[BMIM]Cl sebanyak 0,5 g dan 1 g. Pada penelitian ini juga dilakukan reaksi esterifikasi tanpa menggunakan katalis.

Setelah reaksi berlangsung selama waktu yang telah ditentukan, campuran reaksi kemudian di biarkan dingin. Kemudian dilakukan pengujian dengan kromatografi lapis tipis untuk melihat apakah sudah terbentuk ester yang diharapkan.

b. Proses Pemurnian Produk

Untuk reaksi yang menggunakan katalis heterogen, setelah dingin campuran disaring untuk memisahkan katalis kemudian dicuci dengan aquademin. Sedangkan untuk reaksi yang menggunakan katalis homogen tidak dilakukan penyaringan. Filtrat kemudian ditambahkan dengan kloroform untuk mengekstraksikan produk reaksi. Setelah itu ditambahkan dengan larutan NaHCO_3 10 % sampai pH mendekati 7. Campuran diekstraksi sebanyak 3 kali. Hal ini bertujuan agar ester yang terbentuk terpisah dari pengotor yang bersifat polar. Kemudian fasa organik dipisahkan dari fasa airnya, ditambahkan dengan anhidrat Na_2SO_4 lalu disaring. Setelah disaring pelarutnya diuapkan sampai tersisa ester yang diharapkan.

c. Uji Produk Reaksi

Senyawa ester yang dihasilkan masing-masing diuji dengan KLT menggunakan pelarut pengembang etil asetat dan n-heksan dengan perbandingan 3:7. Setelah produk ester dilakukan pemurnian dianalisis dengan instrument FT-IR, HPLC, GC-MS.

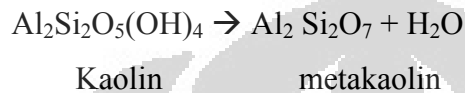
BAB 4

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1. Pembuatan Silika Gel

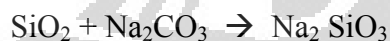
Silika gel dibuat dari ekstraksi SiO_2 dari kaolin sebanyak 80 g. Kaolin dipanaskan pada 800°C selama 6 jam. Dengan pemanasan ini diharapkan kaolin berubah menjadi meta kaolin.

Reaksi yang terjadi adalah :



Selanjutnya 40 g metakaolin ditambah 15 mL air demineral, 280 mL HCl pekat dan 94 mL HNO_3 pekat lalu direfluk pada 100°C selama 4 jam. HNO_3 dan HCl disini berfungsi sebagai aquaregia (untuk melarutkan senyawa lain selain SiO_2). Proses refluk ini dilakukan dua kali. Hal ini dimaksudkan agar didapatkan produk silika yang lebih murni. Kemudian senyawa tersebut disaring dan padatnya di dipanaskan pada 110°C selama 24 jam, untuk mendapatkan silika SiO_2 .

Silika yang diperoleh kemudian dicampur dengan Na_2CO_3 dengan perbandingan mol 1 : 1 (24,4735 g SiO_2 + 43,5067 g Na_2CO_3) dihaluskan hingga halus dan homogen. Campuran dipanaskan pada 800°C selama 3 jam, reaksi yang terjadi adalah :



Kemudian Na_2SiO_3 yang terbentuk didiamkan semalam, lalu direndam dalam air demineral selama 12 jam. Endapan yang tersisa dipisahkan dari filtratnya dengan penyaringan, selanjutnya filtrat yang dihasilkan ditambah 6,0 M HNO_3 setetes demi setetes disertai pengadukan hingga terbentuk silika hidrosol, kemudian didiamkan selama dua malam agar polimerisasi asam silikat berlangsung sempurna membentuk silika hidrogel. Gel SiO_2 yang terbentuk disaring dan dicuci hingga bening kemudian dikeringkan hingga beratnya konstan dalam oven pada suhu 110°C , maka akan didapat silika gel.

4.2. Pembuatan Katalis Silika Gel / [BMIM]Cl

Katalis silika gel / [BMIM]Cl dibuat dengan cara impregnasi cairan ionik [BMIM]Cl pada pendukung katalis silika gel. Impregnasi [BMIM]Cl pada silika gel dilakukan dengan cara menambahkan sebanyak 5 g silika gel, 10 mL eter dan 1 g [BMIM]Cl dan diaduk selama 30 menit agar tercampur sempurna. Hasil dikeringkan dan dipanaskan pada 60°C selama 1 jam maka didapat katalis silika gel / [BMIM]Cl. Bentuk dari katalis hasil impregnasi dapat dilihat pada gambar 4.1.



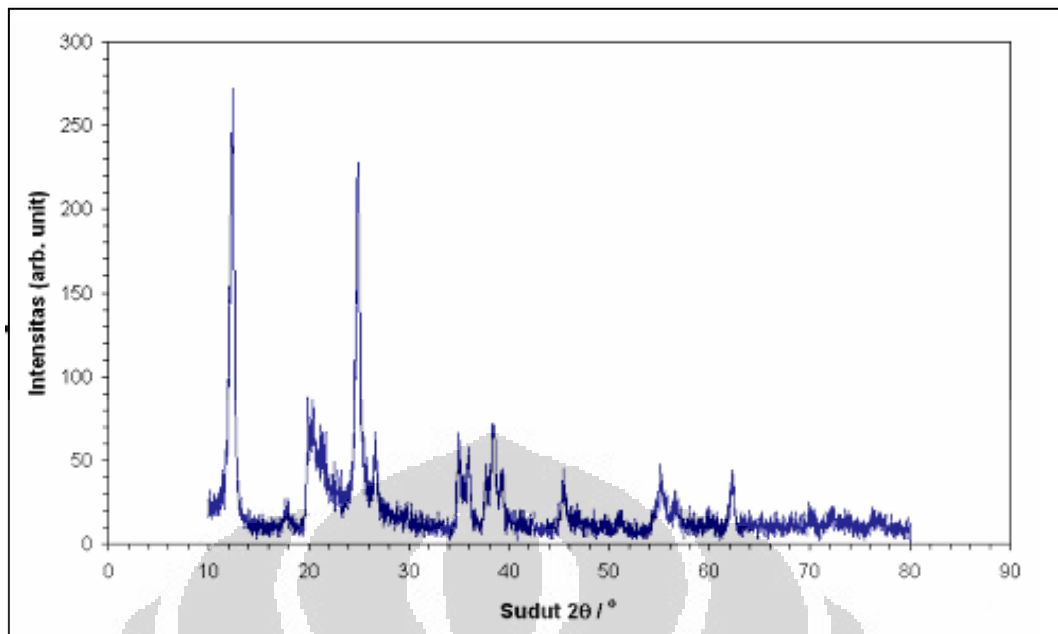
Gambar 4.1. Katalis Silika Gel / [BMIM]Cl

4.3. Karakterisasi Kaolin, Metakaolin, SiO₂, Silika Gel, Silika Gel / [BMIM]Cl

4.3.1. Analisis Difraksi Sinar X (XRD)

Pada penelitian ini kaolin yang digunakan berasal dari PT Brataco Chemica telah dikarakterisasi menggunakan XRD untuk mengetahui bentuk dari struktur kristal kaolin. Analisa dilakukan di laboratorium XRD PT BIN BATAN. Adapun hasil analisa XRD kaolin dapat dilihat pada Gambar 4.2, Tabel 4.1 dan pada Lampiran 5. Dari data defraktogram XRD kaolin yang diperoleh dapat teramati bahwa terdapat dua puncak yang mempunyai intensitas yang paling tinggi. Kedua puncak tersebut terdapat pada $2\theta = 12,41$ dan $2\theta = 24,46$ yang mempunyai kemiripan dengan 2θ kaolin literatur.

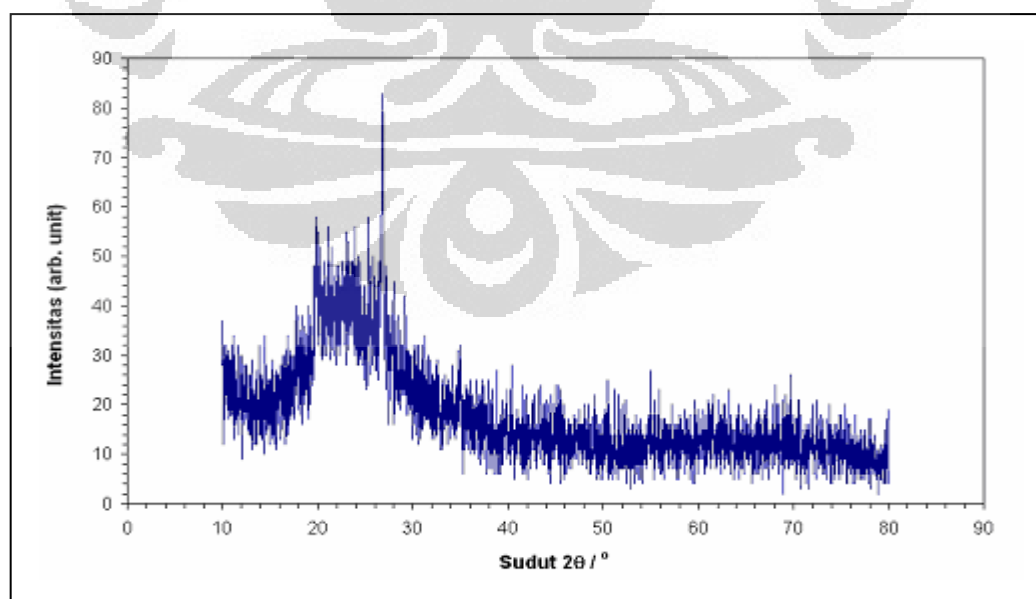
Setelah mengalami pemanasan pada 800°C selama 6 jam, struktur kaolin akan berubah menjadi metakaolin. Defraktogram metakaolin menunjukkan bahwa telah terjadi konversi kaolin menjadi metakaolin. Hal ini terlihat dengan sudah tidak ada lagi puncak karakterisasi khas kaolin pada $2\theta = 12,41$ dan $2\theta = 24,96$. Metakaolin yang teridentifikasi bersifat amorf. Difraktogram metakaolin ditunjukkan pada Gambar 4.3, Tabel 4.2 dan Lampiran 6.



Gambar 4.2. Difraktogram XRD Kaolin (Abdullah, 2010)

Tabel 4.1. Data analisa XRD kaolin

Kaolin (Sampel)		Kaolin Literatur	
2θ	Intensitas Relatif (%)	2θ	Intensitas Relatif (%)
12,42	100	12,41	99,9
24,94	86,78	24,96	61,62
19,92	25,96	20,38	59,3

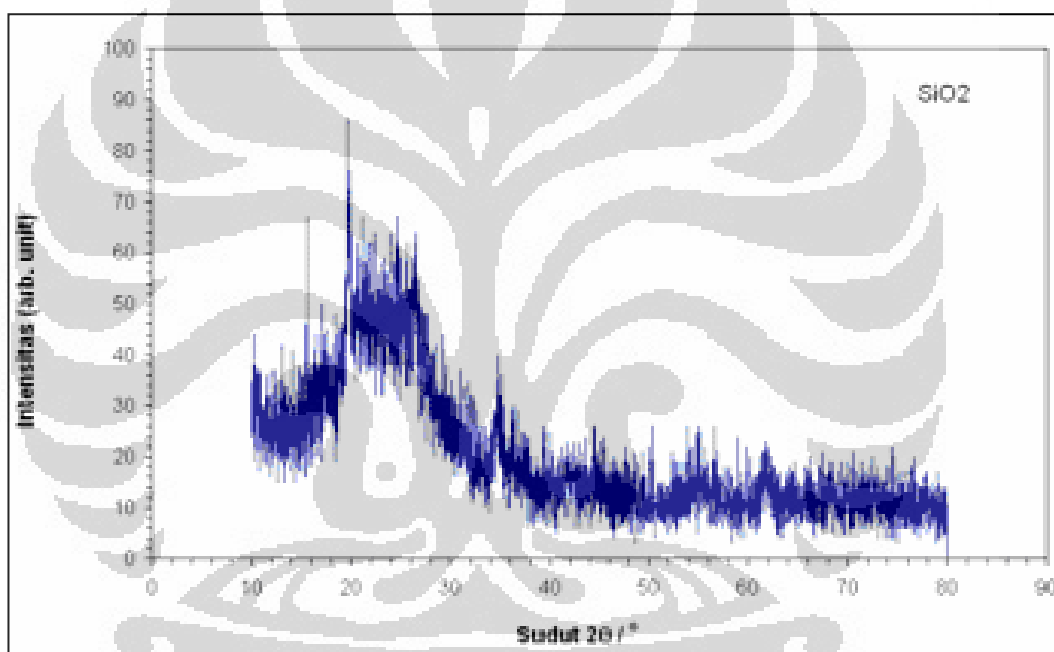


Gambar 4.3. Difraktogram XRD Metakaolin (Abdullah, 2010)

Tabel 4.2. Data analisa XRD metakaolin

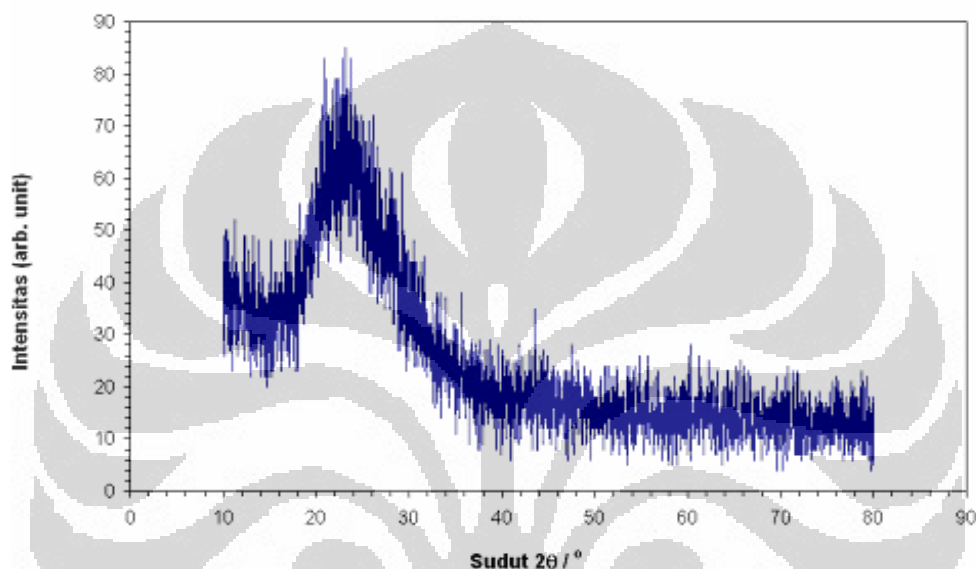
Metakaolin (Sampel)		Metakaolin Literatur	
2 θ	Intensitas Relatif (%)	2 θ	Intensitas Relatif (%)
26,83	100	26,84	100
19,90	41,63	17,24	40

Adapun hasil Analisis XRD SiO₂ dapat dilihat pada Gambar 4.4, Tabel 4.3 dan Lampiran 7 sedang hasil analisa XRD silika gel dapat dilihat pada Gambar 4.5.

**Gabar 4.4. Difraktogram XRD Silika (SiO₂) (Abdullah, 2010)****Tabel 4.3. Data hasil analisa XRD SiO₂**

SiO ₂ (Sampel)		SiO ₂ Literatur		SiO ₂ <i>Tridymite</i> Literatur	
2 θ	Intensitas Relatif (%)	2 θ	Intensitas Relatif (%)	2 θ	Intensitas Relatif (%)
19,77	100	19,92	99,90	25,66	100
26,50	83,43	26,18	23,40	27,04	74,00
34,75	43,73	34,87	22,10	34,44	40,00

Dari difraktogram XRD SiO_2 teramati bahwa terdapat satu puncak yang memiliki intensitas paling tinggi, puncak tersebut memiliki 2θ sebesar $19,77^\circ$ dan memiliki intensitas 100% yang mempunyai kemiripan dengan 2θ SiO_2 literatur. Teramati pula 2θ SiO_2 sampel sebesar $26,50^\circ$ dan 2θ sebesar $34,75^\circ$ dengan intensitas 83,43% dan 43,73% yang memiliki kemiripan dengan 2θ SiO_2 *tridymite* literatur. Sehingga dapat dikatakan SiO_2 hasil sintesis merupakan campuran SiO_2 dan SiO_2 *tridymite*.

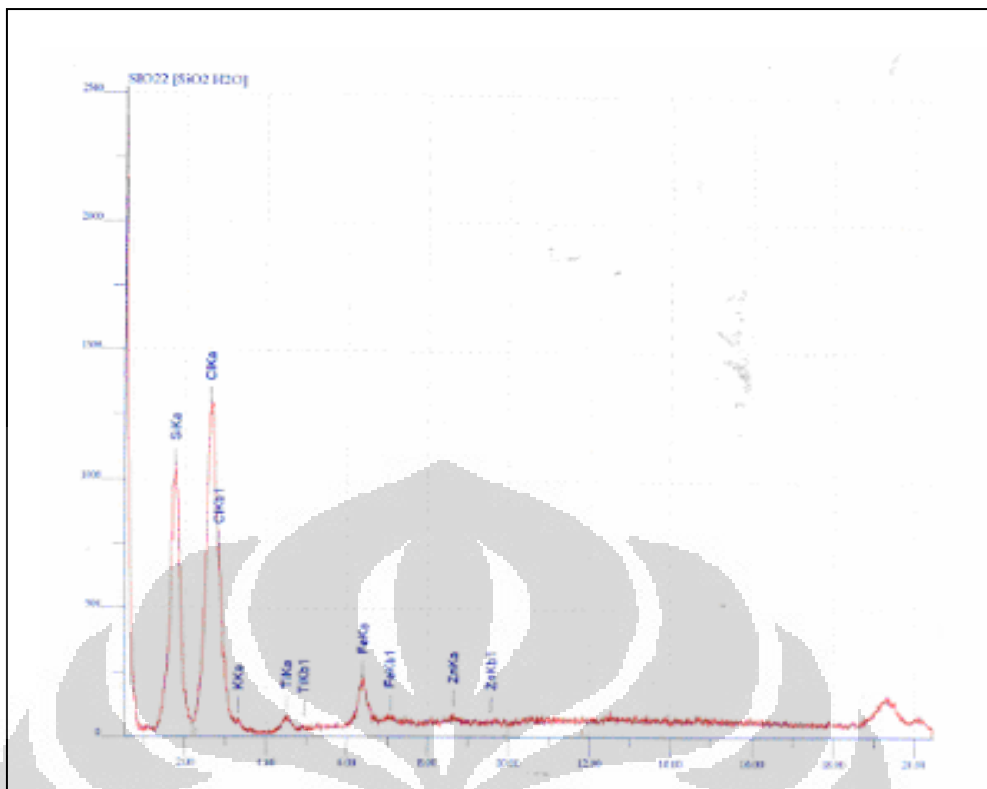


Gambar 4.5. Difraktogram XRD Silika Gel (Abdullah, 2010)

4.3.2. Analisis Fluoresensi Sinar X (XRF)

Analisis XRF merupakan analisis yang bertujuan untuk menentukan komposisi suatu unsur 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. Analisis XRF dilakukan di Laboratorium XRF Material Science Salemba.

Spektra hasil analisis XRF untuk silika gel / [BMIM]Cl dapat dilihat pada Gambar 4.6, Tabel 4.4 dan Lampiran 9.



Gambar 4.6. Spektrum XRF Katalis Silika Gel / [BMIM]Cl

Tabel 4.4. Data analisis XRF silika gel / [BMIM]Cl

Unsur (Persen Berat)					
Si	Cl	K	Ti	Fe	Zn
41,1355	44,4498	5,2692	2,6542	5,3529	0,5884

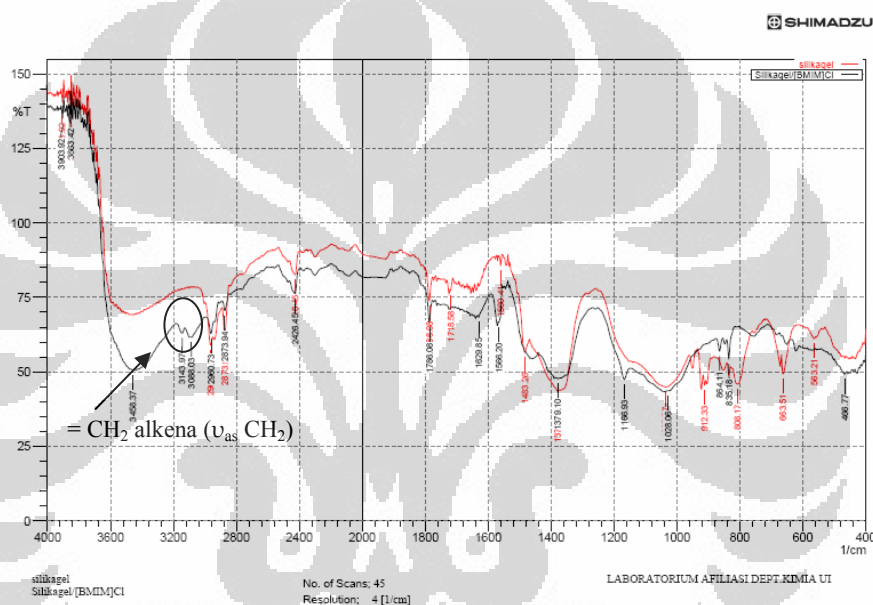
Pada katalis silika gel / [BMIM]Cl terdapat unsur Si dalam bentuk SiO_2 dan unsur Cl. Hal ini menunjukkan proses impregnasi [BMIM]Cl dalam silika gel berlangsung cukup baik.

