



PENGARUH STRUKTUR ALKOHOL TERHADAP PRODUK ESTERIFIKASI ASAM LAURAT TERKATALISIS Zr^{4+} -ZEOLIT BETA

Uswatun Kasanah*), Edy Cahyono dan Sudarmin

Jurusan Kimia FMIPA Universitas Negeri Semarang

Gedung D6 Kampus Sekaran Gunungpati Telp. (024)8508112 Semarang 50229

Info Artikel

Sejarah Artikel:
Diterima April 2014
Disetujui April 2014
Dipublikasikan Mei 2014

Kata kunci:
alkohol
asam laurat
ester laurat

Abstrak

Telah dilakukan sintesis ester laurat melalui reaksi esterifikasi menggunakan katalis Zr^{4+} -zeolit beta. Tujuan dalam penelitian ini adalah untuk mengetahui pengaruh waktu serta jenis alkohol pada reaksi esterifikasi alkohol dengan asam laurat menggunakan katalis Zr^{4+} -zeolit beta. Pertama-tama adalah preparasi katalis Zr^{4+} -zeolit beta menggunakan metode pertukaran ion dengan $ZrCl_4$ 0,1M dan diikuti dengan kalsinasi. Analisis sifat kristalinitas katalis menggunakan XRD, analisis luas area katalis dengan SAA/BET dan sifat keasaman katalis menggunakan metode gravimetri. Penelitian dilakukan melalui tiga tahap yaitu preparasi dan karakterisasi katalis, kemudian reaksi esterifikasi alkohol dan asam laurat dengan variasi waktu reaksi 12, 18 dan 24 jam, serta variasi jenis alkohol yaitu alkohol primer, sekunder dan tersier. Untuk mengetahui karakterisasi hasil reaksi dianalisis menggunakan GC, FT-IR dan GC-MS. Reaksi esterifikasi alkohol dengan asam laurat diperoleh kondisi terbaik pada waktu reaksi 24 jam dengan persentase etil laurat sebesar 44,44% dan variasi jenis alkohol diperoleh hasil terbaik dari alkohol primer dengan persentase 16,62%.

Abstract

Laurate ester can be used as perfumery, agent taste of alcohols, ice cream, candy and bubble gum. Synthesis of laurate ester can be done through esterification reaction using beta Zr^{4+} -zeolite as catalyst. The purpose of this research were to determine effect of time and kind of alcohols in the esterification reaction of alcohols with lauric acid using beta Zr^{4+} -zeolite catalyst. Firstly, preparation beta Zr^{4+} -zeolite catalyst done by using ion exchange method with $ZrCl_4$ 0.1M and followed by calcination. Analysis of the crystallinity catalyst by XRD, the nature of the catalyst surface by SSA/BET and acidity of catalyst by gravimetric method. Synthesis of laurate ester was perform with time (12, 18, 24h) and kinds of alcohols (primary, secondary, tertiary) variation. Characterization of laurate ester used FT-IR and GC-MS. The optimum condition synthesis of laurate ester were 24 hours with percentage of etil laurate around 44.44% and variation of alcohols from primary alcohol with percentage around 16.62%.

Pendahuluan

Ester laurat dapat dimanfaatkan sebagai wewangian, agen perasa nonalkohol, es krim, permen, permen karet, pelarut untuk minyak pewarna, samak, nitroselulosa, pernis kayu, formaldehid, resin sintetik, lilin dan kamfer (Kanwar, *et al.*; 2006). Reaksi esterifikasi biasanya dikatalis oleh asam donor-proton misalnya asam sulfat, asam p-toluen sulfonat, asam pospat dan asam klorida (Juan, *et al.*; 2008). Aktifitas katalitik dari asam-asam donor-proton tersebut dalam reaksi esterifikasi sebagai katalis asam homogen sangat tinggi tetapi katalis asam-asam homogen yang digunakan dalam reaksi esterifikasi tersebut bersifat racun, korosif, berbahaya bagi lingkungan, sulit didaur-ulang serta sulit dilepaskan dalam medium reaksi. Katalis homogen dapat diganti dengan katalis yang lebih ramah lingkungan antara lain katalis yang mampu aktif dalam kondisi temperatur rendah, mudah didaur-ulang serta dapat dipakai kembali (*reused*). Katalis yang lebih ramah lingkungan jika dibandingkan dengan katalis homogen adalah katalis heterogen. Katalis asam heterogen merupakan katalis asam kuat dan mempunyai aktifitas yang signifikan lebih tinggi jika dibandingkan dengan aktifitas pada asam homogen.

