

**REAKSI ESTERIFIKASI BUTANOL DENGAN ASAM ASETAT TERKATALISIS
Zr⁴⁺-ZEOLIT BETA (*Cocos nucifera*)**

Avelisia Kusumawati^{*}), Kusoro Siadi dan Edy Cahyono

Jurusan Kimia FMIPA Universitas Negeri Semarang

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

Info Artikel

Sejarah Artikel:
Diterima Juli 2015
Disetujui Agustus 2015
Dipublikasikan November
2015

Kata kunci:
butil etanoat
Zr⁴⁺-zeolit beta
esterifikasi

Abstrak

Reaksi esterifikasi pada umumnya menyebabkan korosi untuk menghambat maka digunakan katalis Zr⁴⁺-zeolit. Dalam penelitian ini tujuan yang hendak dicapai adalah untuk mengetahui waktu optimum pada reaksi esterifikasi butanol dengan asam asetat. Zeolit beta direndam dalam 25 mL ZrCl₄ selama 24 jam dan diaduk dengan *stirrer* kemudian campuran disaring dengan vakum dan dicuci dengan aquadest, setelah itu filtrat dideteksi dengan larutan AgNO₃ untuk menghilangkan Cl⁻ kemudian dikeringkan pada suhu 120°C dan dikalsinasi pada suhu 400°C selama 3 jam, katalis dikarakterisasi dengan XRD, BET. Telah dipelajari pembuatan katalis dengan cara pengembunan logam zirkonium kedalam zeolit beta dengan metode pertukaran ion. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui waktu optimum. Esterifikasi butanol direaksikan dengan asam asetat menggunakan katalis Zr⁴⁺-zeolit beta dengan pelarut diklorometana pada variasi waktu 4, 6, 8, 12 dan 24 jam dan temperatur 80°C. Selama reaksi berlangsung, diambil 20 mL sampel pada waktu reaksi 4, 6, 8, 12 dan 24 jam. Kemudian dianalisis menggunakan GC, GC-MS, FT-IR. Hasil butanol dengan asam asetat didapatkan produk butil etanoat. Hasil esterifikasi pada waktu 4, 6, 8, 12 dan 24 jam berturut-turut 48, 49, 50, 51 dan 53%.

Abstract

The reaction esterification generally cause corrosion to inhibit corrosion of the used catalyst Zr⁴⁺-zeolit beta. How esterification reaction of butanol with acetic acid with zeolit beta catalyst Zr⁴⁺-zeolit beta. In this research the finally is to determine the optimum time in the esterification reaction of butanol with acetic acid catalyst Zr⁴⁺-zeolit beta. The expected. Zeolit beta soaked in 25 mL ZrCl₄ for 24 hours and then the mixture was stirred with *stirrer* filtered by vacuum and washed with distilled water, after which the filtrate was detected with AgNO₃ solution. To elimination Cl⁻ the dried at 120°C, the catalyst was characterized by XRD, BET. The preparation of catalyst have been studied by means of carrier of zirconium metak into zeolit beta by themethod of surface ions. This study aims to determine the optimum time in the esterification reaction of butanol with asetic acid catalyzed Zr⁴⁺-zeolit beta. Characterization of catalyst cristalinity using XRD, BET test. During the reaction, 20 mL samples taken at the reaction time of 4, 6, 8, 12 and 24 hours. Then analyzed using GC, GC-MS, FT-IR. Results butanol with acetic acid produce butyl ethanoate. Results esterification at 4, 6, 8, 12 and 24 hours respectively 48, 49, 50, 51 and 53%