Dari data spektra dapat diketahui bahwa terdapat beberapa puncak untuk logam lain seperti K, Ti, Fe, Zn, namun jumlahnya sangat kecil sehingga dapat diabaikan. Hal ini disebabkan logam-logam tersebut merupakan pengotor yang berasal dari bahan dasar pembuatan katalis. Dari data spektra tidak terdapat puncak logam Al, hal ini dimungkinkan karena logam Al telah larut dalam aquaregia pada saat ekstraksi SiO_2 dari kaolin.

4.3.3. 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 $4000 - 650 \text{ cm}^{-1}$. Analisa FT-IR dilakukan di Laboratorium Instrumentasi Departemen Kimia MIPA UI.

Pada penelitian ini dilakukan 2 pengukuran FT-IR, yaitu untuk, silika gel dan silika gel / [BMIM]Cl . Hasil pengukuran FT-IR untuk silika gel dan silika gel / [BMIM]Cl ini dapat dilihat pada Gambar 4.7.



Gambar 4.7. Spektrum FT-IR Silika Gel vs Silika Gel / [BMIM]Cl

Dari gambar 4.8. terlihat bahwa pada spektrum silika gel/[BMIM]Cl muncul 2 puncak pada bilangan gelombang $3088,03 \text{ cm}^{-1}$ dan $3143,97 \text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan *stretching vibration* = CH_2 alkena ($\nu_{\text{as}} \text{CH}_2$) yang berasal dari [BMIM]Cl, dimana puncak ini tidak didapati pada spektrum silika gel, sehingga dapat disimpulkan bahwa [BMIM]Cl telah terinpregnasi oleh silika gel.

4.4. Uji Daya Katalitik [BMIM]Cl dan Silika Gel / [BMIM]Cl Melalui Reaksi Esterifikasi Asam p-Hidroksi Benzoat dengan Gliserol

Pada penelitian ini dilakukan reaksi esterifikasi asam p-hidroksi benzoat sebagai senyawa yang mengandung asam karboksilat dengan gliserol yang

mempunyai tiga gugus hidroksil. Katalis asam diperlukan pada reaksi esterifikasi karena *leaving group* yang dimiliki oleh asam karboksilat bersifat kurang reaktif sehingga pada penambahan katalis reaksi akan berlangsung lebih cepat.

Proses esterifikasi dilakukan dengan dua buah katalis yaitu : katalis homogen cairan ionik atau [BMIM]Cl dan katalis heterogen silika gel / [BMIM]Cl serta aseton sebagai pelarut. Penggunaan cairan ionik sebagai katalis dilakukan dengan membandingkan aktivitas dari kedua katalis tersebut. Perbandingan mol yang digunakan adalah 1:4 antara asam p-hidroksi benzoat dan gliserol. Gliserol yang digunakan berlebih agar reaksi esterifikasi berlangsung sempurna. Produk ester yang dihasilkan selanjutnya dianalisis menggunakan kromatografi lapis tipis, GC-MS, FT-IR dan HPLC.

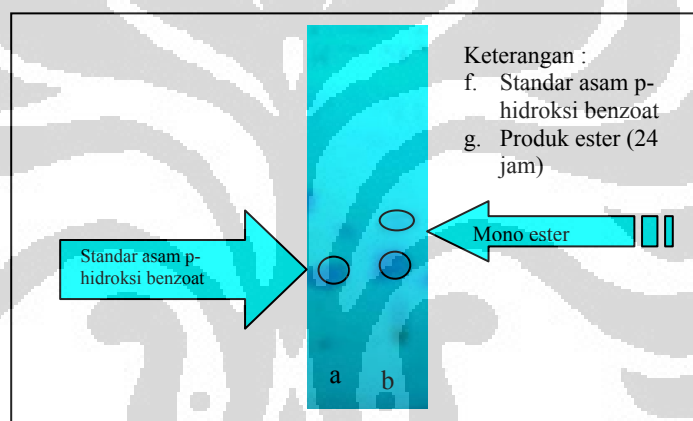
4.4.1. Reaksi esterifikasi gliserol dengan katalis [BMIM]Cl dan silika gel / [BMIM]Cl

Proses esterifikasi dilakukan menggunakan pelarut aseton untuk kedua buah katalis yaitu [BMIM]Cl dan silika gel / [BMIM]Cl. Pemilihan aseton sebagai pelarut didasarkan pada sifat aseton yang dapat melarutkan material awal katalis dengan baik. Di samping itu toksisitas aseton pun relatif lebih rendah bila dibandingkan dengan piridin ataupun DMF sebagai pelarut yang sering digunakan dalam reaksi esterifikasi. Selain itu suhu yang diperlukan relatif lebih rendah bila dibandingkan dengan pelarut DMSO. Alasan pemilihan penggunaan katalis [BMIM]Cl karena katalis tersebut selain ramah lingkungan tidak mudah menguap dan dapat bekerja pada suhu rendah. Pada penelitian ini katalis [BMIM]Cl yang digunakan sebanyak 0,5 g, sedangkan katalis silika gel/[BMIM]Cl sebanyak 0,5 g dan 1 g.

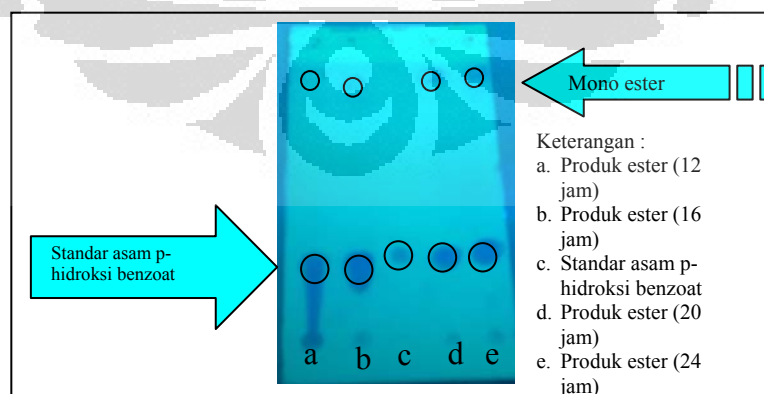
Proses esterifikasi diawali dengan mencampurkan 0,2762 g (2 mmol) asam p-hidroksi benzoat dan 0,730 g (8 mmol) gliserol dengan, 20 mL pelarut aseton, diaduk hingga seluruh komponen larut, (perbandingan mol asam p-hidroksi benzoat : gliserol = 1 : 4 adalah kondisi optimum pada reaksi esterifikasi asam p-hidroksi benzoat dengan gliserol yang telah dilakukan oleh Lila Muzdalifah, 2009). Setelah campuran larut dilakukan penambahan katalis sebanyak 0,5 g untuk [BMIM]Cl sedangkan untuk silika gel / [BMIM]Cl

sebanyak 0,5 g dan 1 g. Proses katalitik dilakukan menggunakan refluks pada temperatur 55 - 60°C selama 24 jam.

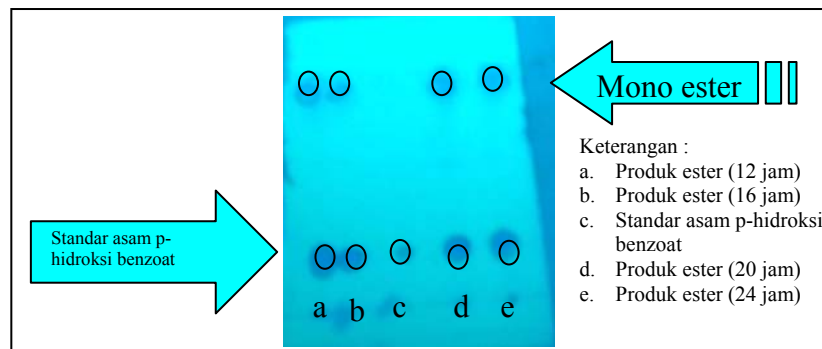
Pengujian hasil esterifikasi dilakukan menggunakan KLT untuk mengetahui apakah telah terbentuk ester yang diinginkan. Untuk proses yang menggunakan katalis silika gel / [BMIM]Cl pengujian dilakukan pada 12 jam pertama, 16 jam, 20 jam dan 24 jam, sedang untuk proses menggunakan [BMIM]Cl hanya dilakukan pada 24 jam. Eluen yang digunakan dalam pengujian KLT adalah campuran n-heksan dan etil asetat dengan perbandingan 7:3. Hasil KLT menunjukkan adanya bercak baru selain bercak standar. Bercak baru tersebut dianggap produk ester yang terbentuk. Hasil analisis KLT setelah 24 jam dapat dilihat pada plat silika di bawah ini.



Gambar. 4.8. Hasil KLT Reaksi Esterifikasi Gliserol Menggunakan Katalis [BMIM]Cl

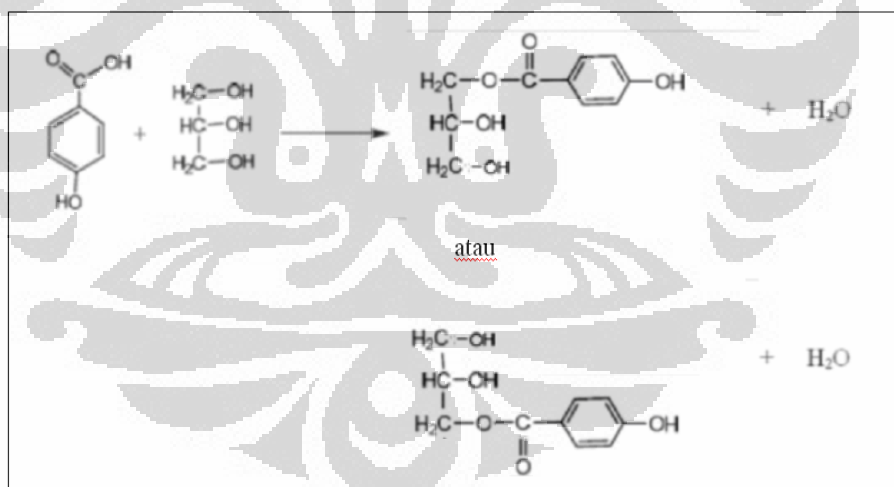


Gambar. 4.9. Hasil KLT Reaksi Esterifikasi Gliserol Menggunakan Katalis Silika Gel / [BMIM]Cl 0,5 g



Gambar. 4.10. Hasil KLT Reaksi Esterifikasi Gliserol Menggunakan Katalis Silika Gel / [BMIM]Cl 1 g.

Pada gambar 4.8, 4.9 dan 4.10 terlihat bahwa pada totalan asam p-hidroksi benzoat terdapat satu bercak sedang pada totalan produk ester semuanya memberikan dua bercak. Bercak pada posisi bawah sama dengan bercak asam p-hidroksi benzoat, oleh karena itu dapat dikatakan bercak tersebut merupakan bercak dari asam p-hidroksi benzoat. Sedang untuk bercak pada posisi atas merupakan bercak dari ester yang terbentuk yaitu monoester, dari gugus –OH primer. Produk ester yang mungkin terbentuk dapat dilihat reaksi di bawah ini



Gambar. 4.11. Produk Ester

4.4.2. Pemurnian Produk Esterifikasi

Proses pemurnian produk esterifikasi yang terbentuk dilakukan dengan cara ekstraksi menggunakan kloroform. Pertama-tama setelah reaksi selesai, campuran didinginkan terlebih dahulu. Untuk reaksi yang menggunakan katalis heterogen silika gel / [BMIM]Cl, terlebih dahulu dilakukan pemisahan katalis dari

campuran reaksi dengan cara disaring. Setelah dingin, campuran ditambah dengan kloroform dengan tujuan agar ester yang terbentuk dan sisa asam p-hidroksi benzoat terdistribusi dalam fasa organik kloroform.

Penetralan dilakukan untuk menghilangkan sisa asam p-hidroksi benzoat dan katalis asam yaitu dengan penambahan larutan NaHCO_3 10%. Proses penetralan diidentifikasi dengan alat pH meter hingga nilai pH menunjukkan angka sekitar 7.

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 Na_2SO_4 anhidrat. Penggunaan padatan Na_2SO_4 anhidrat ini adalah untuk menarik sisa air yang mungkin masih ada dalam fasa organik. Selanjutnya fasa organik disaring dari Na_2SO_4 anhidrat dan diuapkan hingga diperoleh produk ester yang diinginkan. Ester yang diperoleh berbentuk cairan yang lengket berwarna coklat dan dapat dilihat pada Gambar 4.12.



Gambar 4.12. Ester Hasil Reaksi

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, HPLC, GC-MS.

4.5. Analisis Hasil Reaksi Esterifikasi

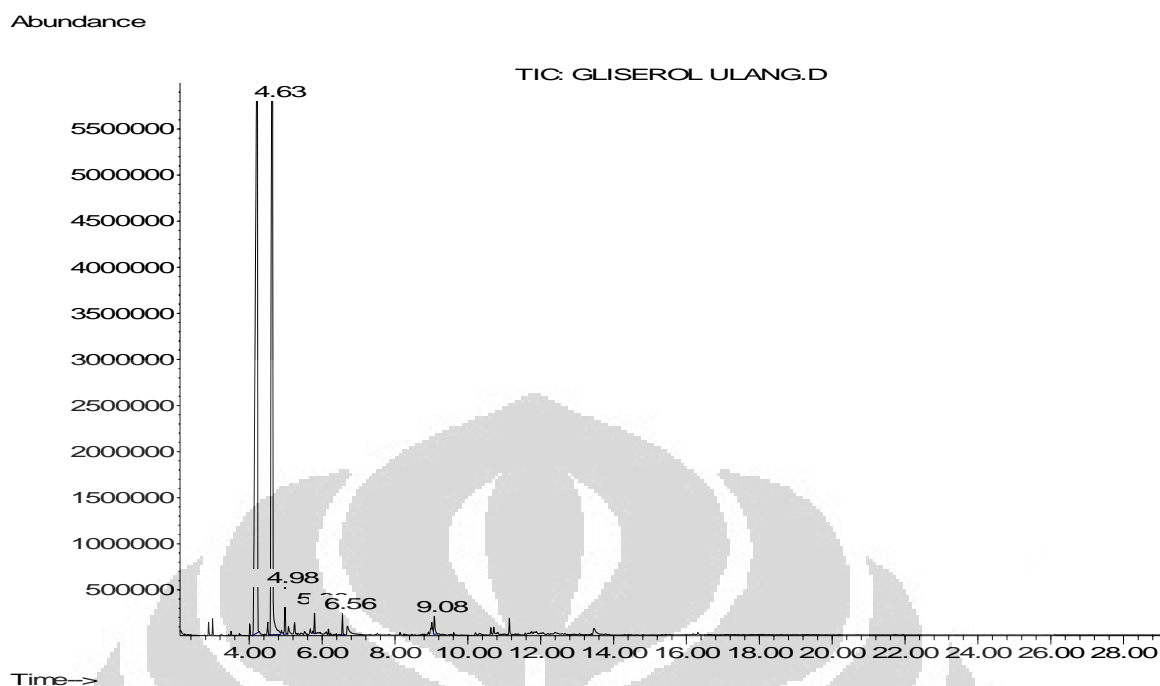
4.5.1. Analisis GC-MS

Gas Chromatografi – Mass Spectroscopy (GC-MS) adalah metode analisis yang dihubungkan untuk dikombinasikan menjadi metode analisa campuran senyawa kimia. Kromatografi gas merupakan teknik pemisahan campuran kimia menjadi masing masing komponennya yang ideal, sedang spektrometer masa merupakan teknik identifikasi sampel yang baik. Dengan menggabungkan dua metode ini maka dapat dihitung senyawa apa saja yang terkandung dalam suatu campuran baik secara kuantitatif maupun secara kualitatif. Analisis GC-MS dilakukan di Puslabfor Mabas Polri dengan spesifikasi alat sebagai berikut :

Sampel injeksi	: 1 μ L
Kolom	: HP -5 (panjang 30 m diameter 0.5 mL, tebal 0.25 μ L)
Gas pembawa	: N ₂
Total flow	: 104 μ L / menit
Run time	: 30 menit
Suhu oven	: 50 °C
Suhu injector	: 290 °C
Suhu aux	: 290 °C

4.5.1.1. Analisis Esterifikasi Asam p-Hidroksi Benzoat dengan Gliserol Menggunakan Katalis [BMIM]Cl

Pada penelitian ini dilakukan untuk mengetahui produk ester yang terbentuk baik secara kualitatif dan kuantitatif dari esterifikasi asam p-hidroksi benzoat dengan gliserol menggunakan katalis cairan ionik, [BMIM]Cl 0,5 g. Hasil analisis dapat dilihat pada Gambar. 4.13 Tabel 4.5. dan Lampiran 18



Gambar 4.13. Kromatografi GC-MS Hasil Analisis Esterifikasi Gliserol Menggunakan 0,5 g Katalis [BMIM]Cl

Tabel 4.5. Data hasil analisis esterifikasi gliserol menggunakan 0,5 g katalis [BMIM]Cl.

No.	Nama	RT	Persen Area	Quality (kemiripan)
1.	1,3-Dioxolane-4-methanol, 2,2-dimethyl	4,222	51,70	90
2.	Phenol	4,633	43,09	91
3.	1-Bhutil-3-methyl-2,4,5-trioxoimidazoline	9,010	0,72	94

Dari kromatogram dapat diketahui bahwa ternyata senyawa yang terbentuk pada RT 9,10 persen area 0,72 adalah 1-Buthyl-3-methyl-2,4,5-trioxoimidazoline dengan kualitatif 94. Hal ini menunjukkan bahwa katalis 1-Butil-3-metilimidazolium klorida, [BMIM]Cl ikut bereaksi menyerang substrat. Karena katalis tersebut terlalu reaktif, maka untuk mengurangi kereaktifan katalis tersebut [BMIM]Cl diimpregnasi dengan silika gel.

4.5.2. Analisis FT – IR

Spektrometri FT-IR merupakan metode yang digunakan untuk menentukan gugus fungsi yang terdapat pada suatu senyawa. Spektrum yang dihasilkan berupa puncak serapan pada daerah panjang gelombang tertentu. Daerah spektrum infra merah terdapat pada daerah $4000 - 650 \text{ cm}^{-1}$ Identifikasi gugus fungsi dari puncak serapan yang terdapat pada spektrum dapat dilihat pada Tabel 4.6. dan Lampiran 11 – 14.

Tabel 4.6. Identifikasi Gugus Fungsi Spektrum FT-IR dengan Katalis Silika Gel / [BMIM]Cl 0,5 g dan 1 g

No.	Katalis silika gel/[BMIM]Cl 0,5 g		Katalis silika gel/[BMIM]Cl 1 g	
	Bilangan gelombang cm^{-1}	Identifikasi gugus fungsi	Bilangan gelombang cm^{-1}	Identifikasi gugus fungsi
1.	3018,60	-OH fenolik	3018,60	-OH fenolik
2.	2922,16	-CH ₂ - -CH-	2930,56	-CH ₂ - -CH-
3.	1710,86	C=O ester	1712,79	C=O ester
4.	1220,94	C-O ester	1222,87	C-O ester

Puncak serapan ester yang khas terdapat pada bilangan gelombang 1750-1720 cm^{-1} yaitu untuk mengidentifikasi gugus karbonil (C = O) ester. Selain itu puncak serapan uluran C-O ester terdapat pada bilangan gelombang 1300-1000 cm^{-1}

Dari data spektra FT-IR untuk esterifikasi dengan variasi katalis 0,5 g dan 1 g terlihat bahwa puncak serapan pada bilangan gelombang 1710,86 cm^{-1} , 1712,79 cm^{-1} mengidentifikasi gugus fungsi karbonil (C=O) ester. Kemudian terdapat puncak serapan pada bilangan gelombang 1220,94 cm^{-1} , 1222,87 cm^{-1} merupakan uluran C-O ester dan -OH fenolik pada bilangan gelombang 3018,60 cm^{-1} . Pita serapan 2830,56 cm^{-1} , 2922,16 cm^{-1} menunjukkan adanya gugus alkil yang berasal dari gliserol. Spektrum FT-IR telah menunjukkan terbentuknya ester.

