

## PREPARASI KATALIS SILIKA SULFAT DARI ABU SEKAM PADI DAN UJI KATALITIK PADA REAKSI ESTERIFIKASI GLISEROL DENGAN ANHIDRIDA ASAM ASETAT

Moh. Noor Salman, Didik Krisdiyanto<sup>\*)</sup>, Khamidinal dan Pedy Arsanti

Jurusan Kimia, Fakultas Sains dan Teknologi, UIN Sunan Kalijaga Yogyakarta

Jl. Marsda Adisucipto No 1, Yogyakarta 55281

<sup>\*)</sup>Penulis korespondensi : didik\_kris@yahoo.com

### Abstract

**PREPARATION OF SILICA SULFATE CATALYST FROM RICE HUSK ASH AND CATALYTIC TEST IN GLYCEROL ESTERIFICATION REACTION WITH ACETIC ACID ANHYDROUS.** *Synthesis of Silica Sulfate catalyst from rice husk ash and used as catalyst for esterification reaction of glycerol with acetic acid anhydrous has done. Catalyst characterized using Infra-Red Spectrophotometer, X-Ray Diffraction and measurement of surface acidity while reaction product characterized using Gas Chromatography-Mass Spectrometer. Influence of catalyst acidity, reaction time and re-addition of acetic acid anhydrous studied by glycerol conversion and selectivity value of triacetin yielded. Infra-Red spectrophotometer and X-Ray Diffraction analysis of catalyst showed that synthesized catalyst is an amorphous silica sulfate, while esterification analysis using gas chromatography-mass spectrometer showed a triacetin product. Using of silica sulfate catalyst in esterification reaction of glycerol could convert glycerol up to 77% and SS-20 catalyst could give triacetin selectivity value up to 98%. Influence of catalyst acidity doesn't showed significant influence of glycerol converting value. However, increasing of reaction time could increase glycerol converting and triacetin selectivity. Re-addition of acetic acid anhydrous could increase its selectivity value up to 100%.*

**Keywords:** *acetic acid anhydrous; glycerol; triacetin*

### Abstrak

*Silika sulfat telah dibuat dari abu sekam padi dan digunakan sebagai katalis dalam reaksi esterifikasi gliserol dengan anhidrida asam asetat. Katalis dikarakterisasi dengan spektrofotometer infra merah dan difraksi sinar-X sedangkan produk reaksi dikarakterisasi dengan kromatografi gas spektrometri massa. Pengaruh keasaman katalis, waktu reaksi dan penambahan kembali anhidrida asam asetat dipelajari terhadap konversi gliserol dan nilai selektivitas triacetin yang terbentuk. Hasil analisis spektrofotometer infra merah dan difraksi sinar-X terhadap katalis menunjukkan bahwa katalis yang disintesis berupa silika sulfat yang berbentuk amorf, sedangkan hasil analisa terhadap produk esterifikasi menggunakan kromatografi gas spektrometri massa menunjukkan adanya produk triacetin. Penggunaan katalis silika sulfat pada reaksi esterifikasi gliserol dapat mengkonversi gliserol sebesar 77%, dan untuk katalis SS-20 dapat memberikan nilai selektivitas triacetin sebesar 98%. Pengaruh keasaman katalis tidak memberikan pengaruh signifikan terhadap nilai konversi gliserol. Namun semakin lama waktu reaksi nilai konversi gliserol dan selektivitas triasetin meningkat dan penambahan kembali anhidrida asam asetat dapat meningkatkan nilai selektivitas hingga 100%.*

**Kata kunci:** *anhidrida asam asetat; gliserol; triacetin*

**How to Cite This Article:** Salman, M.N., Krisdiyanto, D., Khamidinal, dan Arsanti, P., (2015), Preparasi Katalis Silika Sulfat dari Abu Sekam Padi dan Uji Katalitik pada Reaksi Esterifikasi Gliserol dengan Anhidrida Asam Asetat, Reaktor, 15(4), 231-240, <http://dx.doi.org/10.14710/reaktor.15.4.231-240>

### PENDAHULUAN

Sekam padi merupakan limbah pertanian yang jumlahnya mencapai 20% dari produksi padi dengan

kadar abu mencapai 18% dimana didominasi oleh silika hingga 94,4% (Folletto dkk., 2006). Untuk mendapatkan silika murni dari sekam padi dapat

dilakukan dengan metode termal dengan pembakaran maupun metode non termal menggunakan oksidator kuat seperti hidrogen peroksida atau asam kuat seperti asam sulfat. Pembakaran sekam padi dengan temperatur yang dikontrol secara baik dan lingkungan yang sesuai dapat menghasilkan kualitas abu sekam padi yang baik. Sekam padi yang terbakar sempurna akan menghasilkan abu dengan warna abu-abu hingga putih, sedangkan abu sekam padi yang tidak terbakar sempurna akan berwarna kehitaman (Chakraverty dkk., 1988).