Pendahuluan

Asam lemak di alam terdapat dalam bentuk ester antara gliserol dengan asam lemak ataupun dengan fosfat seperti phospholipid. Disamping itu ada juga ester antara asam lemak dengan alkoholnya yang membentuk monoester seperti terdapat pada minyak nilam. Ester asam lemak sering dimodifikasi baik untuk bahan makan maupun bahan surfaktan, aditif, detergen (Endo, *et al.*; 1997). Esterifikasi juga dapat didefinisikan sebagai reaksi antara asam karboksilat dan alkohol (Gandhi; 1997). Esterifikasi dapat dilakukan dengan menggunakan katalis enzim (*lipase*) dan asam anorganik (asam sulfat atau asam klorida), dengan berbagai variasi alkohol biasanya metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol, amyl pentanol dan lain-lain (Ozgulsun, *et al.*; 2008 dan Yan, *et al.*; 2001). Asam anorganik yang digunakan sebagai katalis akan menyebabkan asam karboksilat mengalami konjugasi sehingga asam konjugat dari asam karboksilat tersebutlah yang akan berperan sebagai substrat. Esterifikasi tanpa katalis dapat juga dilakukan dengan menggunakan satu molekul asam karboksilat dan pereaksi secara berlebih. Pertambahan hasil juga dipengaruhi oleh dehidrasi yang artinya mengeluarkan air yang terbentuk sebagai hasil samping air dapat dipisahkan. (Yan, *et al.*; 2001). Esterifikasi asam karboksilat dengan alkohol dengan katalis asam telah menjadi subyek penelitian oleh beberapa penelitian. Garam amonium kuarterner telah juga digunakan sebagai katalis dalam esterifikasi asam karboksilat. Dalam beberapa kasus silika mesopori yang *functionalized* dengan gugus asam sulfonat yang dihasilkan katalis yang sangat baik untuk perumusan ester *bisfuryallanes* dan pinol. Katalis homogen khas seperti H_2SO_4 , HCl digunakan namun karena kelarutan mereka dengan media reaksi, pemisahan menjadi masalah. Katalis heterogen menjadi katalis alternatif yang menarik yang mengandung *nonpolluting*, non korosif dan memiliki aktivitas yang panjang. Resin pertukaran ion merupakan bahan yang baik untuk penggantian katalis asam homogen. Jenis padatan memiliki sifat fisik dan kimia yang baik, dan tidak menunjukkan korosi serta polusi dan selektivitas yang tinggi dan stabilitas termal.

Esterifikasi asam asetat dengan butanol telah dilakukan selama beberapa tahun sekarang ini, salah satu studi sistematik awal adalah oleh Othmer dan rekan kerja yang menyelidiki reaksi ini dengan adanya asam sulfat sebagai katalis (Othmer & Leyes; 1945). Alime juga telah

mempelajari esterifikasi fase cair asam asetat dengan isobutanol atas resin pertukaran ion (Alime; 2007). Ragini dan rekan kerja mempelajari kinetika esterifikasi asam murni 2-etil-1-heksanol kation resin pertukaran dianggap menjadi katalis penting untuk cairan-fase reaksi esterifikasi (Ragini, *et al.*; 2007).

Metode Penelitian

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah: GC (*Gas Chromatography*) (*Hewlett Packard 5890 series II*), GC-MS (*Shimadzu QP 2010*), FT-IR (*Shimadzu FTIR-8201 PC*), XRD. Bahan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain: butanol, asam asetat, anhidrida asam asetat, diklorometana dengan *grade pro analyst* buatan *Merck* serta aquadest.

Preparasi katalis Zr^{4+} -zeolit beta. Zeolit beta sebanyak 4 g direndam dalam 25 mL $ZrCl_4$ 0,1 M selama 24 jam dan diaduk dengan *stirer*. Kemudian campuran disaring menggunakan vakum dan dicuci dengan aquadest. Setelah itu filtrat dideteksi dengan larutan $AgNO_3$ 0,1 M untuk mengetahui adanya ion Cl^- dalam filtrat kemudian residu dikeringkan pada suhu $120^\circ C$ selama 3 jam dan dikalsinasi pada suhu $400^\circ C$ selama 3 jam. Katalis dikarakterisasi dengan XRD dan uji BET.