4.5.3. Analisis HPLC

Pada penelitian ini pengukuran hasil esterifikasi dengan instrumen HPLC dilakukan di Laboratorium Instrumen Departemen Kimia UI, dengan kondisi alat sebagai berikut :

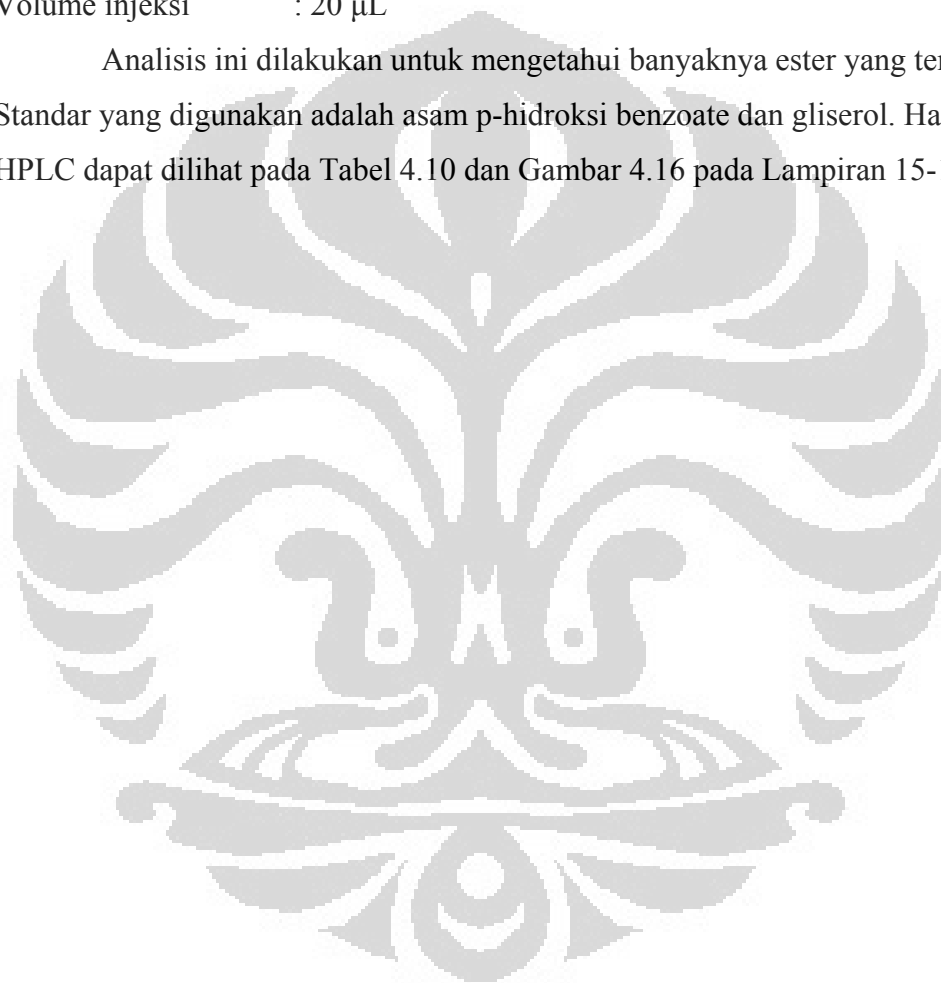
Merek : Shimadzu, CT-10AS

Kolom : C18

Eluen : Metanol : air = 1: 4

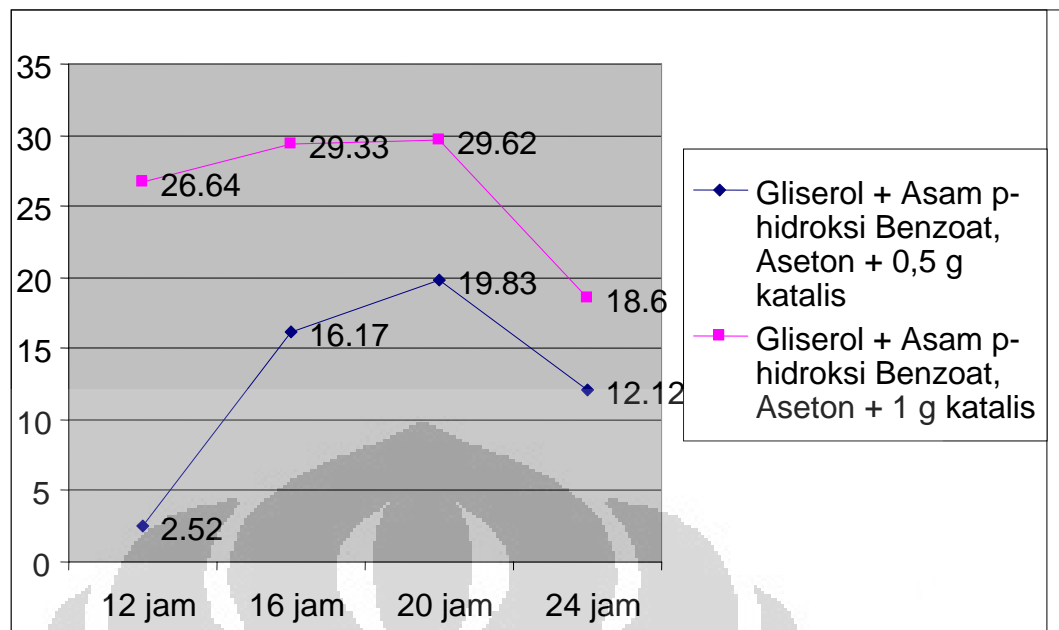
Volume injeksi : 20 μ L

Analisis ini dilakukan untuk mengetahui banyaknya ester yang terbentuk. Standar yang digunakan adalah asam p-hidroksi benzoate dan gliserol. Hasil analisis HPLC dapat dilihat pada Tabel 4.10 dan Gambar 4.16 pada Lampiran 15-18



Tabel 4.7. Data hasil analisis HPLC reaksi esterifikasi

	Senyawa	12 jam			16 jam			20 jam			24 jam		
		RT	Area	% Hasil Produk	RT	Area	% Hasil Produk	RT	Area	% Hasil Produk	RT	Area	% Hasil Produk
Gliserol + Asam p-hidroksi Benzoat, Aseton + 0,5 g katalis	Asam	6,489	66105	2,52	6,513	12803	16,17	6,511	15923	19,83	6,461	120359	12,12
	Ester	10,004	1680		9,942	2471		9,346	3940		9,319	16596	
Gliserol + Asam p-hidroksi Benzoat, Aseton + 1 g katalis	Asam	6,455	40247	26,64	6,459	36130	29,33	6,460	41372	29,62	6,463	61879	18,60
	Ester	9,346	12664		9,476	12079		9,314	14404		9,391	10952	
	Ester	11,665	1950		11,891	2913		115,007	3004		11,650	3185	



Gambar 4.14. Grafik Persen Hasil Produk

Dari data di atas terlihat bahwa persen hasil produk baik yang menggunakan katalis sebanyak 0,5 g dan 1 g dengan variasi waktu 12, 16, 20 jam cenderung naik, namun pada variasi waktu 24 jam turun. Hal ini disebabkan pada variasi waktu 24 jam katalis silika gel / [BMIM]Cl terhalang karena permukaan sisi aktif katalis tertutupi oleh H_2O yang berasal dari hasil samping reaksi esterifikasi. Sehingga kereaktifan katalis menurun, akibatnya terjadi penurunan produk.

Kondisi optimum reaksi esterifikasi gliserol baik yang menggunakan katalis sebanyak 0,5 g dan 1 g tercapai pada variasi waktu 20 jam dengan persen hasil produk sebanyak 19,83% untuk penambahan 0,5 g katalis dan persen hasil produk sebanyak 29,62% untuk penambahan 1 g katalis.

Persen hasil produk menggunakan katalis sebanyak 1 g lebih besar dibandingkan dengan persen hasil produk yang menggunakan katalis sebanyak 0,5 g.

Reaksi esterifikasi asam p-hidroksi benzoat dengan gliserol, pelarut aseton dilakukan tanpa menggunakan katalis. Pada reaksi ini terjadi perubahan warna dari tidak berwarna menjadi berwarna coklat. Analisis dengan FTIR menunjukkan terbentuknya ester sedang dengan HPLC tidak terdeteksi.

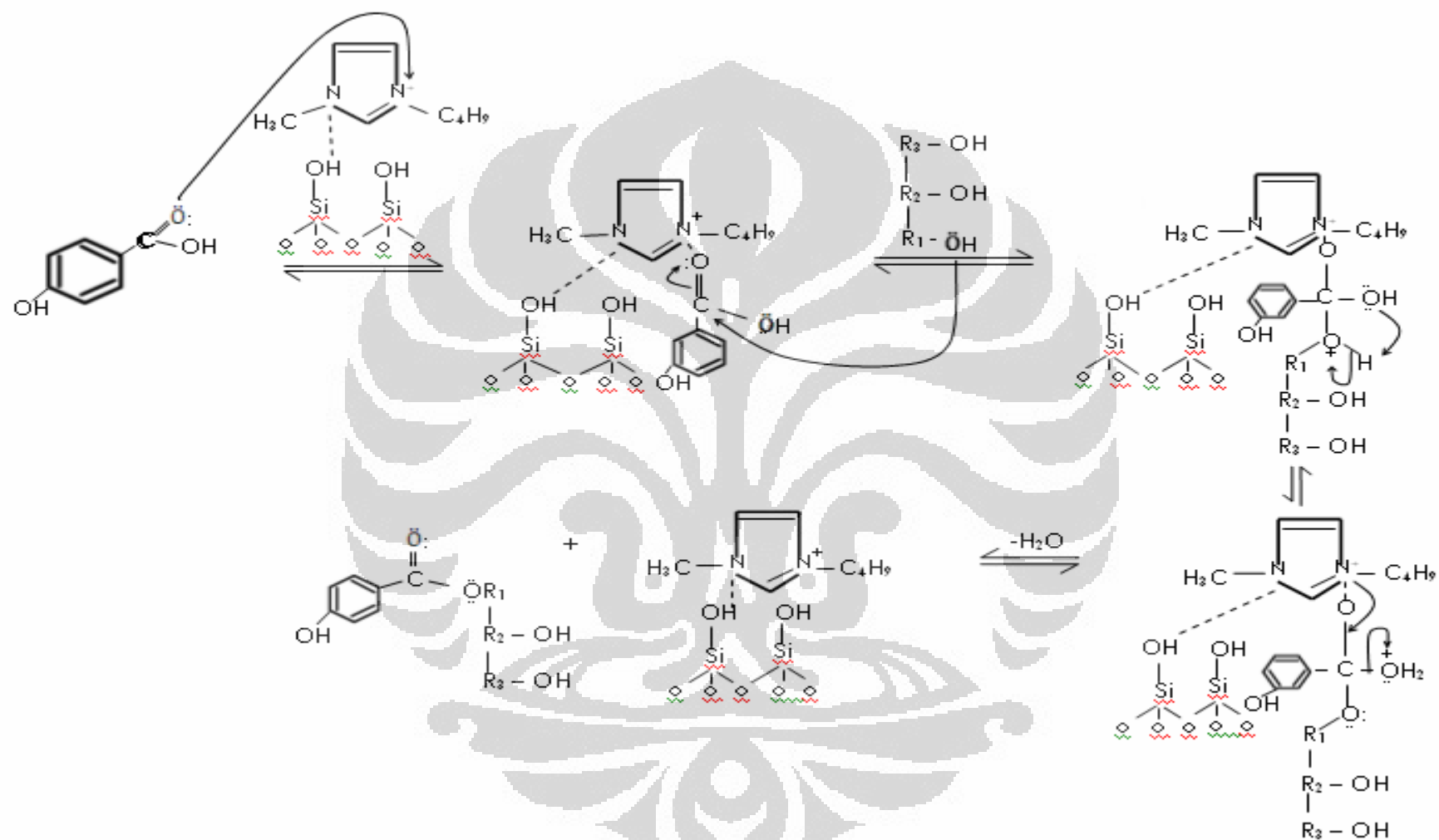
4.6. Mekanisme Reaksi

Mekanisme reaksi esterifikasi asam p-hidroksi benzoat dengan gliserol menggunakan katalis silika gel / [BMIM]Cl dapat dilihat pada Gambar 4.17.

Reaksi esterifikasi merupakan reaksi pembentukan ester dari suatu asam karboksilat dan alkohol. Mekanisme reaksi pembentukan ester untuk reaksi yang menggunakan katalis silika gel / [BMIM]Cl mengikuti mekanisme esterifikasi Fieser, dimana terjadi beberapa tahapan (Fieser, Fieser, 1967).

Mula – mula terjadi interaksi elektron yang berasal dari pasangan elektron bebas dari atom oksigen karbonil ke atom nitrogen sehingga elektrofilisitas atom karbon meningkat. Kemudian atom karbonil diserang oleh atom oksigen yang memiliki pasangan elektron bebas dari gliserol yang bersifat nukleofilik sehingga oksigen bermuatan positif. Setelah itu atom hidrogen pindah ke gugus OH tetangganya, kemudian H₂O lepas dan oksigen yang berinteraksi dengan nitrogen membentuk ikatan rangkap kembali dengan atom karbon maka terbentuk ester dan katalis diperoleh kembali.

Pada katalis silika gel / [BMIM]Cl yang berperan dalam reaksi adalah sisi asam Lewisnya ($-N^+$).



Gambar 4.16. Mekanisme reaksi esterifikasi asam p-hidroksi benzoat dengan gliserol menggunakan katalis silika gel / [BMIM]Cl

BAB 5

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1. Kesimpulan

Dari hasil penelitian ini dapat disimpulkan bahwa :

1. Dari hasil karakterisasi GC-MS reaksi esterifikasi asam p-hidroksi benzoat dengan gliserol menggunakan katalis [BMIM]Cl tidak menunjukkan terbentuknya ester.
2. Sintesis katalis silika gel / [BMIM]Cl telah berhasil dilakukan dengan kaolin sebagai sumber silika.
3. Silika gel / [BMIM]Cl dapat digunakan sebagai katalis untuk reaksi esterifikasi asam p-hidroksi benzoat dengan gliserol dan pelarut aseton membentuk monoester pada kondisi optimum menggunakan katalis sebanyak 1g ([BMIM]Cl : SiO₂ = 1 : 5) dengan waktu reaksi 20 jam dan persen hasil produk sebanyak 29,62%.

5.2. Saran

Pada reaksi esterifikasi asam p-hidroksi benzoat dengan gliserol menggunakan katalis silika gel / [BMIM]Cl, perlu dilakukan reaksi esterifikasi menggunakan katalis silika gel sebagai pembanding.

DAFTAR REFERENSI

- Abdullah, Iman. 2010. *Mobilisasi Asam Bronsted dan Lewis pada SiO₂ : Karakterisasi dan Uji Katalis Terhadap Esterifikasi Asam-4-Hidroksi Benzoat dengan Sukrosa*. FMIPA UI. Depok
- Alexander, G. 1967. *Silica and Me*. Doubledey Company. Inc. New York
- Earle, Martyn J. and Kenneth R. Seddon. Ionic Liquids. Green Solvent for Future. *Pure Appl. Chem.*, Vol. 72, No. 7, pp. 1391–1398, (IUPAC 2000)
- Fauziah, Norma. 2009. *Studi Reaksi Esterifikasi Asam p-Hidroksi Benzoat dengan Etilen Glikol Menggunakan Katalis Asam Homogen dan Heterogen*. FMIPA UI. Depok
- Fessenden, R.J & J.S. Fessenden. 1992. *Kimia Organik Jilid 2*. Terj. Dari *Organic chemistry*, oleh Pudjaatmaka, A.H. Erlangga, Jakarta: xv + 525 hlm.
- Fieser and Fieser. 1967. *Reagents for Organic Synthesi.*, vol 1. Elvisier Publishing Company
- Fleming, I & Williams, D.H. 1980. *Spectroscopic methods in organic chemistry*: London: McGraw-Hill
- http://www.sydneyconstructionmaterials.com/images/kaolin_400x264.jpg, 1 Mei 2010, pukul 11.00.
- Muzdalifah, Lila. 2009. *Reaksi Esterifikasi Asam p-Hidroksi Benzoat Dengan Gliserol Menggunakan Katalis Asam*. Departemen Kimia UI. Depok
- Patmawinata, Kosasih. 1991. *Pengantar Kromatografi. TRJ. Dari Introductions To Chromatography*. Terjemahan dari *Introductions To Chromatography*. Oleh Giffer, Roy, J, Bobbitt, James, M, Schwarting, Arthur, E. Penerbit ITB Bandung
- Riyanto, Ari Fajar. 2007. *Studi reaksi Katalitik O-metilasi Fenol dan Metanol Menjadi Anisol Dengan Menggunakan Katalis Zeolit X Dalam Fasa Cair*. Departemen Kimia UI. Depok
- Sastrohamidjojo, Hardjono. 1992. *Spektroskopi Infra Merah*. Liberty. Yogyakarta
- Sastrohamidjojo, Hardjono. 2001. *Spektroskopi*. Liberty. Yogyakarta
- Scoot, RPW, Simpson, CF. 1953. *Silica Gel and Bonded Phases*, Chemistry Department, University of London

Sebesta, R. et al. Catalysts with ionic tag and their use in ionic liquids. *Green Chem.*, 2008, 10, 484 – 496

Sunardi. 2006. *Diktat Kuliah Cara Cara Pemisahan*. Departemen Kimia FMIPA UI. Depok

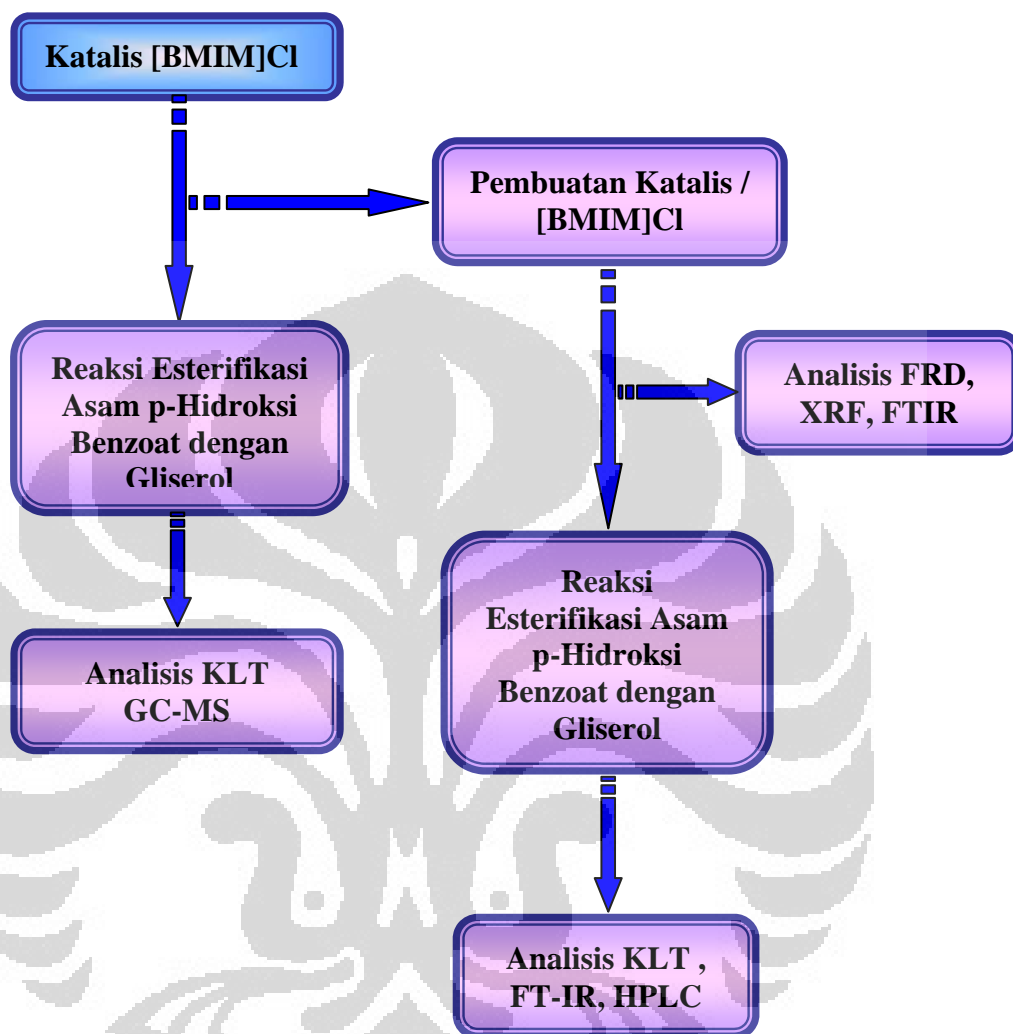
Tokuda, Hiroyuki et al. 2004. Physicochemical Properties and Structures of Room Temperature Ionic Liquids. 1. Variation of Anionic Species. *J. Phys. Chem.* 108, 16593-16600