Zeolit merupakan tipe katalis asam heterogen dalam wujud padat yang dapat digunakan untuk katalis reaksi esterifikasi. Sedangkan logam Zr^{4+} yang diimbangkan pada zeolit beta untuk menambah selektifitas katalis berdasarkan urutan logam $Zr^{4+} > Fe^{3+} > Al^{3+} > Ce^{3+} > Zn^{2+} > H^{+} > Na^{+}$ yang diimbangkan pada monmorilonit. Selain itu logam Zr bersifat lebih asam jika dibandingkan dengan logam yang lainnya sehingga cocok untuk reaksi esterifikasi yang biasanya dikatalis dengan katalis asam.

Kanwar, *et al.* (2006) mereaksikan asam asetat dengan butanol, etanol, hexanol, isoamil alkohol, isobutanol, isopropanol, metanol dan propanol didapatkan *yield* paling banyak adalah metanol 78,2% sedangkan 2-propanol 64,9%. Neji, *et al.* (2009) melakukan variasi alkohol yaitu metanol, etanol, propanol, butanol, 2-butanol dengan asam stearat. Rendemen paling tinggi adalah butil stearat dengan persentase 99,9% sedangkan 2-butil stearat hanya dihasilkan rendemen sebesar 40%. Faktor rintangan sterik dan selektifitas alkohol mempunyai pengaruh yang sangat besar terhadap produk ester yang dihasilkan.

Berdasarkan latar belakang tersebut, penelitian ini bertujuan untuk mempelajari

pengaruh waktu reaksi dan jenis alkohol terhadap kadar ester yang dihasilkan pada reaksi esterifikasi dengan katalis Zr^{4+} -zeolit beta.

Metode Penelitian

Alat yang digunakan adalah labu leher tiga, evaporator, neraca analitik dengan ketelitian 0,1 mg, refluks kondensor, spektrofotometer IR Shimadzu dan GC (*Gas Chromatography*) Hewlett Pacard 5890 Series II. Bahan yang dipakai dalam penelitian ini antara lain adalah Zr^{4+} -zeolit beta, n-heksana, aquadest, serta kloroform, asam laurat, etanol, 2-propanol, 1-butanol, t-butanol, $ZrCl_4$, $AgNO_3$ dengan *grade pro analyst* buatan Merck.

H-zeolit beta dipanaskan pada oven pada suhu $150^{\circ}C$ selama 2 jam sehingga terbentuk H-zeolit beta aktif. Kemudian hasilnya 4 gram H-zeolit beta aktif direndam dalam 25 mL $ZrCl_4$ 0,1M dan diaduk selama 24 jam. Kemudian campuran disaring menggunakan *vacuum rotavapor Buchii* dan dicuci dengan aquades. Setelah itu dideteksi dengan larutan $AgNO_3$ hingga bebas Cl⁻. Hasilnya berupa Zr^{4+} -zeolit beta yang dikeringkan pada suhu $120^{\circ}C$ selama 2 jam. Kemudian dilakukan uji karakterisasi katalis yang meliputi uji kristalinitas digunakan XRD, uji porositas katalis digunakan BET dan uji keasaman dengan adsorpsi piridin.