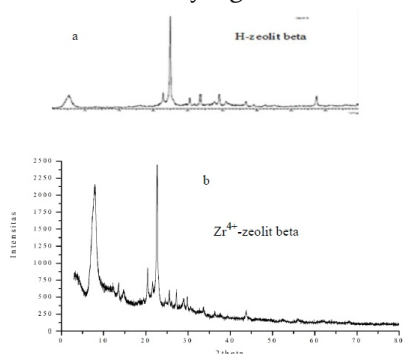
Reaksi esterifikasi mengacu prosedur yang dilakukan oleh Kantarli (2002) yang dimodifikasi. Dalam labu leher 3 yang dilengkapi dengan pendingin balik, termometer, dan pengaduk magnet, dimasukkan 50 mL anhidrida asam asetat, 50 mL asam asetat, 30 mL butanol, ditambah 5 mL diklorometana, 1 g Zr^{4+} -zeolit beta kemudian diaduk dengan suhu $80^\circ C$. Selama reaksi berlangsung diambil cuplikan 20 mL sampel setelah 4, 6, 8, 12 dan 24 jam. Kemudian diekstraksi ditambah eter 5 mL dan aquadest 5 mL, didapatkan fase air dan fase organik, kemudian ambil fase organik ditaruh wadah sampel kemudian ditiup dengan gas N_2 untuk menghilangkan pelarutnya, hasil akhir dianalisis dengan GC untuk mengetahui produk yang terbentuk. Analisis dilakukan dengan FT-IR untuk mengetahui struktur produk reaksi dan GC-MS.

Hasil dan Pembahasan

Pengaruh pengembangan logam zirkonium pada kristalinitas zeolit beta diamati melalui XRD. Difaktogram pola uji XRD disajikan dalam Gambar 1.

Gambar 1. menunjukkan perbandingan difraktogram antara Zr^{4+} -zeolit beta dan H-zeolit beta. Pola difraksi dari H-zeolit beta dan

Zr⁴⁺-zeolit beta dapat dilihat pada Gambar 1. Hasil menunjukkan perbedaan pada pola difraksi H-zeolit beta dengan Zr⁴⁺-zeolit beta. Untuk pola difraksi Zr⁴⁺-zeolit beta dengan H-zeolit beta terjadi pergeseran nilai 2θ ke arah yang lebih kecil dan puncak difraksi yang dihasilkan lebar. Kristalisasi katalis dapat dilihat melalui difraktogram yang menunjukkan puncak-puncak tajam dan intensitasnya tinggi, sebaliknya sifat nonkristalin/*amorf*/fase *anatase* ditunjukkan pada puncak-puncak difraktogram yang tumpul dengan intensitas rendah. Dari difraktogram Zr⁴⁺-zeolit beta menunjukkan puncak-puncak yang tajam dengan intensitas tinggi membentuk fase *rutil*, sehingga katalis ini bersifat kristalin yang stabil.



Gambar 1. Diagram sinar-X Zr⁴⁺-zeolit beta dan H-zeolit beta

Tabel 1. Puncak tertinggi dari H-zeolit beta dan Zr⁴⁺-zeolit beta

Sampel	2θ (deg)	Intensitas (counts)
H-zeolit beta	7.68180	277
	7.73914	191
	21.4567	352
Zr ⁴⁺ -zeolit beta	7.9400	977
	7.4600	759
	22.6214	1317

Puncak tajam H-zeolit beta teramati pada 2θ = 7,68180° (d=11,49910Å), 2θ = 7,73914° (d=2,932033Å), 2θ = 21,4567° (d=4,13789Å) yang merupakan puncak karakteristik dari zeolit beta sesuai dengan hasil JCPDS (*joint commite of Powser Diffraction Standart*). Pada Zr⁴⁺-zeolit beta puncak khas ditunjukkan pada 2θ = 7,9400° (d=11,12601Å), 2θ = 7,4600° (d=11,84079Å), 2θ = 22,6214° (d=3,92751Å). Puncak yang muncul 2θ menunjukkan terjadinya perubahan struktur padatan secara signifikan akibat perlakuan dengan pertukaran ion ZrCl₄. Hal ini menunjukkan bahwa perlakuan kalsinasi pada temperatur 400°C cukup efektif karena tidak merusak struktur awal H-zeolit beta. Hasil ini juga menandakan bahwa H-zeolit beta mempunyai kestabilan struktur kerangka cukup

tinggi.