Wibowo, Widayanti. 2004. *Hand Out Kuliah Kapita Selekt Kimia Fisik IV: Katalis Heterogen dan Reaksi Katalisis*. Departemen Kimia FMIPA UI. Depok :

www.ima-eu.org/eka.html, 1 Mei 2010, pukul 20:30

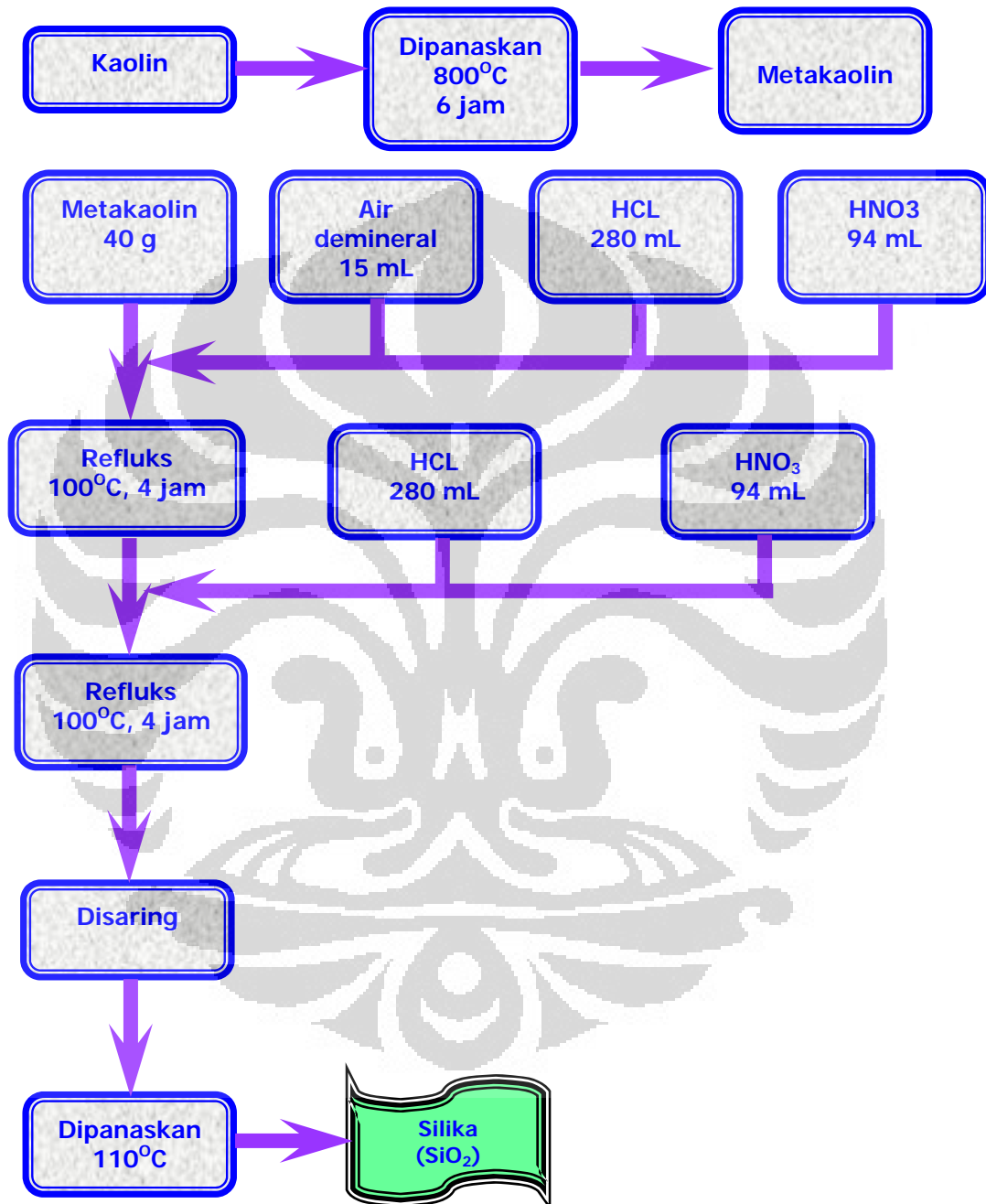


Lampiran 1 : Diagram Alir Prosedur Kerja

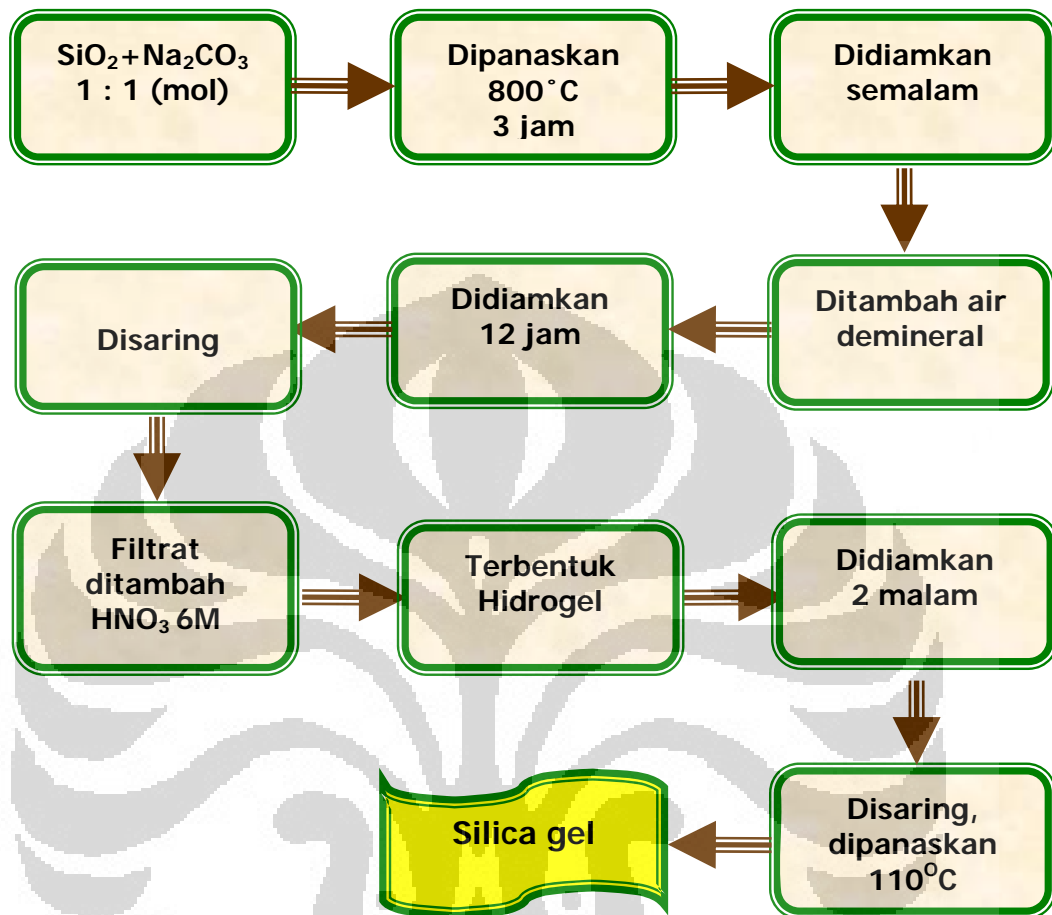


Lampiran 2 : Bagan Kerja

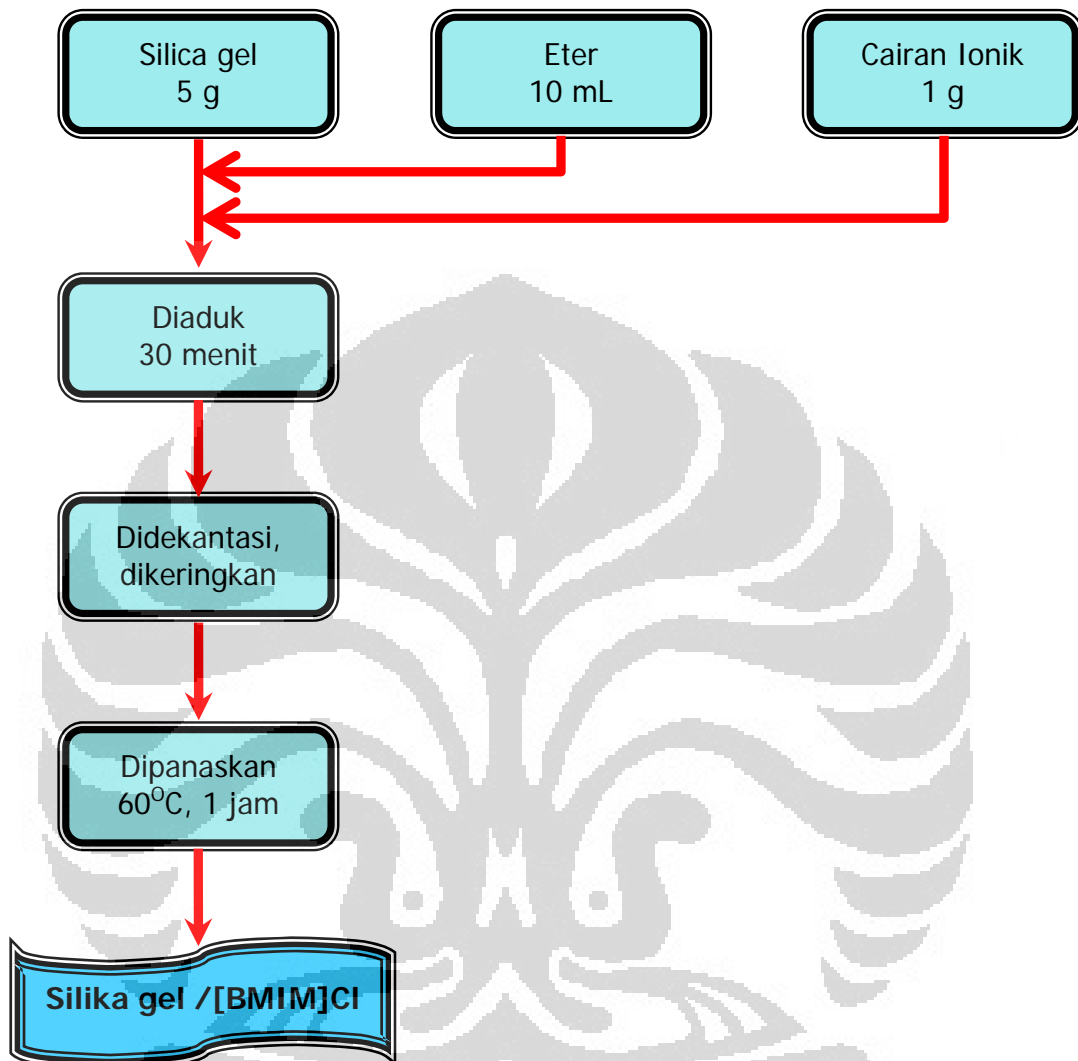
1. Pembuatan Katalis silika gel / [BMIM]Cl

a. Ekstraksi SiO_2 dan Kaolin

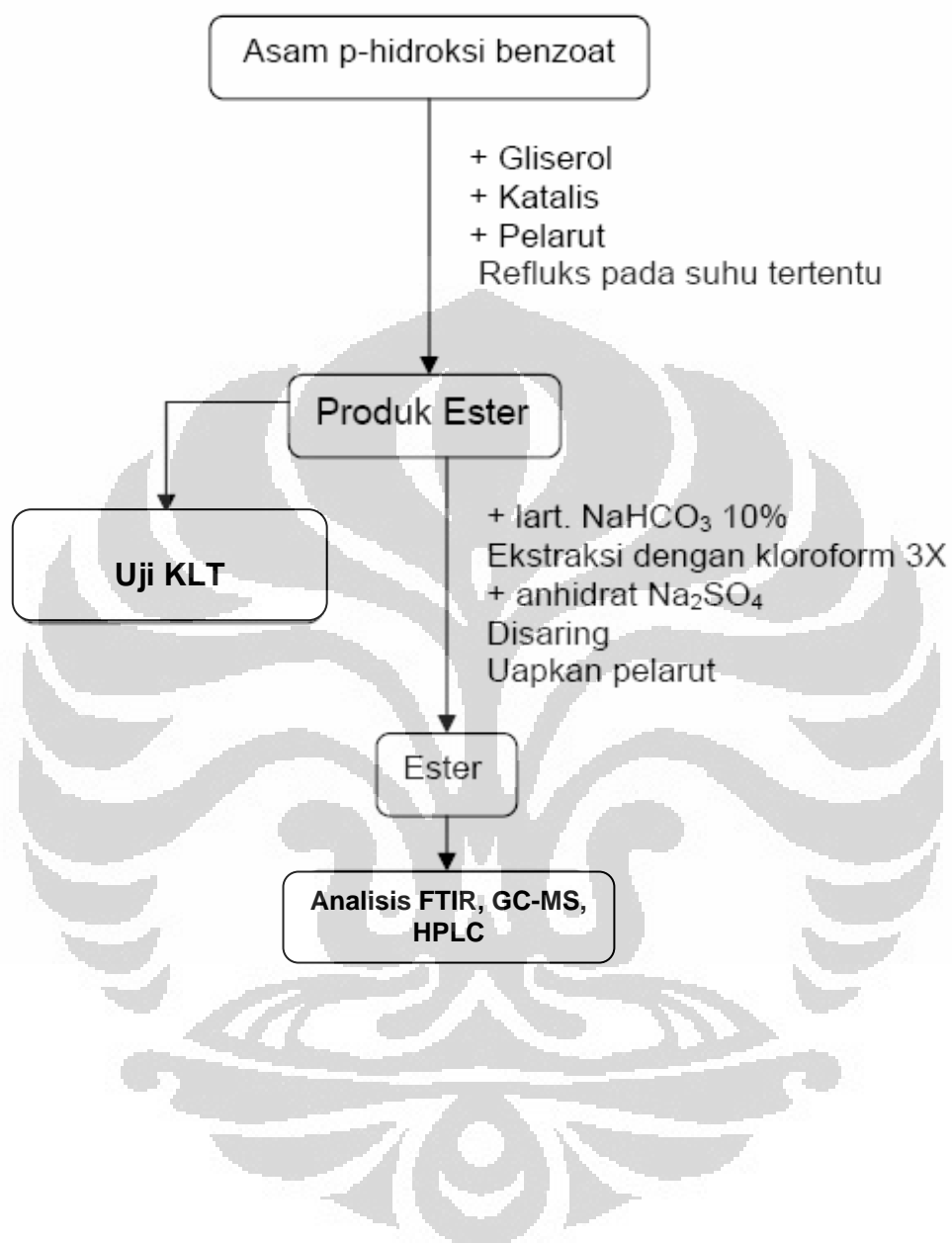
b. Pembuatan Silika Gel



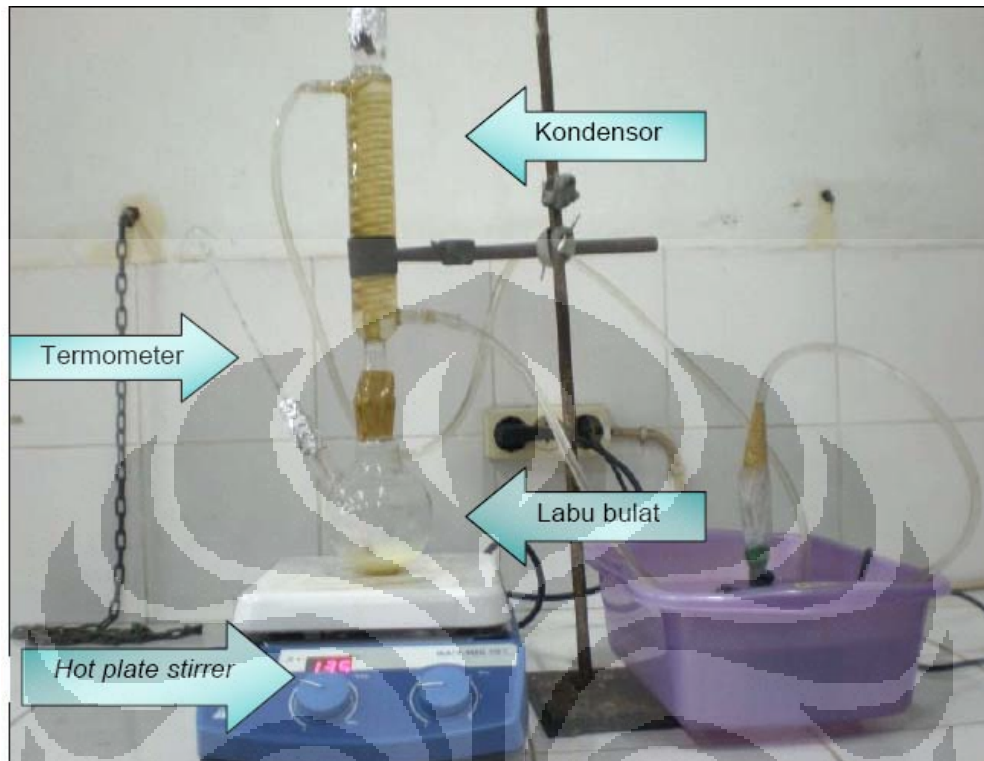
c. Pembuatan Katalis silika gel / [BMIM]Cl