Reaksi esterifikasi dilakukan mengacu pada prosedur yang dilakukan oleh Juan, *et al.* (2008). Asam laurat 2,0032 gram (0,01 mol) dengan etanol 11,67 mL (0,2 mol) dimasukkan kedalam labu leher tiga yang dilengkapi dengan pengaduk magnet, kondensor, dan termometer. Setelah itu dilakukan penambahan katalis Zr^{4+} -zeolit beta 10% dari berat asam laurat (0,20032 gram). Reaksi esterifikasi dilakukan pada suhu $50^{\circ}C$ pada tekanan 1 atmosfer dengan kecepatan pengadukan 200 rpm dengan variasi waktu reaksi (12, 18, 24) jam. Setelah reaksi selesai, campuran hasil reaksi dilakukan karakterisasi dengan GC dan FT-IR. Hal yang sama dilakukan pada variasi jenis alkohol (butanol, 2-propanol, t-butanol) dengan waktu reaksi terbaik dari hasil variasi waktu.

Hasil dan Pembahasan

Karakterisasi bertujuan untuk mempelajari sifat fisik dan mengetahui perubahan yang terjadi setelah dilakukan pengembunan dari katalis Zr^{4+} -zeolit beta yang telah dilakukan. Pori-pori dari suatu katalis mempunyai peranan penting dalam peningkatan luas permukaan padatan. Untuk mengetahui sifat porositas dari

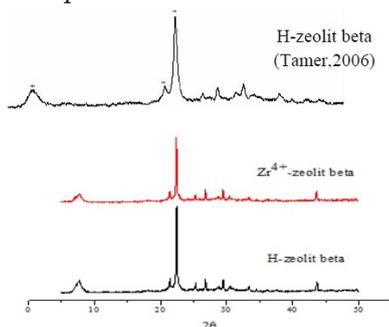
katalis dilakukan analisis menggunakan BET. Data sifat-sifat permukaan katalis disajikan pada Tabel 1.

Tabel 1. Sifat-sifat permukaan H-zeolit beta dan Zr⁴⁺-zeolit beta

Parameter	H-zeolit beta	Zr ⁴⁺ -zeolit beta
Luas permukaan spesifik (m ² /gr)	0,452	8,514
Volume total (cc/gr)	0,015	0,032
Rerata jejari total (Å)	302,826	15,261

Menurut teori BET (*Bruner Emmert and Teller*), banyaknya gas yang teradsorpsi pada permukaan padatan berbanding langsung dengan luas permukaan, sehingga semakin banyak gas nitrogen yang teradsorpsi di permukaan maka luas permukaan semakin besar. Sebaliknya, jika gas nitrogen yang teradsorpsi pada permukaan padatan sedikit maka luas permukaan dari padatan juga kecil.

Pada katalis Zr⁴⁺-zeolit beta dilakukan karakterisasi menggunakan XRD (*X-Ray Diffraction*) untuk melihat sifat kristalinitasnya. Hasil XRD dari Zr⁴⁺-zeolit beta dan H-zeolit beta dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Difraktogram H-zeolit beta

Pola difraksi H-zeolit beta dan Zr⁴⁺-zeolit beta hampir sama, tetapi terjadi pergeseran nilai 2θ ke arah yang lebih kecil dan puncak difraksi yang dihasilkan lebar (Jozefaciuk; 2002). Hal ini berarti kristalinitas yang dihasilkan lebih kecil dan telah terjadi proses pertukaran ion pada Zr⁴⁺-zeolit beta. Hasil analisis lima puncak dengan intensitas tertinggi dari Zr⁴⁺-zeolit beta dan H-zeolit beta ditunjukkan pada Tabel 2.