Menurut teori BET (*Bruner Enmert and Teller*), banyaknya gas yang teradsorpsi pada permukaan padatan berbanding langsung dengan luas permukaan, sehingga semakin besar 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. Pori katalis mempunyai peranan penting dalam peningkatan luas permukaan padatan yang dapat dianalisis dengan metode BET. Data sifat-sifat permukaan katalis.

Tabel 2. Sifat-sifat permukaan H-zeolit beta dan Zr⁴⁺-zeolit beta

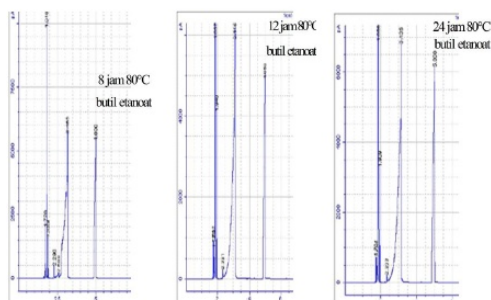
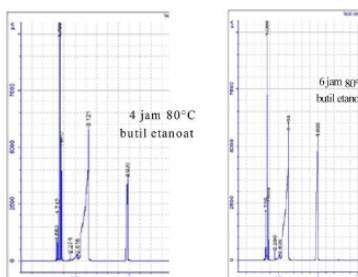
Sampel	Parameter	Hasil Uji
H-zeolit beta	Luas permukaan spesifik (m ² /g)	0,1786 m ² /g
	Volume total (cc/g)	0,808 g/cc
	Rerata jejari total (Å)	16,200 Å
Zr ⁴⁺ -zeolit beta	Luas permukaan spesifik (m ² /g)	0,1213 m ² /g
	Volume total (cc/g)	0,032 g/cc
	Rerata jejari total (Å)	15,261 Å

Pada data diatas menunjukkan adanya penurunan ini disebabkan karena Zr⁴⁺-zeolit beta mempunyai permukaan rongga yang sangat kecil sehingga menutupi permukaan rongga-rongga tersebut. Proses pertukaran ion akan mengakibatkan terjadinya pengembangan ruang antar lembaran (jarak ruang antar basal) dan terbentuknya sistem pori yang baik. Hal ini menyebabkan pori pada permukaan H-zeolit beta semakin tertutup akibatnya luas permukaan spesifik pada Zr⁴⁺-zeolit beta menurun. Penurunan luas permukaan spesifik menyebabkan volume total juga menurun dan rerata jejari total pori mengalami penurunan dari 16,200 Å menjadi 15,261 Å.

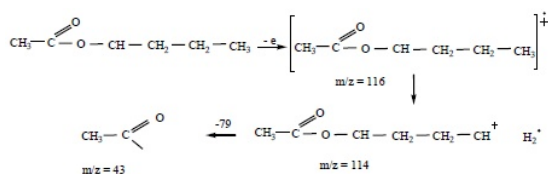
Reaksi dilakukan dalam labu leher tiga yang dilengkapi dengan pendingin balik, pengaduk magnet, termometer dan pemanas. Pada penelitian ini telah dilakukan reaksi esterifikasi butanol dengan asam asetat dan asam anhidrida asetat. Hasil reaksi diambil saat reaksi berjalan 4, 6, 8, 12, 24 jam. Hasil reaksi ditambahkan aquadest dan diklorometana dan disentrifuse untuk memisahkan fase organik, fase air dan fase padat. Selanjutnya fase organik diambil dan ditambah NO₂SO₄ anhidrat, untuk menghilangkan air, kemudian dialiri gas N₂ untuk menghilangkan pelarutnya dan hasilnya dianalisis dengan GC, FT-IR, GC-MS.