2. Reaksi Esterifikasi Asam p-Hidroksi Benzoat dengan Gliserol



Lampiran 3 : Peralatan Reaksi

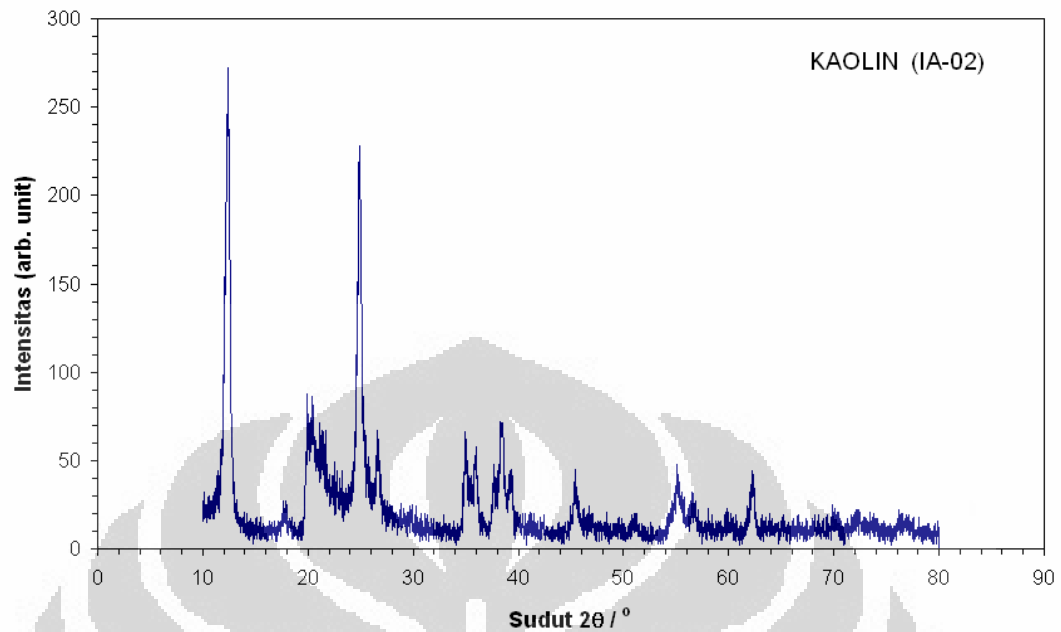


Lampiran 4 : Instrumen untuk pengukuran

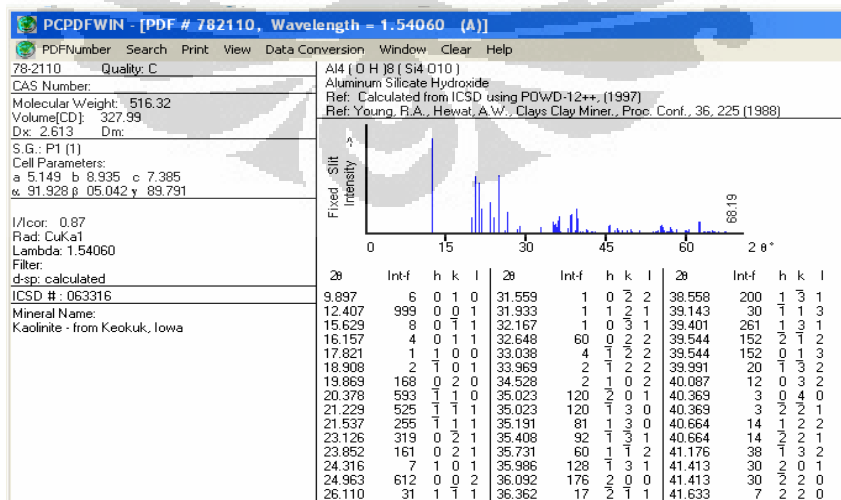
Gambar Instrumen FT-IR



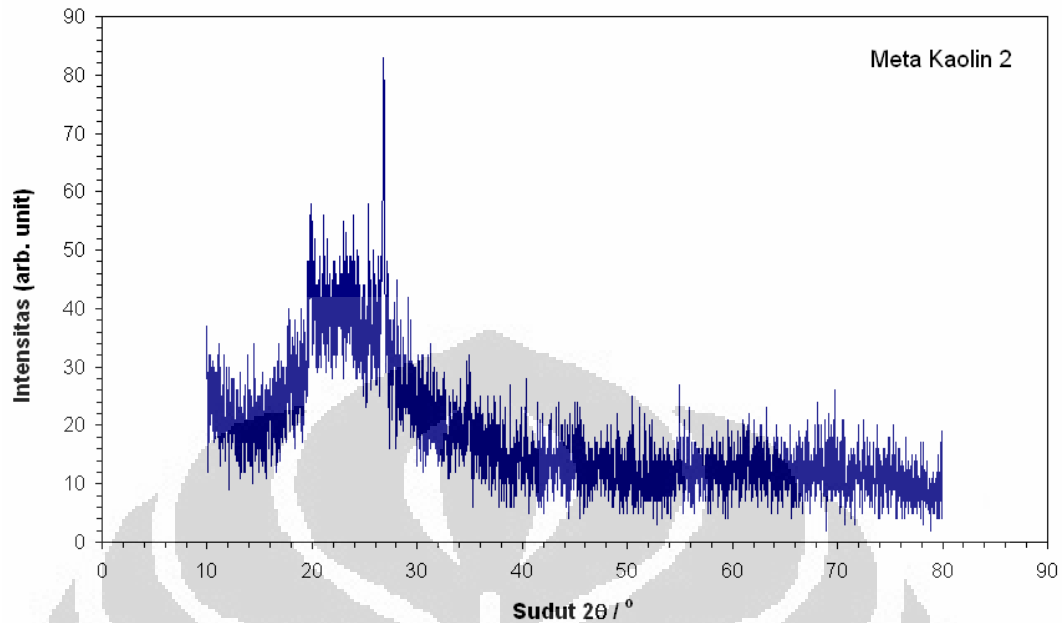
Lampiran 5 : Difraktogram XRD Kaolin



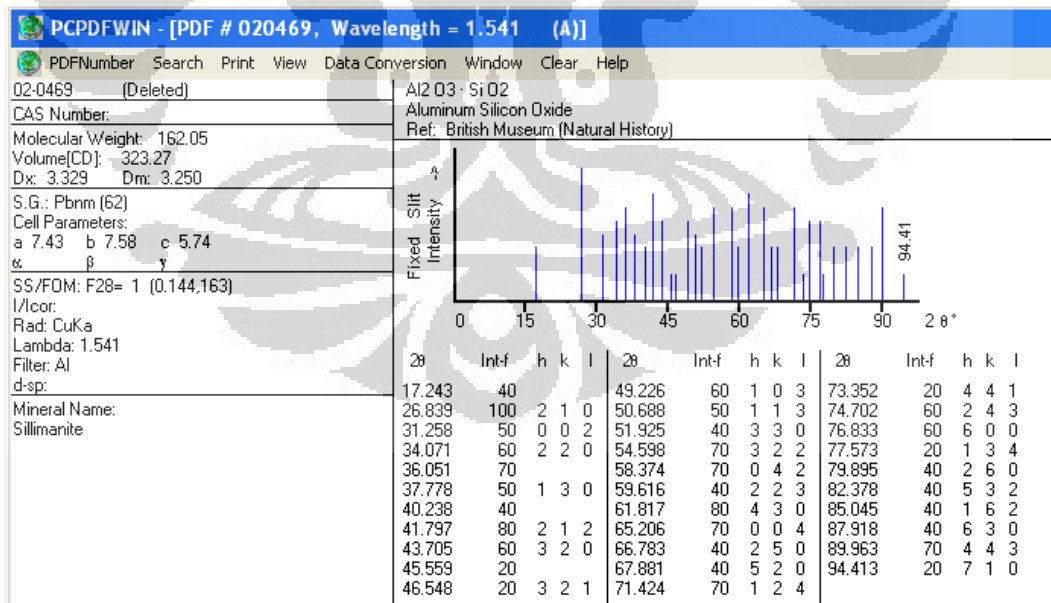
No.	Pos. [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
1	12.4203	7.1267	100
2	17.8667	4.96464	5.01
3	19.9207	4.45714	25.96
4	21.4346	4.14564	18.79
5	24.9228	3.57276	86.78
6	26.6675	3.34285	18.6
7	34.9752	2.56552	20.11
8	35.9669	2.49703	16.36



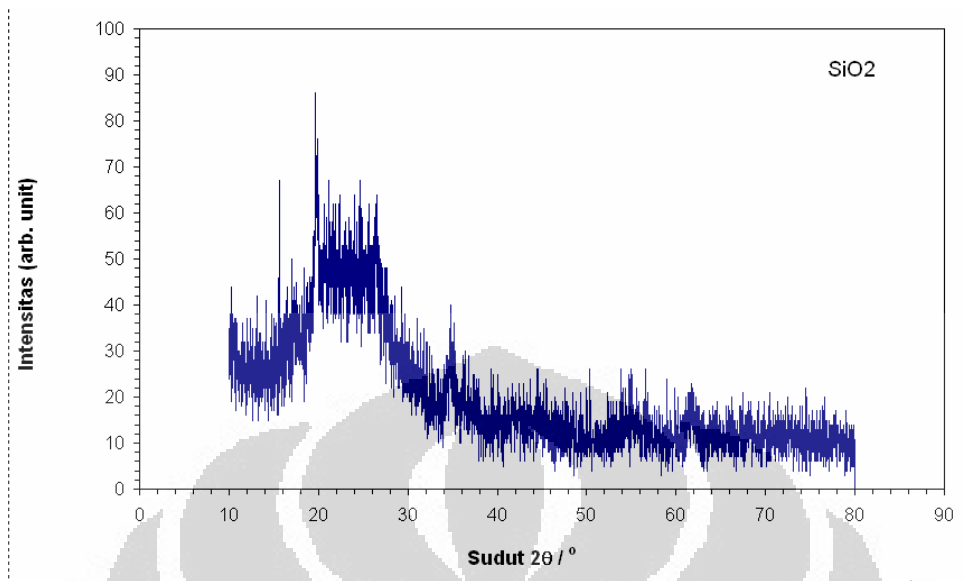
Lampiran 6 : Difraktogram XRD Metakaolin



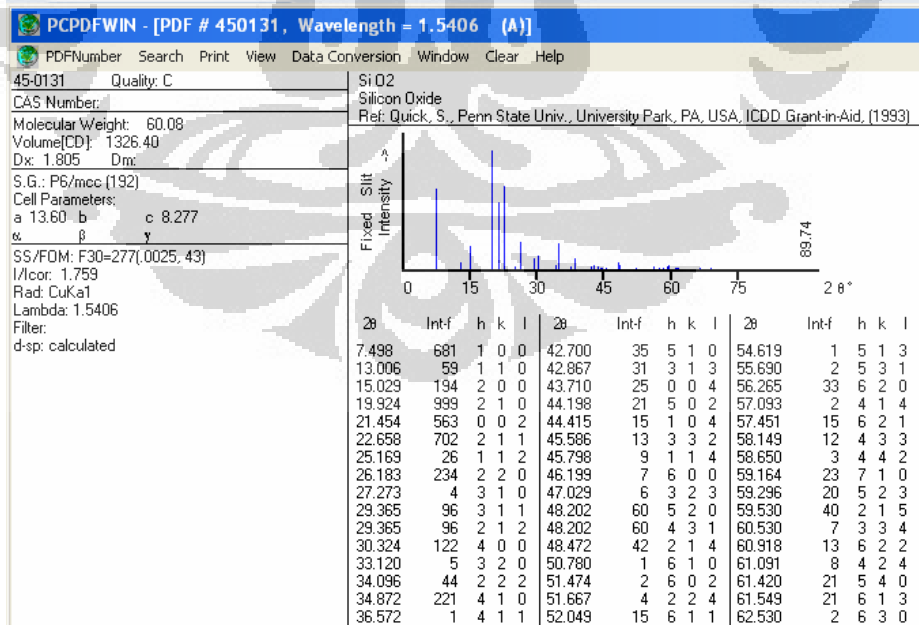
No.	Pos. [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
1	19.9053	4.46056	41.63
2	26.8397	3.32178	100

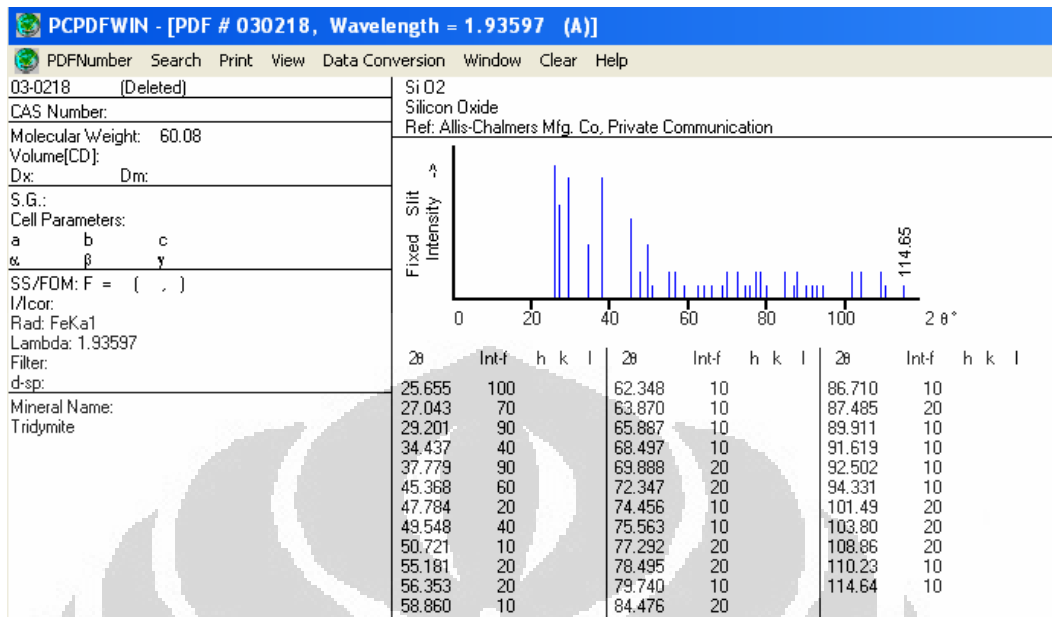


Lampiran 7 : Difraktogram XRD Silika

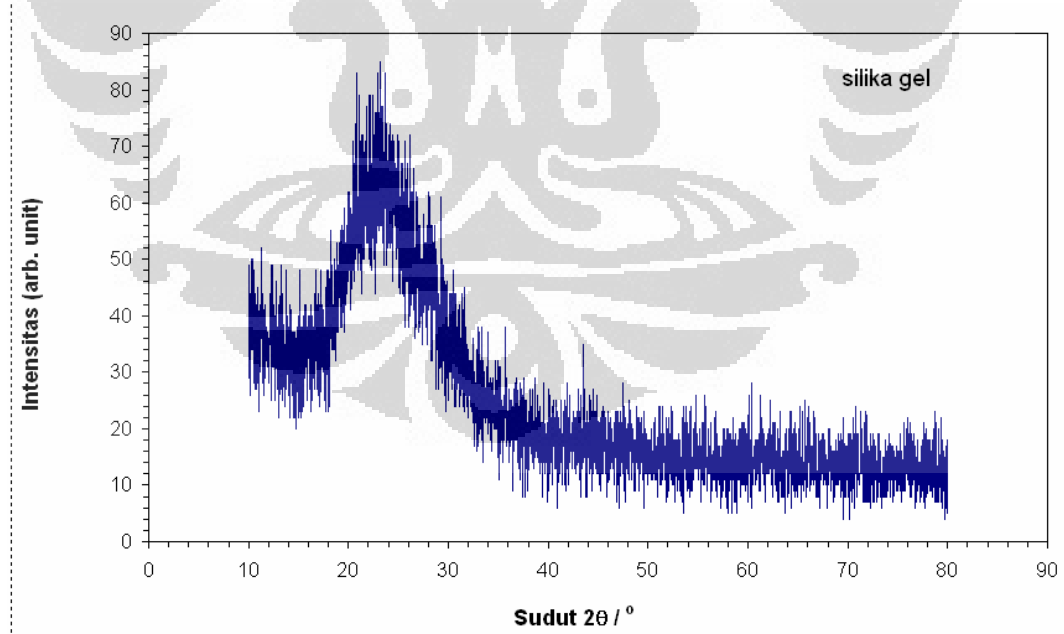


No.	Pos. [2θ .]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
1	19.7744	4.48979	100
2	26.5006	3.36351	83.43
3	34.7466	2.58187	43.73
4	61.612	1.50535	26.2
5	68.314	1.37195	19.57

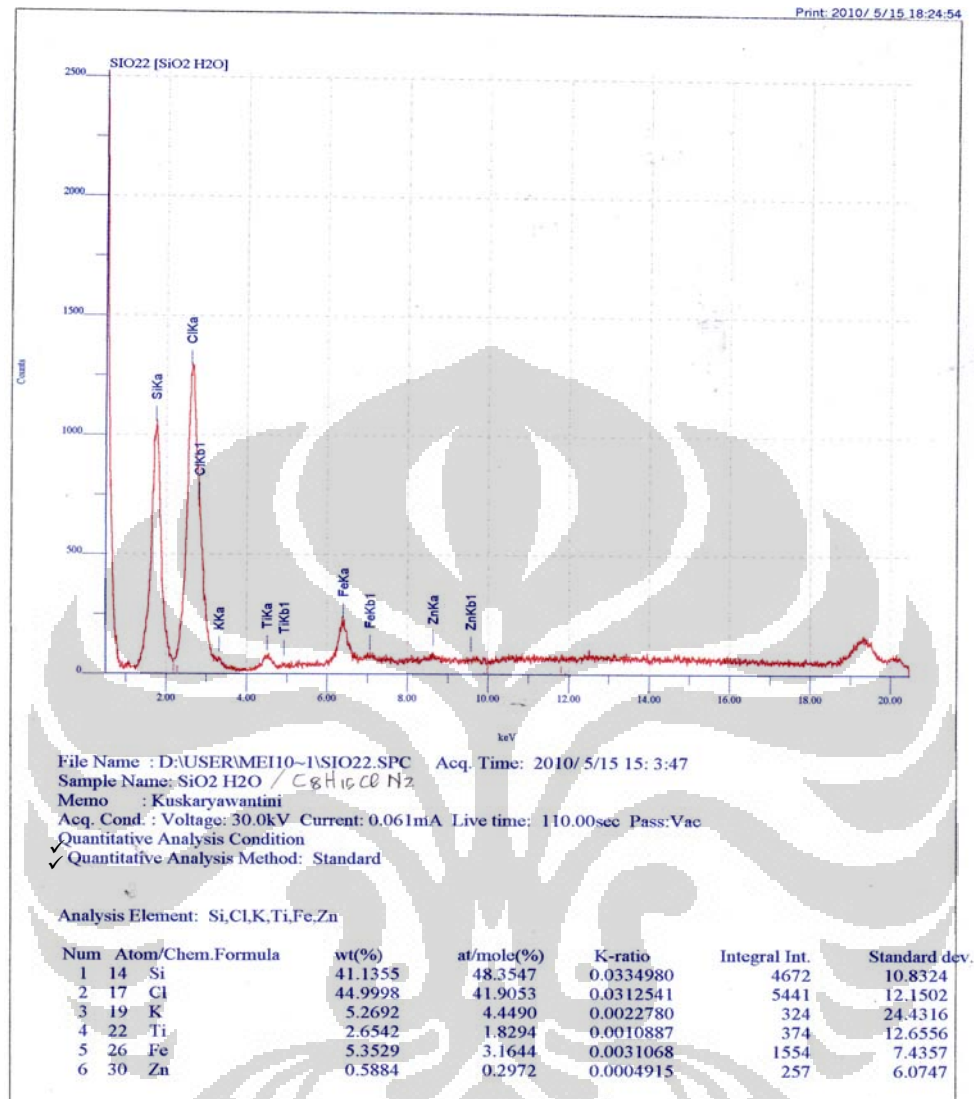


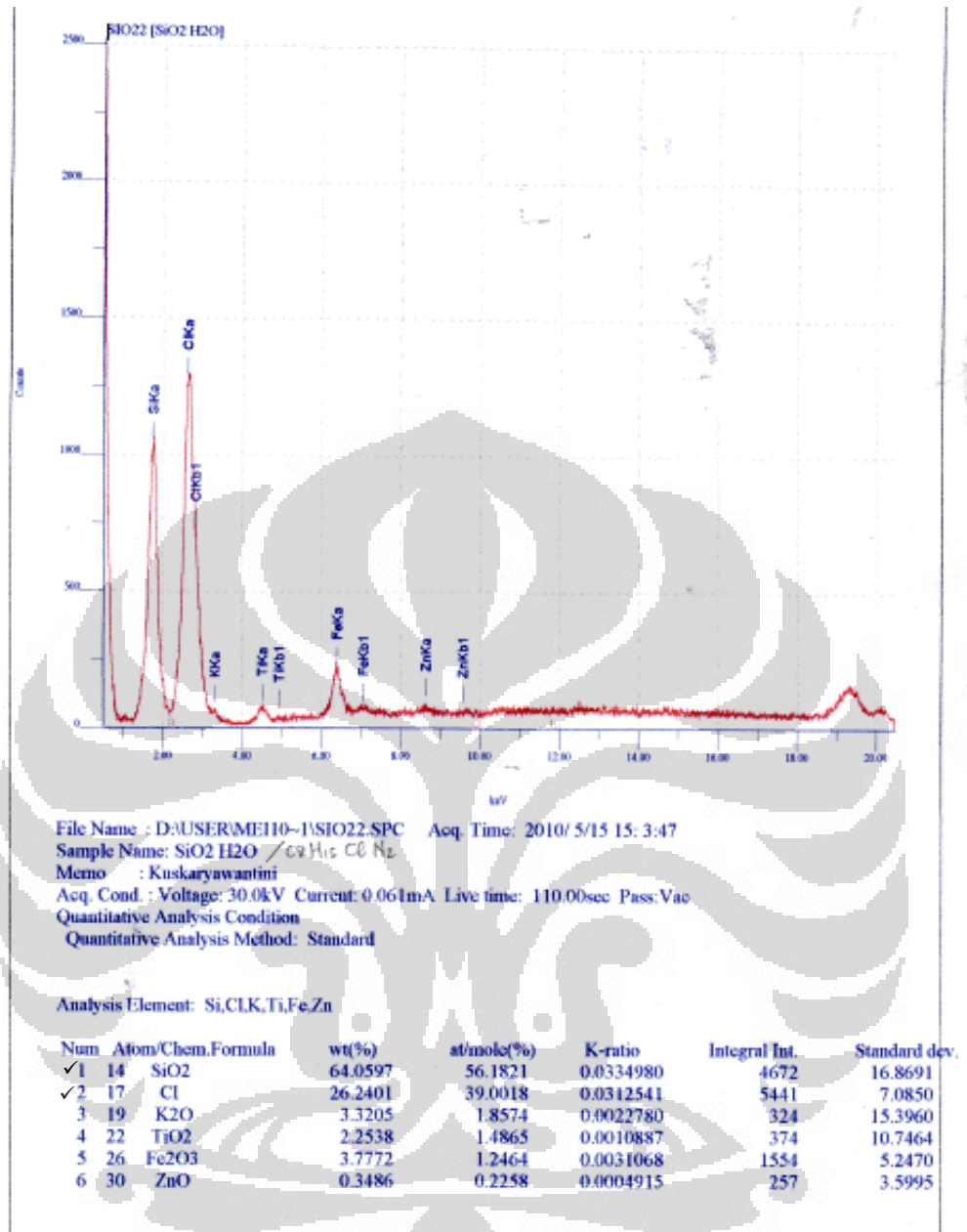


Lampiran 8 : Difraktogram XRD Silika Gel.