Tabel 2. Lima puncak tertinggi dari H-zeolit beta dan Zr⁴⁺-zeolit beta

Sampel	2θ (deg)	Intensitas (counts)
Zr ⁴⁺ -zeolit beta	7,73914	191,02
	21,40133	229,98
	22,44008	1627,47
	30,46207	103,11
	43,61107	230,22
H-zeolit beta	7,68180	276,77
	21,45670	352,12
	22,48203	2210,95
	30,54051	129,29
	43,72165	246,61

Puncak yang muncul pada 2θ menunjukkan tidak terjadinya perubahan struktur padatan secara signifikan akibat perlakuan dengan pertukaran ion ZrCl₄. Hal ini menunjukkan bahwa perlakuan pemanasan pada proses pengembangan cukup efektif karena tidak merusak struktur awal H-zeolit beta. Hasil ini juga menandakan bahwa H-zeolit beta mempunyai kestabilan struktur kerangka cukup tinggi.

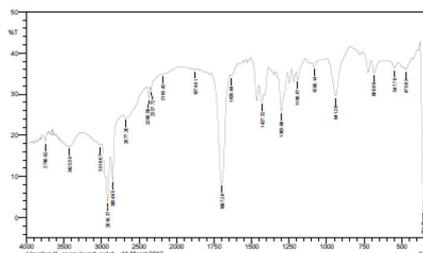
Pada katalis Zr⁴⁺-zeolit beta dilakukan karakterisasi uji sifat keasaman dengan menggunakan metode gravimetri. Data hasil dari uji keasaman katalis Zr⁴⁺-zeolit beta dan H-zeolit beta dapat dilihat pada Tabel 3.

Tabel 3. Data hasil uji keasaman dengan metode gravimetri

Jenis Katalis	W ₁ (gr)	W ₂ (gr)	W ₃ (gr)	Keasaman (mmol/g)
H-zeolit beta	21,5515	21,8424	21,8713	1,2576
H-zeolit beta aktif	18,3705	18,6519	18,6820	1,3539
Zr ⁴⁺ -zeolit beta	22,8671	23,1695	23,1931	1,6311

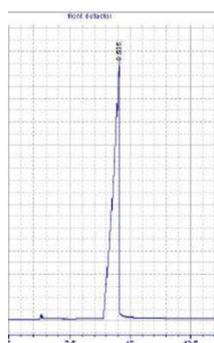
Katalis Zr⁴⁺-zeolit beta memiliki sifat keasaman yang lebih besar dibandingkan dengan katalis H-zeolit beta dan H-zeolit beta yang telah diaktifkan. Pada H-zeolit beta dan H-zeolit beta yang telah diaktifkan memiliki perbedaan keasaman yang tidak begitu signifikan, H-zeolit beta yang telah diaktifkan pada saat diuji keasamannya pori-pori permukaannya sudah terbuka sehingga dapat mengadsorpsi piridin sedikit lebih banyak dibandingkan dengan H-zeolit beta yang belum teraktifasi. Pada katalis Zr⁴⁺-zeolit beta, secara umum pengembangan logam Zr pada H-zeolit beta dapat meningkatkan keasaman katalis dengan hasil yang cukup signifikan. Hal ini dapat dipahami dari sifat logam Zr yang terdispersi dipermukaan zeolit beta memiliki orbital *d* kosong atau terisi setengah penuh, dapat efektif menerima pasangan elektron dari basa adsorbat. Sumbangan jumlah situs asam logam Zr merupakan situs asam Lewis.

Untuk mengetahui gugus fungsi pada asam laurat dilakukan uji kualitatif menggunakan spektrofotometer IR. Hasil IR asam laurat dapat dilihat pada Gambar 2.



Gambar 2. Hasil IR asam laurat

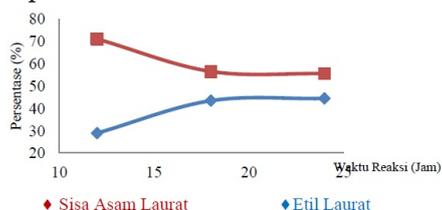
Hasil analisis asam laurat menggunakan IR menunjukkan adanya serapan khas gugus OH pada 3425,58-3016,67. Serapan khas gugus C-H alifatik juga muncul pada 2916,37-2854,65 dan serapan khas gugus C=O pada 1697,36 serapan gugus CH₂ pada 1427,32 serta serapan khas gugus C-O pada 941,26. Untuk menganalisis kadar asam laurat maka dilakukan analisis kuantitatif menggunakan alat GC (*Gas Chromatography*).