Hasil kromatogram GC pada produk butil etanoat waktu 4 jam dengan temperatur 80°C menunjukkan adanya waktu retensi 3,121 dengan luas area 48%. Pada waktu 6 jam

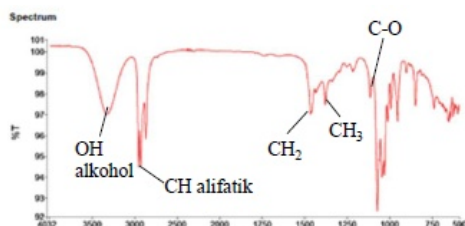
dengan temperatur 80°C menunjukkan adanya waktu retensi 3,159 dengan luas area 49%, pada waktu 8 jam dengan temperatur 80°C menunjukkan adanya waktu retensi 3,166 dengan luas area 50%, pada waktu 12 jam dengan temperatur 80°C menunjukkan adanya waktu retensi 3,115 dengan luas area 51%, pada waktu 24 jam dengan temperatur 80°C menunjukkan adanya retensi 3,135 dengan luas area 53%. Dari hasil butil etanoat temperatur tersebut di dapatkan waktu yang paling baik untuk hasil etanoat yaitu pada waktu 24 jam. Pada keadaan waktu yang paling baik.



Gambar 2. Kromatogram butil etanoat Hasil analisis GC-MS terhadap hasil reaksi (produk butil etanoat).

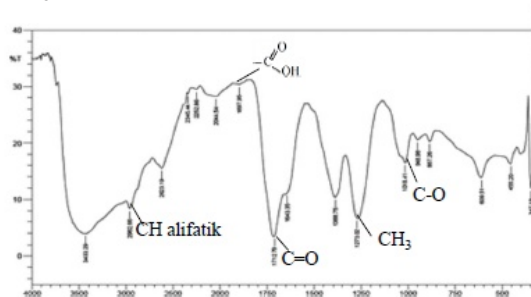


Gambar 3. Fragmentasi butil etanoat Hasil spektrum IR butanol sebelum di reaksikan asam asetat dan butanol pada Gambar 4.



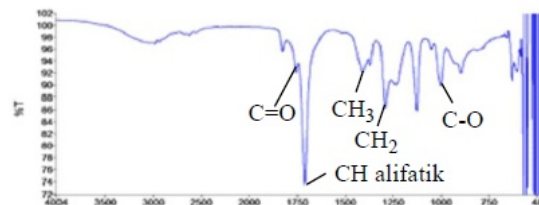
Gambar 4. Spektrum IR butanol

Senyawa butanol sebelum direaksikan dengan asam asetat memberikan informasi beberapa pita serapan penting, yaitu adanya serapan pada bilangan gelombang 3500 cm⁻¹ menandakan adanya gugus fungsi -OH alkohol, dengan serapan pada bilangan gelombang antara 3000 cm⁻¹ menandakan adanya gugus fungsi -CH alifatik. Pada bilangan gelombang antara 1400 cm⁻¹ menandakan adanya gugus fungsi -CH₂, pada bilangan gelombang antara 1300 cm⁻¹ menandakan adanya gugus fungsi -CH₃



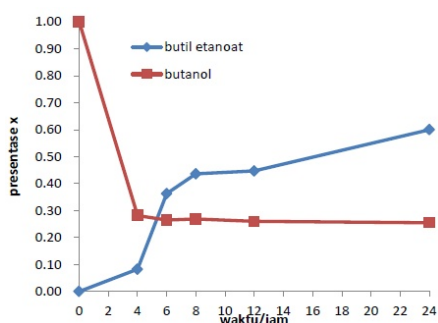
Gambar 5. Spektrum IR asam asetat Senyawa asam asetat sebelum direaksikan dengan butanol memberikan informasi beberapa pita serapan penting, yaitu adanya serapan pada bilangan gelombang antara 3000 cm⁻¹ menandakan gugus fungsi -CH alifatik. Pada bilangan gelombang 1740 cm⁻¹ adanya gugus fungsi asam asetat. Serapan pada bilangan gelombang 1300 cm⁻¹ menunjukkan adanya gugus fungsi CH₃. Adanya serapan pada bilangan gelombang 1000 cm⁻¹ menandakan gugus fungsi C-O.