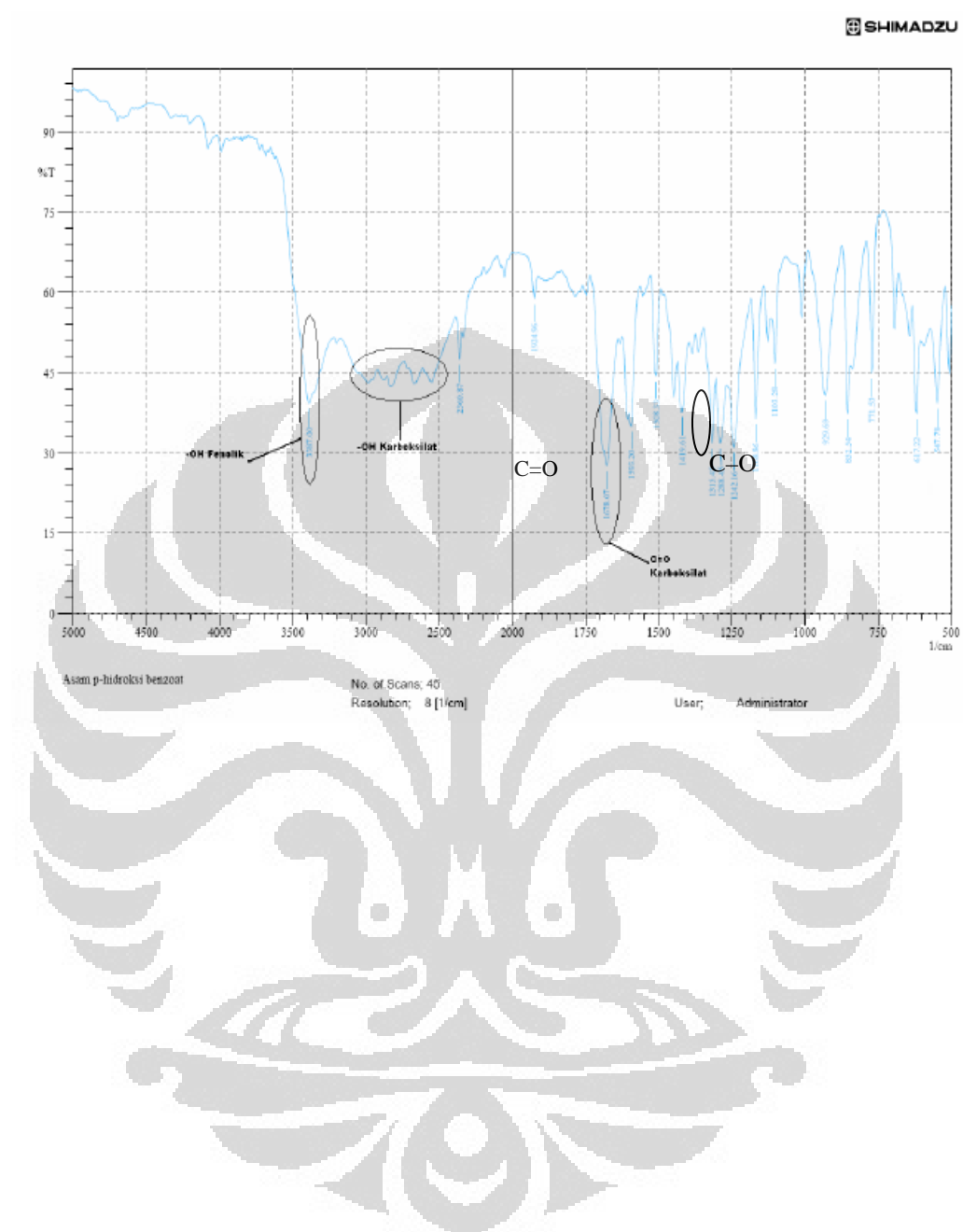


Lampiran 9 : Karakterisasi XRF Silika Gel / [BMIM]Cl

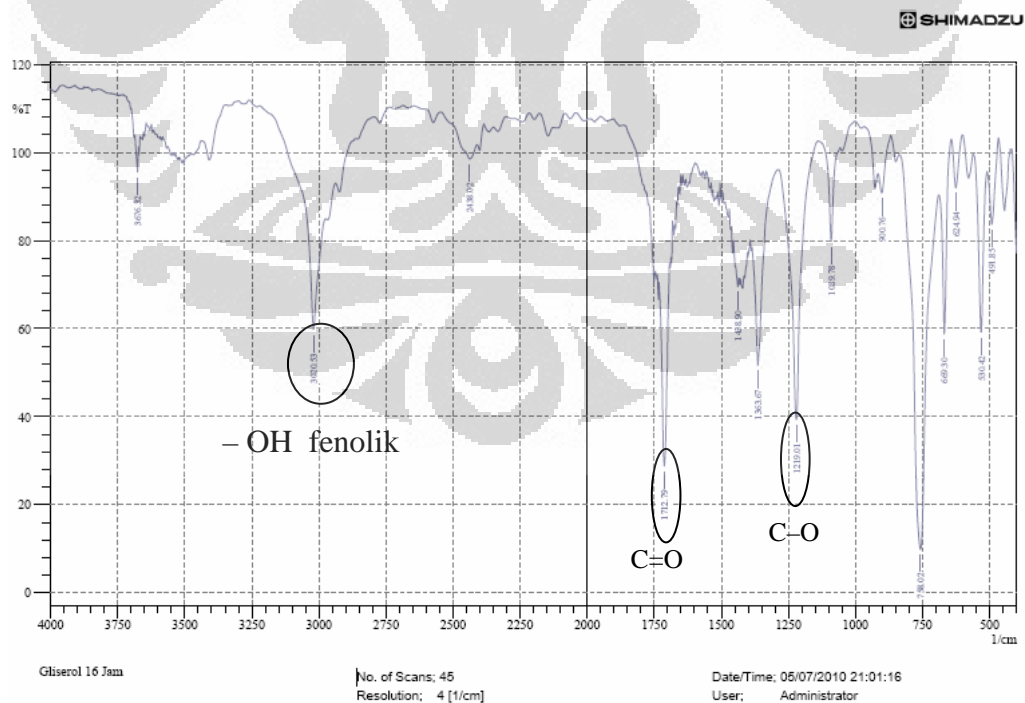
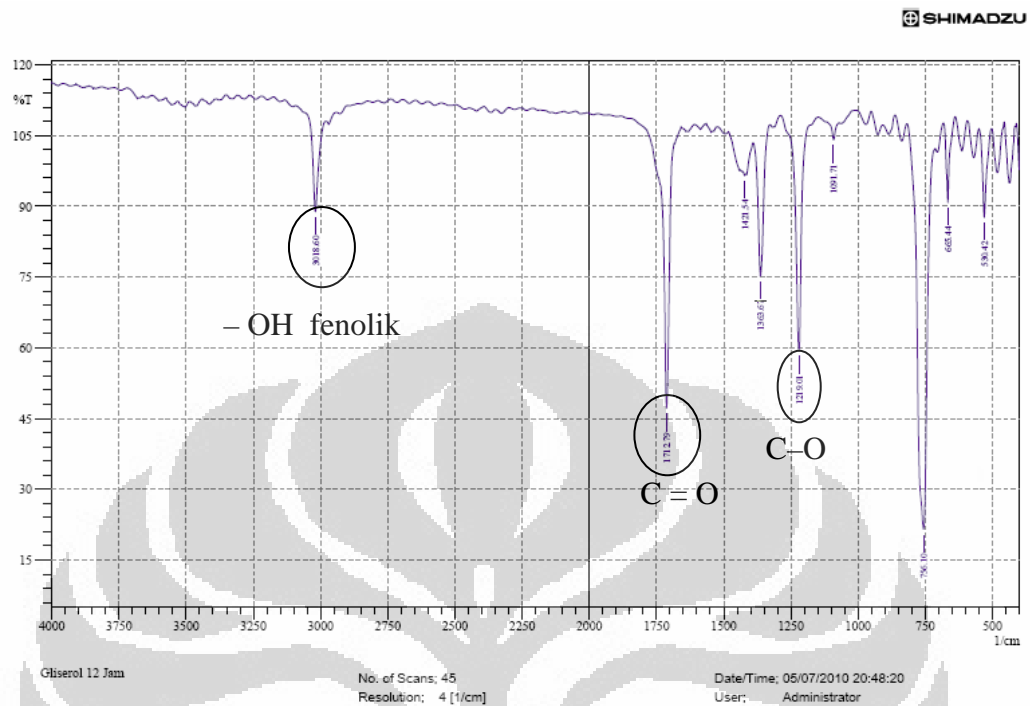




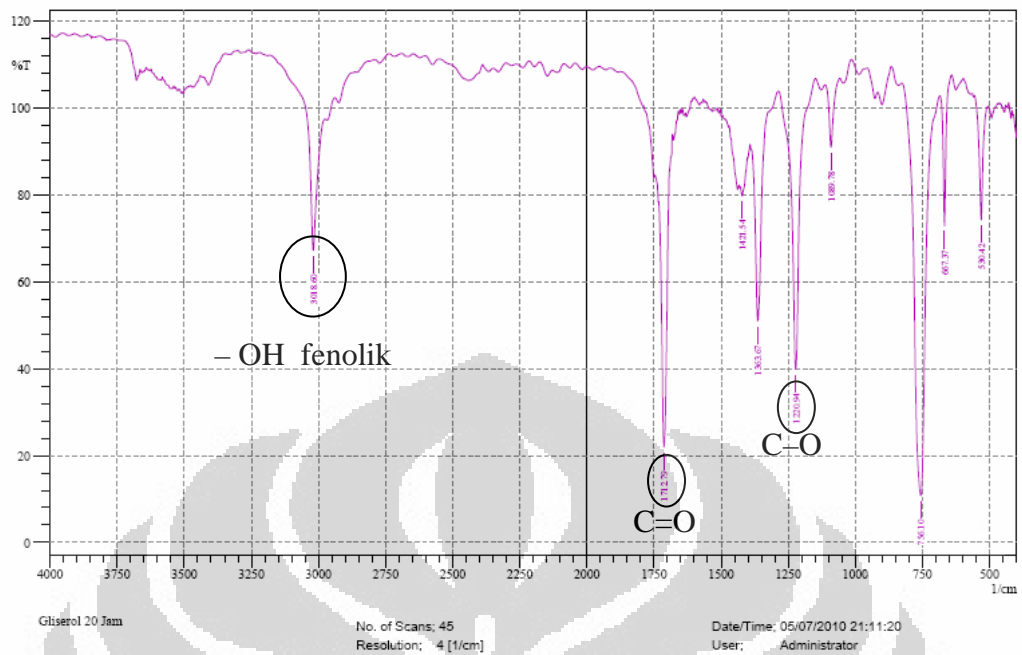
Lampiran 10 : Spektrum FT-IR Asam p-Hidroksi Benzoat



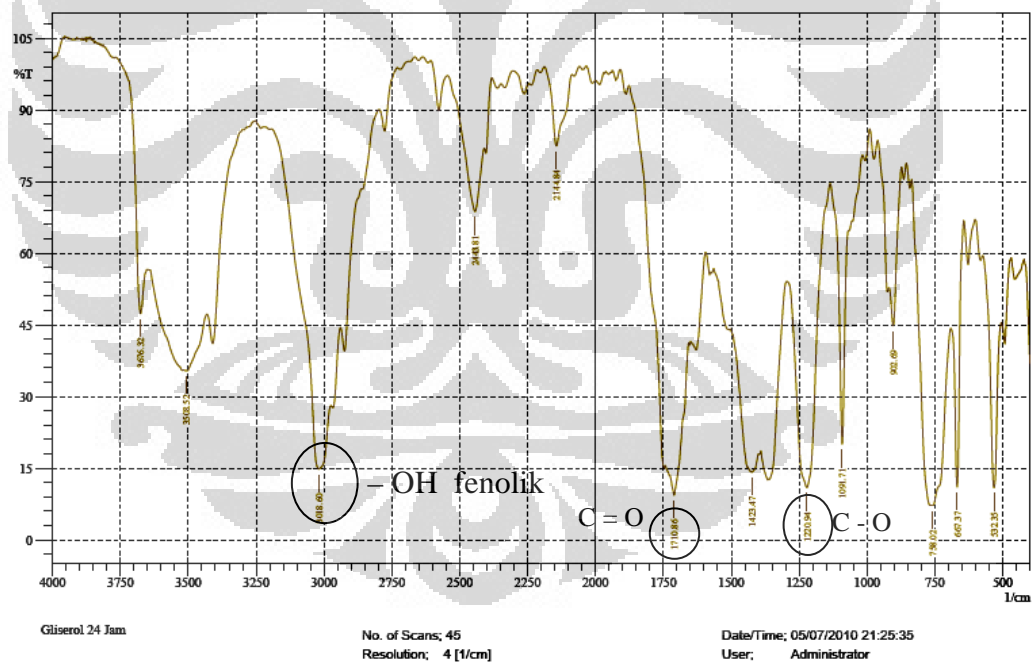
Lampiran 11 : Spektrum FT-IR Produk Ester dari Gliserol dengan Katalis silika gel / [BMIM]Cl 0,5 g



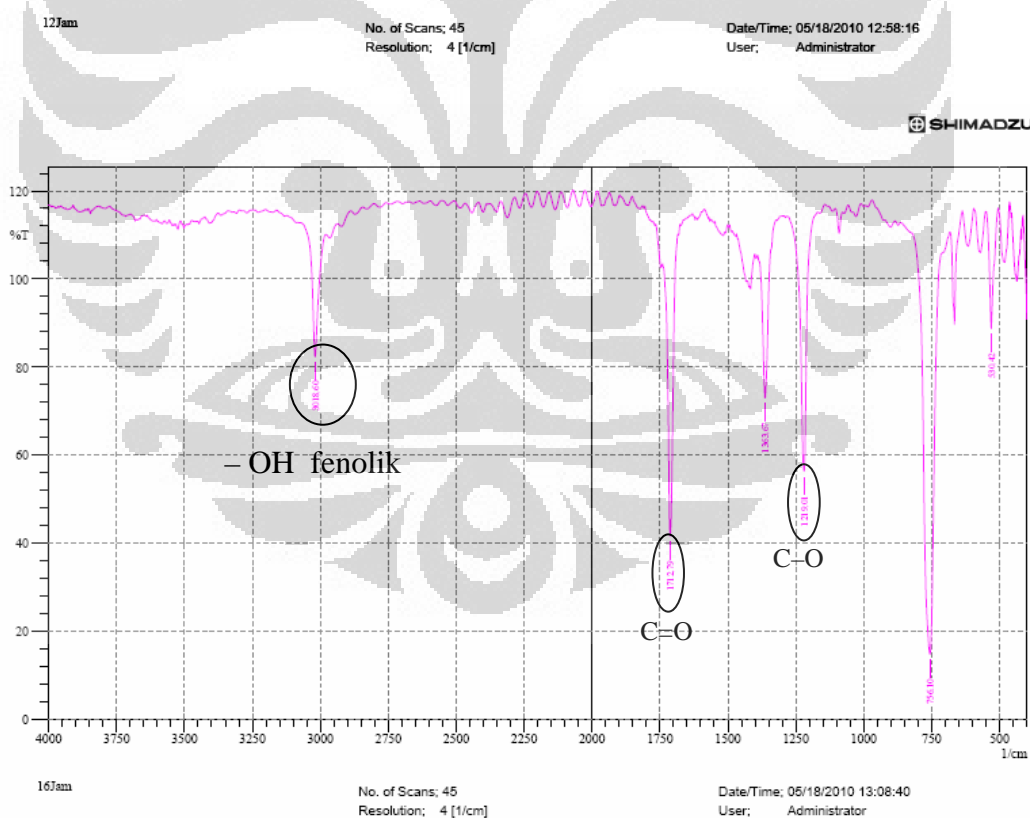
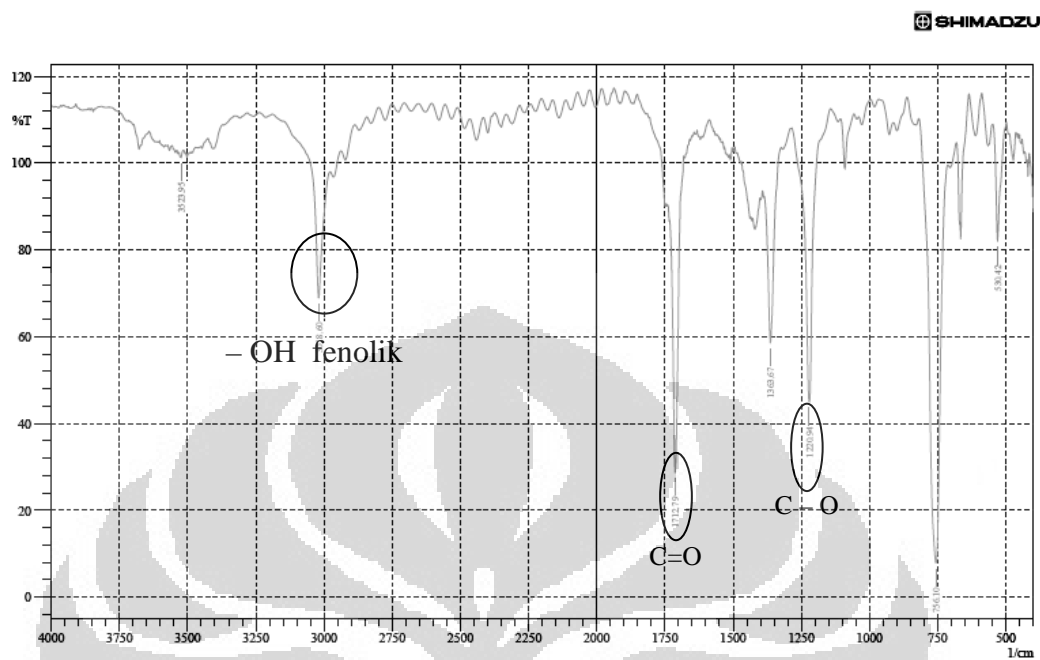
SHIMADZU



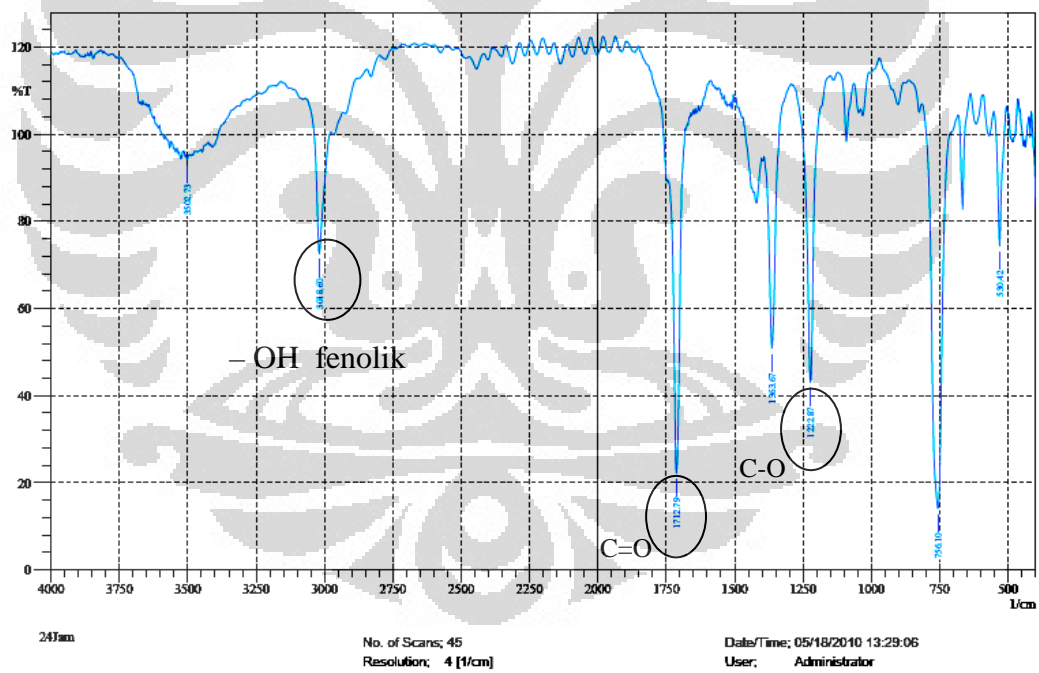
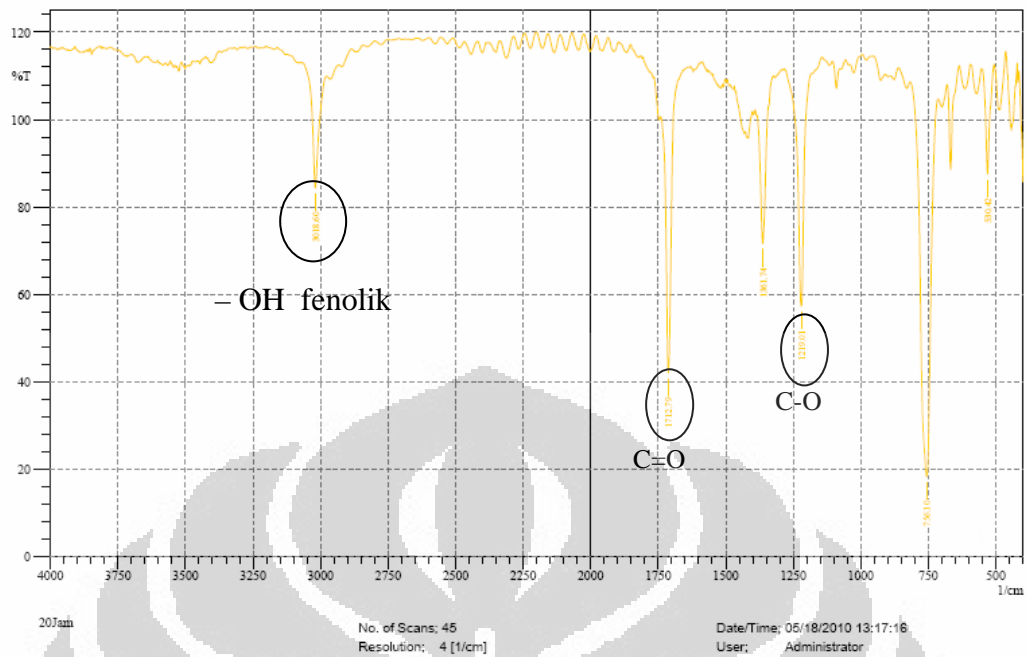
SHIMADZU