Gambar 3. Kromatogram GC asam laurat

Hasil analisis asam laurat menggunakan GC pada Gambar 3 terdapat puncak tertinggi yaitu puncak dengan waktu retensi 9,535 menit yang merupakan puncak dari asam laurat dengan presentase sebesar 99,98%.

Reaksi esterifikasi asam laurat dengan alkohol dengan bantuan katalis Zr⁴⁺-zeolit beta dilakukan pada waktu reaksi 12, 18 dan 24 jam. Hasil ester laurat yang terbentuk dan jumlah sisa asam laurat yang tidak bereaksi dapat dilihat pada Gambar 4.

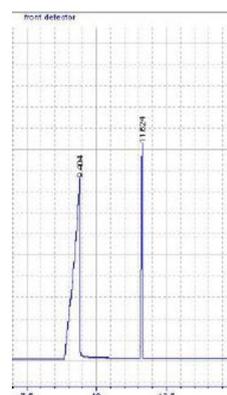


Gambar 4. Persentase sisa asam laurat dan etil laurat yang terbentuk

Berdasarkan Gambar 4 dapat dilihat bahwa pada waktu reaksi selama 24 jam merupakan waktu optimum untuk reaksi esterifikasi alkohol dengan asam laurat agar bisa menghasilkan produk ester laurat. Waktu 24 jam merupakan waktu yang cukup lama untuk berlangsungnya suatu reaksi organik. Hal itu disebabkan karena semakin lama waktu reaksi maka reaksi akan berlangsung semakin sempurna hingga mencapai pada titik maksimum untuk menghasilkan produk yang paling banyak.

Reaksi esterifikasi asam laurat dengan penambahan katalis Zr⁴⁺-zeolit beta dan meng-

gunakan variasi jenis alkohol dilakukan sama seperti pada metode variasi waktu reaksi. Jenis alkohol yang digunakan ada 3 macam yaitu primer, sekunder dan tersier.



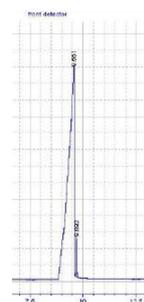
Gambar 5. Kromatogram GC hasil reaksi esterifikasi asam laurat dan butanol

Berdasarkan Gambar 5 didapatkan puncak-puncak yang muncul pada hasil reaksi esterifikasi asam laurat dan butanol yang dapat dijelaskan pada Tabel 4.

Tabel 4. Interpretasi kromatogram GC hasil reaksi esterifikasi asam laurat dan butanol

No.	Waktu Retensi (menit)	Persen Area (%)
1.	9,404	83,38
2.	11,624	16,62

Hasil analisis asam laurat menggunakan GC pada Gambar 5 terdapat 2 puncak tertinggi yaitu puncak dengan waktu retensi 9,404 menit adalah sisa asam laurat yang tidak bereaksi dengan presentase 83,38%. Sedangkan puncak dengan waktu retensi 11,624 menit adalah senyawa ester butil laurat dengan presentase sebesar 16,62%.



Gambar 6. Kromatogram GC hasil reaksi esterifikasi asam laurat dan 2-propanol

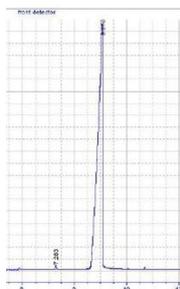
Berdasarkan Gambar 6 didapatkan puncak-puncak yang muncul pada hasil reaksi esterifikasi asam laurat dan 2-propanol yang dapat dijelaskan pada Tabel 5.