Hasil analisis spektrum IR menandakan adanya senyawa asam karboksilat dapat di lihat pada Gambar 5. Reaksi yang terjadi: a). butanol senyawa gugus fungsi -OH pada bilangan gelombang 3000 cm⁻¹ setelah ditambah asam asetat, pada gugus -OH berarti terjadi reaksi, b). asam asetat senyawa gugus fungsi pada bilangan gelombang 1740 cm⁻¹. Setelah ditambah butanol, pada gugus fungsi COOH berarti terjadi reaksi.



Gambar 6. Hasil reaksi spektrum IR butil etanoat Senyawa butil etanoat hasil esterifikasi memberikan informasi beberapa pita serapan penting, diperjelas dengan serapan pada angka

1750 cm^{-1} adanya gugus fungsi C-H alifatik. pada bilangan gelombang 1740 cm^{-1} adanya gugus fungsi C=O karbonil. Serapan pada 1400 cm^{-1} menunjukkan adanya gugus fungsi CH_3 . Serapan pada bilangan gelombang 1375 cm^{-1} adanya gugus fungsi CH_2 . Serapan pada bilangan gelombang 1000 cm^{-1} menunjukkan adanya gugus fungsi C-O hasil analisis reaksi butil etanoat.



Gambar 7. Data hasil butil etanoat

Hal ini berarti dengan metode yang dikembangkan diperoleh kondisi hasil reaksi butil etanoat pada temperatur 80°C dan waktu 24 jam.

Simpulan

Produk utama esterifikasi butanol dengan asam asetat dan anhidrida asam asetat adalah butil etanoat. Hasil produk butil etanoat pada waktu 4, 6, 8, 12 dan 24 jam berturut-turut sebesar 48, 49, 50, 51 dan 53%.

Daftar Pustaka

- Alime, I., Feyza. B. 2007. Kinetitc of siynthesis of isobutyl propionate over Amberlyst 15. *React. Funct. Polym.*, 67: 1458-1464
- Endo, Y., H. Sanae dan F. Kenshiro. 1997. Autooksidation of Synthetic Isomersof Tryacylglycerol Containing Eicosapentaenoic Acid. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 74 (5): 543-548
- Gandhi, N.N. 1997. Application of lipase. *J. Am. Oil Chem, soc.*, 74 (6): 621-634
- Hamdan, H. 1992. *Introduction to zeolit, Sintesis, Characterization and Modification*. Malaysia: University Tecnology of Malaysia
- Othmer, D.F. Leyes, C.E. 1945. Continous esterfication of butanol and acetic acid, kinetic and distillation conciderations. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37: 968-971
- Ozgulsun, A., F. Karaosmanoglu dan M. Tuter. 2000. Esterfication Reaction of Oleic Acid With a Fusel Oil Fraction for Production of Lubricating Alkyl-1,3-Dioxane-5-yl Sulfates. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 74 (1): 33-37
- Ragini, V., Bianchi, C.L., Pirola, C. 2007. Kinetics of esterification of diluted acetic acid with pure 2-ethyl 1-hexanol. *Chem. Eng. J.*, 131:257-262
- Sugiyarto, K.H. & Suyanti, R.D. 2010. *Kimia Organik Logam*. Yogyakarta: Graha Ilmu
- Triyono. 2002. *Kimia Katalis*. Yogyakarta: FMIPA UGM
- Yan, Y., U.T. Bornscheur, G. Stadler, S. Lutz-Wahl, M. Reuss, dan R.D. Zeng, R., Zeng, J. 1997. Catalyst for butyl acetate using strong acidic cation-exchange resin. Xiamen Daxue Xuebao, Ziran Kexueban, *Chem. Abstr.*, 127 (36):67-70