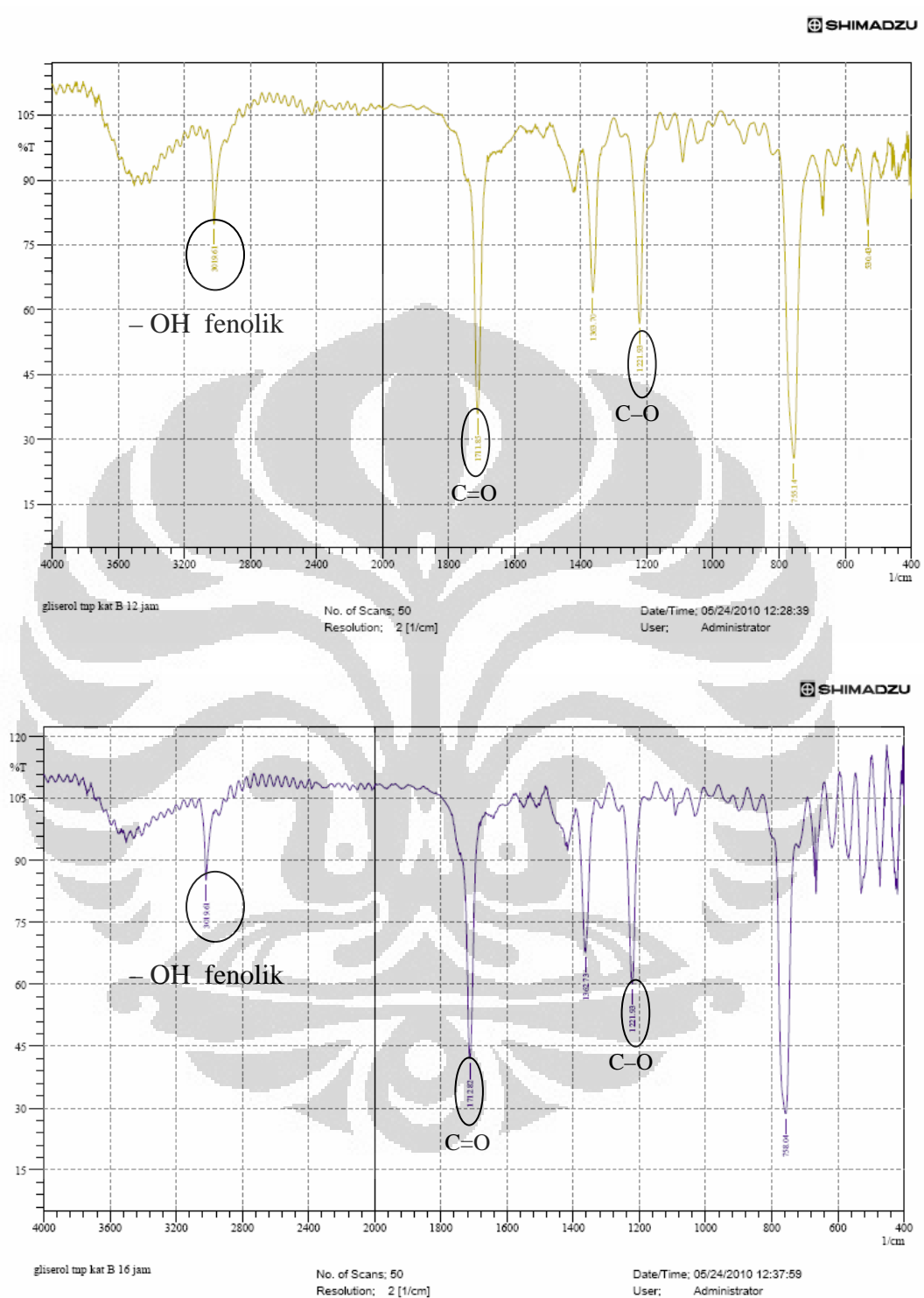
Lampiran 12 : Spektrum FT-IR Produk Ester dari Gliserol dengan Katalis silika gel / [BMIM]Cl 1 g



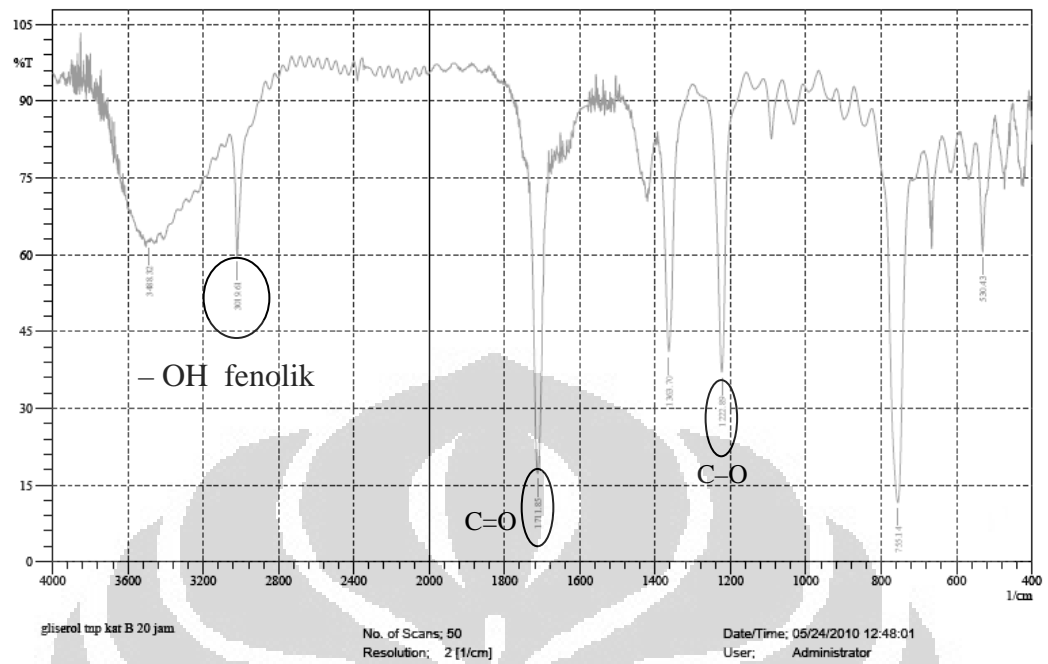
SHIMADZU



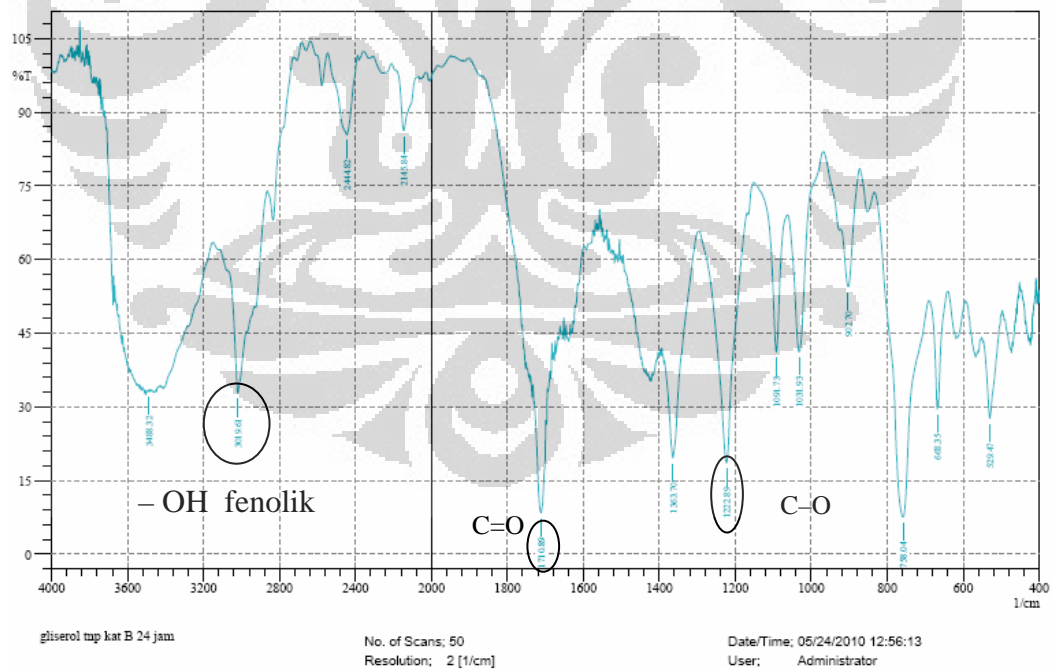
Lampiran 13 : Spektrum FT-IR Produk Ester dari Gliserol tanpa katalis



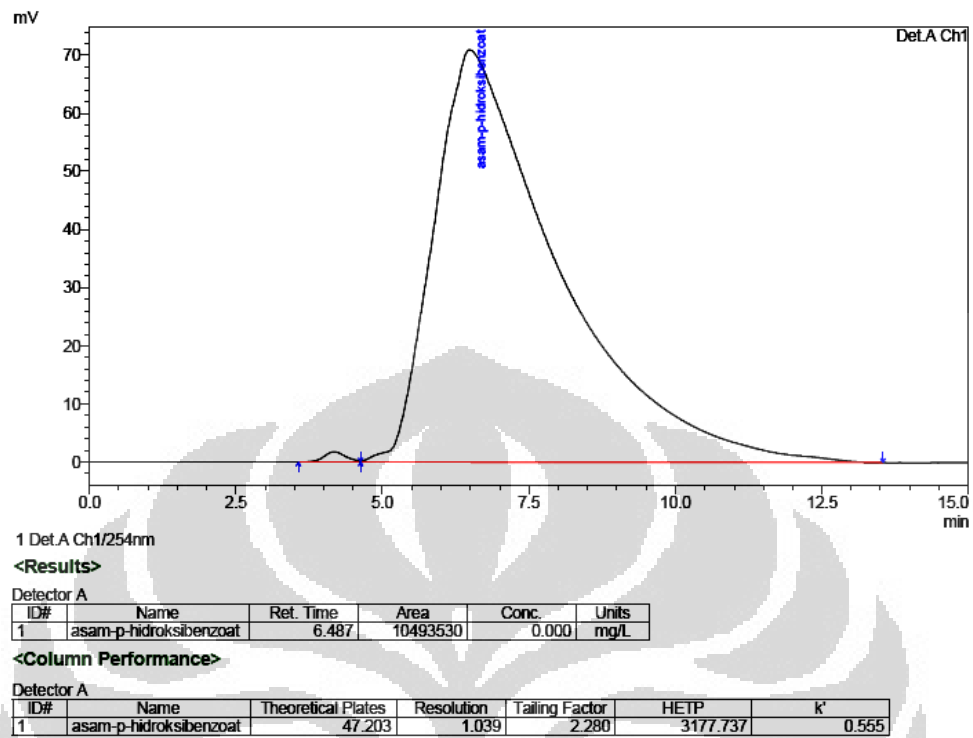
SHIMADZU



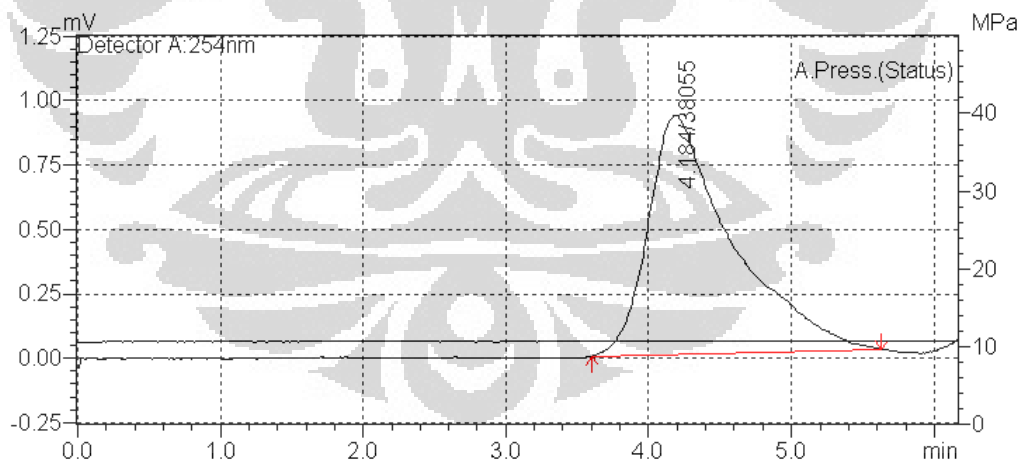
SHIMADZU



Lampiran 14 : Kromatogram HPLC Standar Asam p-Hidroksi Benzoat 100 ppm



Lampiran 15 : Kromatogram HPLC Standar Gliserol 25 ppm

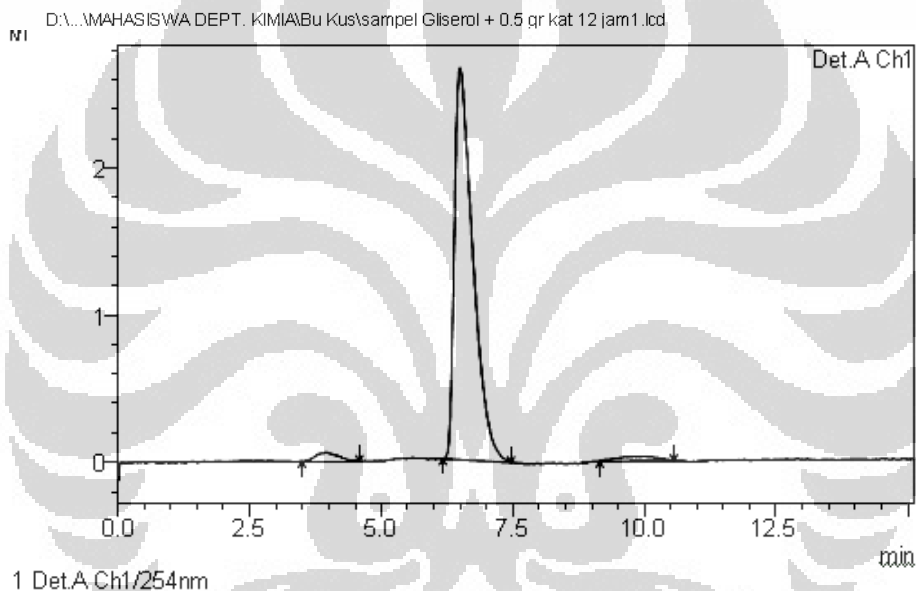


Lampiran 16 : Kromatogram Produk Ester dengan 0,5 g dan 1 g katalis silika gel / [BMIM]Cl

==== Shimadzu LCsolution Analysis Report ====

Acquired by : Admin
 Sample Name : sampel Gliserol + 0.5 gr kat 12 jam
 Sample ID : sampel Gliserol + 0.5 gr kat 12
 Vial # :
 Injection Volume : 20 μ L
 Data File Name : sampel Gliserol + 0.5 gr kat 12 jam1.lcd
 Method File Name : isokratik MeOH-H2O (1-4).lcm
 Batch File Name :
 Report File Name : LC Peak Table.lcr Data
 Acquired : 5/24/2010 8:13:21 PM
 Data Processed : 5/24/2010 8:28:29 PM

<Chromatogram>

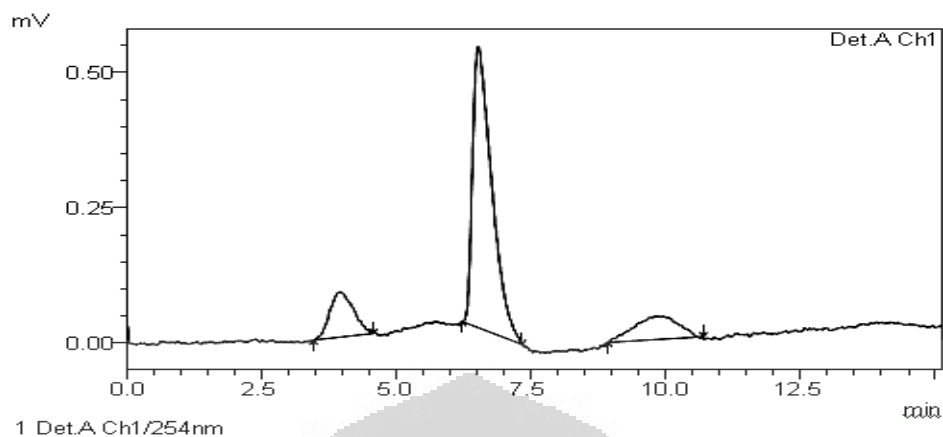


<Results>

Detector A Ch1 254nm

Peak #	Ret. Time	Area	Area %
1	3.944	1766	2.576
2	6.489	65105	94.973
3	10.004	1680	2.451
Total		68551	100.000

D:\...MAHASISWA DEPT. KIMIA\Bu Kus\sampel Gliserol + 0.5 gr kat 16 jam1.lcd

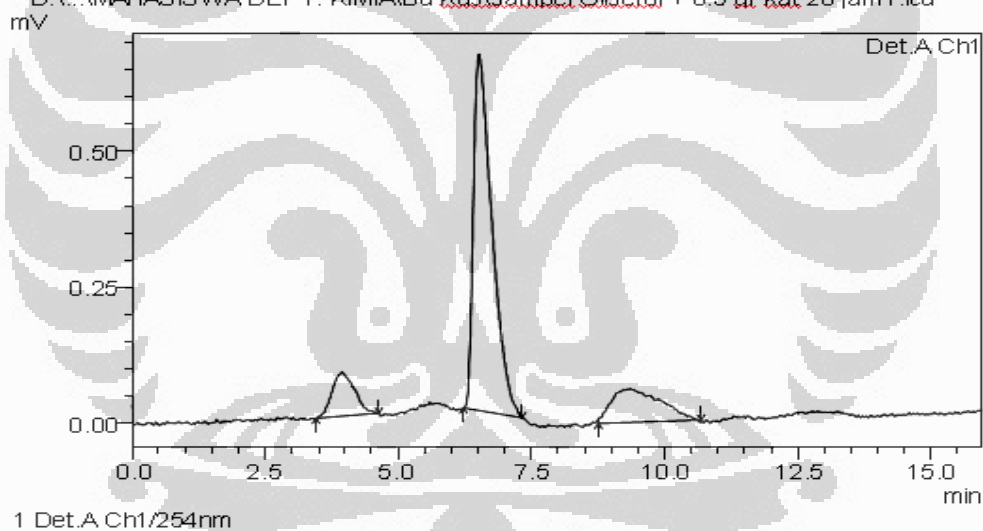


<Results>

Detector A Ch1 254nm

Peak #	Ret. Time	Area	Area %
1	3.952	2554	14.326
2	6.513	12803	71.814
3	9.942	2471	13.860
Total		17828	100.000