Hasil analisis asam laurat menggunakan GC pada Gambar 6 terdapat 2 puncak tertinggi yaitu puncak dengan waktu retensi 9,561 menit adalah sisa asam laurat yang tidak bereaksi dengan persentase 97,77%. Sedangkan puncak

dengan waktu retensi 9,692 menit adalah senyawa ester 2-propil laurat dengan presentase sebesar 2,23%.

Tabel 5. Interpretasi kromatogram GC hasil reaksi esterifikasi asam laurat dan 2-propanol

No.	Waktu Retensi (menit)	Persen Area (%)
1.	9,561	97,77
2.	9,692	2,23



Gambar 7. Kromatogram GC hasil reaksi esterifikasi asam laurat dan t-butanol

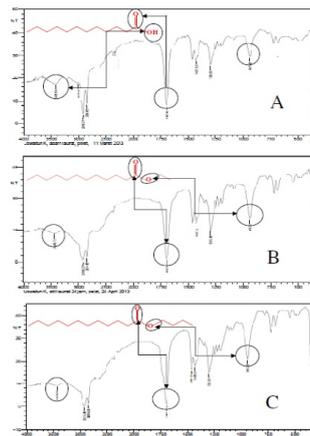
Berdasarkan Gambar 7 didapatkan puncak-puncak yang muncul pada hasil reaksi esterifikasi asam laurat dan t-butanol yang dapat dijelaskan pada Tabel 6.

Tabel 6. Interpretasi kromatogram GC hasil reaksi esterifikasi asam laurat dan t-butanol

No.	Waktu Retensi (menit)	Persen Area (%)
1.	7,283	0,31
2.	9,073	99,69

Berdasarkan ketiga kromatogram GC ester laurat tersebut dapat dilihat bahwa pada waktu reaksi sama dengan jenis alkohol yang digunakan berbeda memberikan hasil persentase produk yang berbeda pula. Ester laurat yang paling banyak dihasilkan berasal dari butil laurat, dimana butanol merupakan alkohol primer yang akan memberikan hasil terbaik jika di-reaksikan dengan asam laurat. Dari ketiga hasil ester laurat yang dihasilkan menunjukkan bahwa faktor rintangan sterik dan selektifitas alkohol mempunyai pengaruh yang sangat besar terhadap produk ester yang dihasilkan. Reaksi esterifikasi yang melibatkan alkohol dan asam karboksilat dengan adanya katalis asam/basa, hanya akan memberikan hasil yang baik terhadap alkohol primer sedangkan pada alkohol sekunder dan tersier tidak terlalu memberikan hasil sesuai dengan yang diharapkan (Kammoun; 1997).

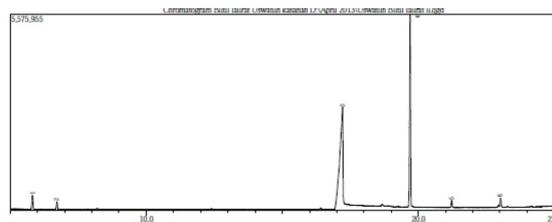
Ester laurat yang telah terbentuk dilakukan karakterisasi menggunakan FT-IR untuk mengetahui gugus fungsi yang muncul pada ester laurat tersebut. Perbandingan hasil karakterisasi dari asam laurat murni dengan hasil reaksi asam laurat dengan etanol dan butanol dapat dilihat pada Gambar 8.