D:\...MAHASISWA DEPT. KIMIA\Bu Kus\sampel Gliserol + 0.5 gr kat 20 jam1.lcd

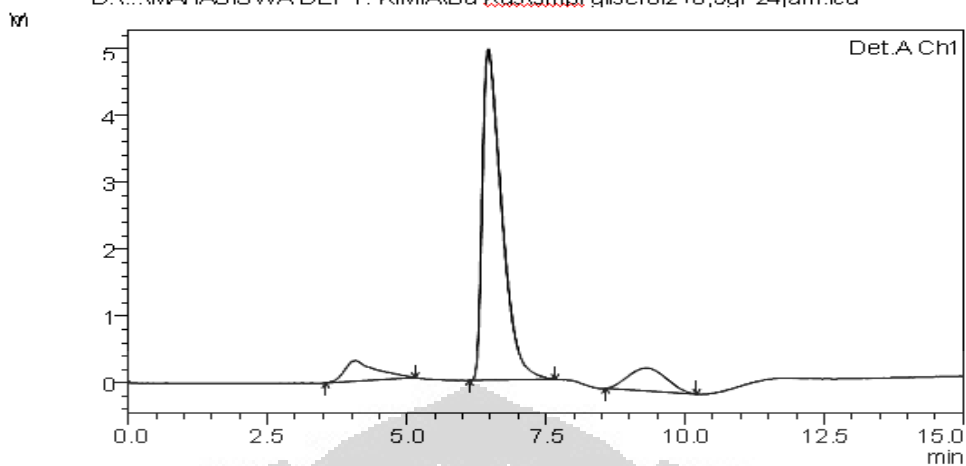


<Results>

Detector A Ch1 254nm

Peak #	Ret. Time	Area	Area %
1	3.936	2344	10.556
2	6.511	15923	71.702
3	9.346	3940	17.741
Total		22207	100.000

D:\...MAHASISWA DEPT. KIMIA\Bu Kus\smpl gliserol2+0,5gr 24jam.lcd

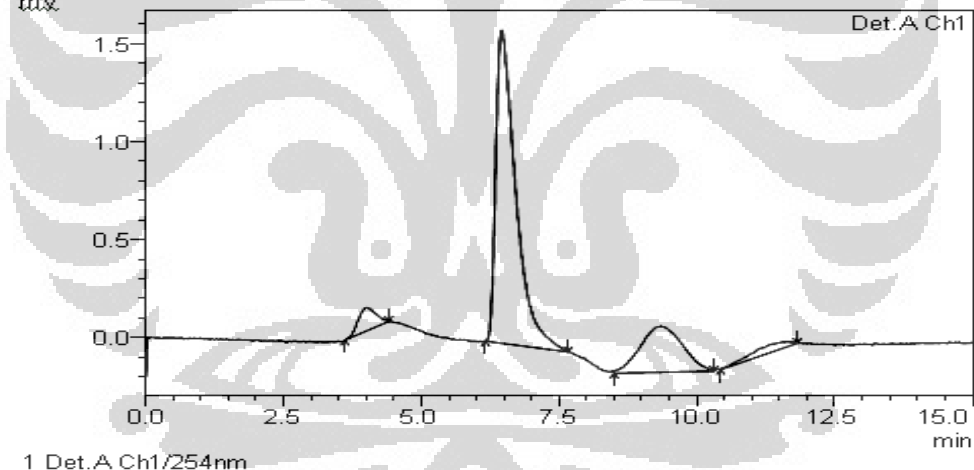


<Results>

Detector A Ch1 254nm

Peak #	Ret. Time	Area	Area %
1	4.072	12365	8.275
2	6.461	120359	80.610
3	9.319	16596	11.115
Total		149311	100.000

D:\...Bu Kus\marah\smpl gliserol+1gr 12 jam.lcd

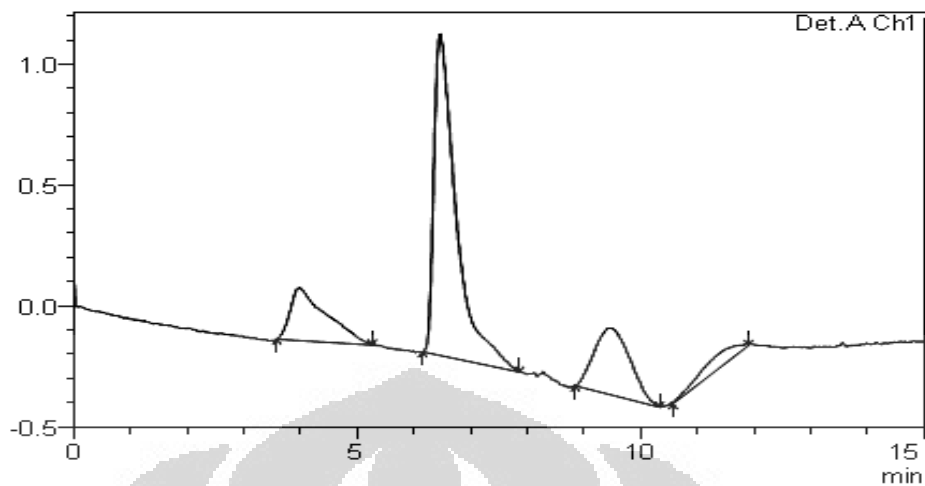


<Results>

Detector A Ch1 254nm

Peak #	Ret. Time	Area	Area %
1	4.018	2690	4.674
2	6.455	40247	69.933
3	9.346	12664	22.005
4	11.665	1950	3.388
Total		57550	100.000

D:\...MAHASISWA DEPT. KIMIA\Bu Kus\marah\smpl gliserol+1 gr 16...jam.lcd
mV



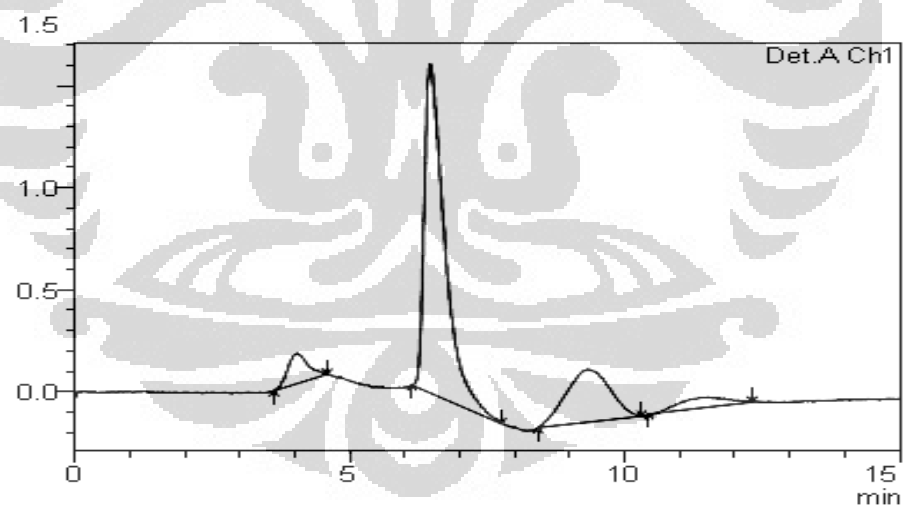
1 Det.A Ch1/254nm

<Results>

Detector A.Ch1.254nm

Peak #	Ret. Time	Area	Area %
1	3.983	9588	15.792
2	6.459	36130	59.513
3	9.476	12079	19.896
4	11.891	2913	4.799
Total		60710	100.000

D:\...MAHASISWA DEPT. KIMIA\Bu Kus\marah\smpl gliserol+1 gr 20 jam.lcd
mV



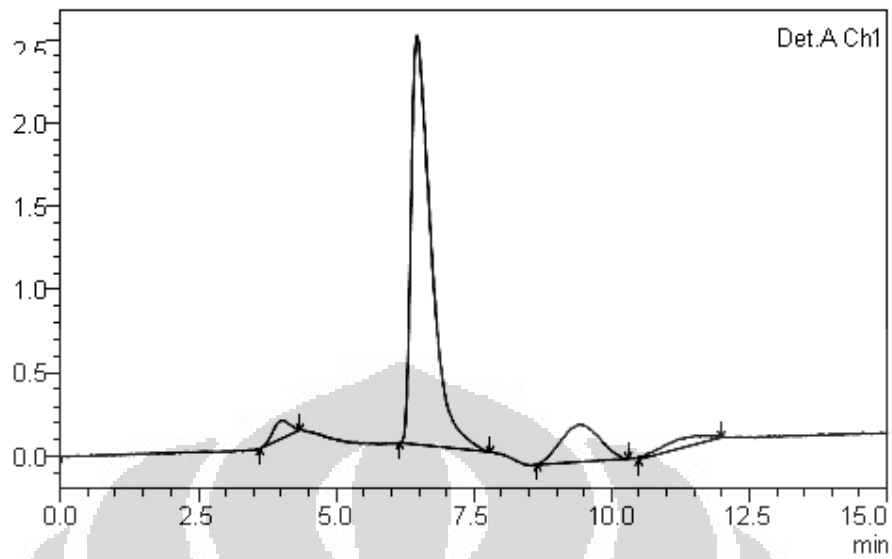
1 Det.A Ch1/254nm

<Results>

Detector A.Ch1.254nm

Peak #	Ret. Time	Area	Area %
1	4.034	3839	6.131
2	6.460	41372	66.070
3	9.314	14404	23.003
4	11.507	3004	4.797
Total		62618	100.000

D:\...MAHASISWA DEPT. KIMIA\Bu Kus\marah\smp1 gliserol+1 gr new 2 24jam.nlcd.lcd
mV



1 Det.A Ch1/254nm

<Results>

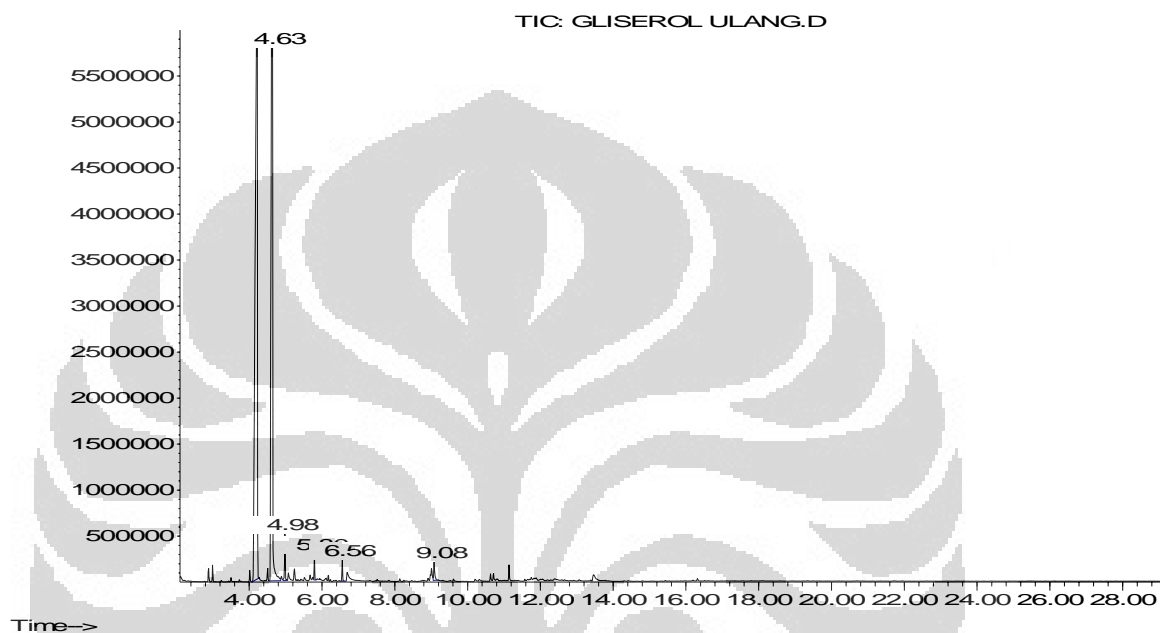
Detector A.Ch1 254nm

Peak #	Ret. Time	Area	Area %
1	4.015	2346	2.994
2	6.463	61879	78.966
3	9.391	10952	13.976
4	11.650	3185	4.064
Total		78361	100.000

Lampiran 17 : Kromatogram GC-MS Produk Ester dari Gliserol dengan Katalis

[BMIM]Cl 0,5 g, 24 jam

Data Path : C:\MSDCHEM\1\data\KUSKARYAWANTINI\
 Data File : GLISEROL ULANG.D
 Acq On : 13 Apr 2010 10:33
 Operator : KUSKARYAWANTINI
 Sample : GLISEROL
 Misc : ESTER HASIL GLISEROL
 ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1
 Abundance



Library Search Report

Data Path : C:\MSDCHEM\1\data\KUSKARYAWANTINI\
 Data File : GLISEROL ULANG.D
 Acq On : 13 Apr 2010 10:33
 Operator : KUSKARYAWANTINI
 Sample : GLISEROL
 Misc : ESTER HASIL GLISEROL
 ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: C:\Database\Willey8th.L Minimum Quality: 0

Unknown Spectrum: Apex
 Integration Events: Chemstation Integrator - EVENTS.E

Pk#	RT	Area%	Library/ID	Ref#	CAS#	Qual
1	2.89	0.39	C:\Database\Willey8th.L 3-Penten-2-one, 4-methyl- ne, isopropylidene- methyl ketone tone 3-PENTEN-2-ONE, 4-METHYL- HYLPENT-3-EN-2-ONE =O)CH3 3-PENTEN-2-ONE, 4-METHYL- HYLPENT-3-EN-2-ONE =O)CH3	4-MET	141395 000141-79-7 91 141432 000141-79-7 90 54034 000141-79-7 90	
2	3.00	0.35	C:\Database\Willey8th.L Cyclotrisiloxane, hexamethyl- imethylsiloxane cyclic trimer	D	428228 000541-05-9 91	

- examethylcyclotrisiloxane \$\$ 2,2,4
 ,4,6,6-Hexamethyl-1,3,5,2,4,6-trio
 xatrisilinane #
 2,2,4,4,6,6-HEXAMETHYL-1,3,5,2,4,6 428279 000541-05-9 91
 -TRIOXATRISILINANE \$\$ CYCLOTRISILO
 XANE, HEXAMETHYL- \$\$ 1,1,3,3,5,5-H
 EXAMETHYL-CYCLOHEXASILOXANE \$\$ DIM
 ETHYLSILOXANE CYCLIC TRIMER
 1H-ISOINDOLE-1,3(2H)-DITHIONE, 2-E 428121 035373-06-9 83
 THYL- \$\$ N-ETHYL-1,3-DITHIOISOINDO
 LINE
- ✓3 4.22 51.70 C:\Database\Willey8th.L
 1,3-Dioxolane-4-methanol, 2,2-dime 21488 022323-82-6 90
 thyl-, (S)- \$\$ (S)-(+)-2,2-Dimethy
 l-1,3-dioxolane-4-methanol \$\$ (2,2
 -Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methan
 ol #
 (R)-(-)-2,2-Dimethyl-1,3-dioxolane 21487 014347-78-5 83
 -4-methanol \$\$ (2,2-Dimethyl-1,3-d
 ioxolan-4-yl)methanol #
 1,3-DIOXOLANE-4-METHANOL, 2,2-DIME 21556 000100-79-8 78
 THYL- \$\$ (2,2-DIMETHYL-1,3-DIOXOLA
 N-4-YL)METHANOL \$\$ DIOXOLANE \$\$.A
 LPHA.,.BETA.-ISOPROPYLIDENEGLYCERO
- ✓4 4.63 43.09 C:\Database\Willey8th.L
 PHENOL \$\$ SODIUM PHENOXIDE \$\$ ACID 182236 000108-95-2 91
 E CARBOLIQUE \$\$ ANBESOL
 Phenol \$\$ Carbohic acid \$\$ Baker's 182130 000108-95-2 91
 P and S Liquid and Ointment \$\$ Be
 nzenol
 PHENOL \$\$ SODIUM PHENOXIDE \$\$ ACID 182162 000108-95-2 91
 E CARBOLIQUE \$\$ ANBESOL
- 5 4.98 1.28 C:\Database\Willey8th.L
 4-ETHYL-1,2,4-TRIAZOL-3-THIONE-5-O 316366 053249-23-3 28
 NE
 4-Ethyl-1,2,4-triazol-3-thione-5-o 316286 053249-23-3 28
 ne \$\$ 4-Ethyl-5-sulfanyl-2,4-dihyd
 ro-3H-1,2,4-triazol-3-one #
 1,3-Dioxolane-4-methanol, 2,2-dime 21446 022323-82-6 16
 thyl-, (S)- \$\$ (S)-(+)-2,2-Dimethy
 l-1,3-dioxolane-4-methanol \$\$ (2,2
 -Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methan
 ol #
- 6 5.79 0.59 C:\Database\Willey8th.L
 (2,2-DIMETHYL-1,3-DIOXOLAN-4-YL)ME 25631 014739-11-8 78
 THYL ACETATE \$\$ 1,3-DIOXOLANE-4-ME
 THANOL, 2,2-DIMETHYL-, ACETATE \$\$
 2,2-DIMETHYL-4-ACETOXY METHYL-1,3-
 DIOXOLANE
 1,3-Dioxolane-4-methanol, 2,2-dime 25583 014739-11-8 78
 thyl-, acetate \$\$ (2,2-Dimethyl-1,
 3-dioxolan-4-yl)methyl acetate #
 1,2-Diacetoxy-3-(2-methoxyphenoxy) 347188 092865-65-1 25
 propane \$\$ 2-(Acetyloxy)-1-[(2-met
 hoxyphenoxy)methyl]ethyl acetate #
- 7 6.56 0.57 C:\Database\Willey8th.L
 4,4-Dimethyl-3-oxopentanenitrile \$ 66176 059997-51-2 43
 \$ Pivaloylacetonitrile \$\$ Trimethy
 lacetylacetonitrile \$\$ Pentanenitr
 ile, 4,4-dimethyl-3-oxo-
 CYCLOAZAHEPTENE 8088 000000-00-0 43
 Oxazole, 2,4-dimethyl- \$\$ 2,4-Dime 189396 007208-05-1 38
 thyloxazole \$\$ 2,4-Dimethyl-1,3-ox
 azole #
- ✓8 9.01 0.72 C:\Database\Willey8th.L
 1-Butyl-3-methyl-2,4,5-trioxoimida 63760 064836-39-1 94
 zolidine \$\$ Imidazolidinetrione, (

1,1-dimethylethyl)methyl- \$\$ 1-But
yl-3-methyl-2,4,5-imidazolidinetri
one #
1-BUTYL-3-METHYL-2,4,5-IMIDAZOLIDI 63762 064836-39-1 93
NETRIONE \$\$ IMIDAZOLIDINETRIONE, (
1,1-DIMETHYLETHYL)METHYL- \$\$ 1-BUT
YL-3-METHYL-2,4,5-TRIOXOIMIDAZOLID
INE \$\$ 3-METHYL-2,4,5-TRIOXO-1-TER
TBUTYLIMIDAZOLIDINE
1-TERT-BUTYL-3-METHYL-2,4,5-IMIDAZ 63763 067867-39-4 91
OLIDINETRIONE \$\$ IMIDAZOLIDINETRIO
NE, BUTYLMETHYL- \$\$ 1-N-BUTYL-3-ME
THYL-2,4,5-TRIOXOIMIDAZOLIDINE \$\$
1-TERT-BUTYL-3-METHYL-2,4,5-TRIOXO
IMIDAZOLIDINE

9 9.08 0.86 C:\Database\Willey8th.L
CIS-1-N-HEXYL-2-ETHYLCYCLOPROPANOL 308777 000000-00-0 64
1H-IMIDAZOLE-4,5-DIONE, 1,2-DIMETH 63111 110578-75-1 43
YL-, 4-OXIME \$\$ 1,2-DIMETHYL-5-OXO
-2-IMIDAZOLINE-4-ONE OXIME
2,5-DIMETHYL-PIPERIDIN-4-ONE 273027 000000-00-0 43

10 11.15 0.45 C:\Database\Willey8th.L
(1-CYCLOPENTYLETHYL)CYCLOPENTANE \$ 190159 004413-21-2 64
\$ CYCLOPENTANE, 1,1'-ETHYLIDENE BIS
- \$\$ 1,1-DICYCLOPENTYLETHANE \$\$ ET
HANE, 1, 1-DICYCLOPENTYL-
Cyclopentane, 1,1'-ethylidenebis- 190122 004413-21-2 64
\$\$ Ethane, 1,1-dicyclopentyl- \$\$ 1
,1-Dicyclopentylethane \$\$ (1-Cyclo
pentylethyl)cyclopentane #
Bicyclo[3.2.0]heptan-2-one, 6-hydr 190123 999190-12-6 59
oxy-5-methyl-6-vinyl-

DEFAULT.M Wed Jun 09 20:36:01 2010