Gambar 8. Hasil FT-IR (A. Asam laurat, B. Hasil reaksi asam laurat dan etanol, C. Hasil reaksi asam laurat dan butanol)

Dari Gambar 8 dapat dilihat bahwa terdapat perbedaan puncak serapan vibrasi pada gugus ester, C-H alifatik, C=O, CH₂, CH₃ dan C-O ester. Puncak serapan ester pada masing-masing ester tidak menunjukkan perbedaan yang sangat signifikan, tapi bila dibandingkan dengan puncak asam karboksilat pada asam laurat dapat dilihat bahwa antara kedua puncak tersebut mengalami perubahan. Etil laurat dan butil laurat pada hasil IR menunjukkan puncak serapan yang lebih tajam pada C=O, CH₂, CH₃ dan C-O ester dibanding dengan asam laurat. Pada puncak serapan gugus OH etil laurat dan butil laurat tidak terlihat tajam dibandingkan dengan puncak serapan OH pada asam laurat.

Produk ester laurat yang telah diketahui persentasenya menggunakan alat GC kemudian dilakukan uji menggunakan GC-MS untuk mengetahui massa molekul (Mr) dari ester laurat tersebut.



Gambar 9. Kromatogram GC-MS hasil reaksi esterifikasi asam laurat dan butanol

Berdasarkan Gambar 9 didapatkan puncak-puncak yang muncul pada hasil reaksi esterifikasi asam laurat dan butanol yang dapat dijelaskan pada Tabel 7 sebagai berikut:

Tabel 7. Interpretasi kromatogram GC-MS hasil reaksi esterifikasi asam laurat dan butanol

No.	Waktu Retensi (menit)	Persen Area (%)
1.	17,213	58,24
2.	19,698	34,49

Dari hasil kromatogram GC-MS tersebut kemudian diketahui bahwa puncak dengan waktu retensi 17,213 merupakan asam laurat yang mempunyai massa molekul (Mr) sebesar 200 dengan kemiripan sebesar 96% berdasarkan pada standar GC-MS asam laurat. Pada puncak dengan waktu retensi 19,698 merupakan senyawa butil laurat yang mempunyai massa molekul (Mr) sebesar 256 dengan kemiripan 90% berdasarkan standar GC-MS butil laurat.

Simpulan

Semakin lama waktu reaksi esterifikasi alkohol dengan asam laurat menggunakan katalis Zr^{4+} -zeolit beta maka semakin banyak asam laurat yang bereaksi, dalam penelitian ini diperoleh waktu reaksi maksimum pada waktu 24 jam, semakin panjang rantai alkohol maka produk yang dihasilkan akan semakin sedikit, alkohol primer mempunyai rintangan sterik yang paling kecil sehingga dapat menghasilkan produk yang paling banyak, kadar ester laurat yang paling banyak dihasilkan dari reaksi antara alkohol primer dengan asam laurat yang menghasilkan produk etil laurat dalam penelitian ini sebesar 44,44% dan butil laurat sebesar 16,62%.

Daftar Pustaka

- Jozefaciuk, G. 2002. Effect of Acid and Alkali Treatment Surface Change Properties of Selected Clay. *Clay and Clay Material*
- Juan, J.C., J. Zhang, M.A. Yarmo. 2008. *Efficient Esterification of Fatty Acids with Alcohols Catalyzed by $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ Under Solvent-Free Condition*. China: Beijing University of Chemical Technology
- Kanwar, S.S., C. Sharma, M.L. Verma, S. Chauchan, S.S. Chimni., G.S. Chauchan. 2006. *Short-Chain Ester Synthesis by Transesterification Employing Poly (Mac-co-DMA-cl-MBAm) Hydrogel-Bound Lipase of Bacillus Coagulans MTCC-6375*. India: Himachal Pradesh University
- Kammoun, N. Bigot, M. 1997. A New Simplified Method for Esterification of Secondary and Tertiary Alcohols. *J. Synth. Comm.* 27. (16)
- Neji, S.B., M. Trabels, M.H. Frikha. 2009. Esterification of Fatty Acids with Short-Chain Alcohols over Commercial Acid Clays in Semi-Continuous Reactor. *Energies*. ISSN 1996-107
- Tamer, N.H. 2006. *Synthesis and Characterization of Zeolite Beta*. Middle East Technical University