Metode non termal dengan asam kuat seperti  $H_2SO_4$ , HCl, atau  $HNO_3$  efektif untuk menghilangkan zat-zat anorganik pengotor dalam sekam padi yang biasanya terdapat dalam jumlah sedikit. Penggunaan asam kuat tidak hanya dapat menghilangkan pengotor anorganik saja, namun senyawa-senyawa organik seperti selulosa, hemiselulosa, dan lignin akan turut terhidrolisis. Saat ini, metode non thermal jarang dipergunakan karena memerlukan waktu yang lama dalam proses penghilangan senyawa pengotor organik dan anorganik sehingga menjadi kurang ekonomis. Namun demikian, proses non-thermal menggunakan asam dapat dilakukan sebagai perlakuan awal sekam padi sebelum proses termal sehingga dihasilkan silika dengan kemurnian yang tinggi.

Pembakaran sekam padi yang didahului dengan hidrolisis menggunakan HCl menghasilkan warna abu sekam padi yang lebih putih karena pada saat dibakar kandungan logam dan senyawa organik pada sekam padi telah hilang sebelumnya (Chandra dkk., 2012). Sedangkan pembakaran sekam padi yang didahului dengan perlakuan dengan asam sitrat dengan konsentrasi 5% terbukti dapat menghasilkan silika dengan kemurnian yang tinggi (Umeda dan Kondoh, 2008).

Silika gel merupakan hasil peleburan abu sekam yang mengandung silika menjadi natrium silikat dilanjutkan penambahan larutan natrium silikat dengan larutan asam sehingga terjadi reaksi kondensasi dari silikat membentuk gel (Dwi dkk., 2010). Pada penambahan asam menyebabkan semakin tinggi konsentrasi proton ( $H^+$ ) dalam larutan natrium silikat dan sebagian gugus siloksi (Si-O-) membentuk gugus silanol (Si-OH). Protonasi pada pembentukan gugus silanol akan mengakibatkan delokalisasi elektron terganggu sehingga atom Si dapat terserang oleh atom O dari spesies -Si-O- lain dan terjadi kondensasi membentuk gugus siloksan (Si-O-Si) (Nuryono dan Narsito, 2005).

Adanya gugus silanol ( $\equiv Si-OH$ ) dan siloksan ( $\equiv Si-O-Si \equiv$ ) dalam silika gel memungkinkan dilakukannya modifikasi terhadap permukaan silika gel. Modifikasi dapat dilakukan dengan mengubah jumlah gugus fungsi tanpa mengubah jenis gugus fungsinya. Hal tersebut dapat dilakukan dengan proses termal atau hidrotermal untuk mengubah perbandingan konsentrasi gugus silanol dan siloksannya. Kemungkinan lain adalah modifikasi dengan merubah gugus fungsi dengan menambahkan

pereaksi terhadap gugus fungsinya (Siti dan Susila, 2010). Proses modifikasi dilakukan dengan mengubah gugus -Si-OH menjadi -Si-OM, dimana M adalah beberapa spesies baik sederhana ataupun kompleks selain H (Hidrogen). Modifikasi dengan perlakuan kimia tersebut memungkinkan terjadinya perubahan karakteristik permukaan silika gel (Jal dan Mishra, 2004).

Silika sulfat merupakan salah satu produk modifikasi silika gel dengan cara mereaksikan silika gel dengan asam sulfat. Modifikasi ini dilakukan untuk memaksimalkan kerja silika gel, khususnya untuk katalis dalam reaksi esterifikasi gliserol. Penelitian ini bertujuan melakukan preparasi katalis preparasi silika sulfat sebagai katalis heterogen dengan metode sol gel. Kemampuan katalitik diuji melalui efektifitas dan selektivitas katalis pada reaksi esterifikasi gliserol dengan anhidrida asam asetat dengan kandungan sulfat katalis yang berbeda.

## METODE PENELITIAN

### Alat dan Bahan

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini terdiri dari dua kelompok yaitu alat preparasi dan alat analisis. Alat preparasi meliputi alat-alat gelas laboratorium, seperti tabung reaksi, satu set alat refluks, corong gelas, cawan Petri dengan diameter 15 cm, gelas Beaker dengan berbagai ukuran, labu Erlenmeyer dengan berbagai ukuran, termometer 100 dan 200°C.

Alat-alat bukan gelas meliputi corong plastik dengan berbagai diameter, kertas pH universal, kertas saring Whatman 42, kertas saring biasa, corong Buchner dengan kompresor, cawan porselen, lumpang dan mortar porselen, pengayak 250 mesh, blender (Toshiba), pengaduk magnet dengan *hot plate* (Thermolyne), oven (Fischer, Scientific), alat timbang elektronik (Libror EB-330 Shimadzu), sentrifus.

Bahan-bahan yang digunakan di dalam penelitian adalah bahan kimia dengan kualitas p.a dari Merck, meliputi: NaOH p.a Merck,  $H_2SO_4$  p.a Merck, methanol absolute, asam asetat anhidrat p.a Merck. Bahan kimia dengan kualitas p.a dari Aldrich meliputi HCl p.a Sigma-Aldrich. Bahan kimia lain meliputi limbah sekam padi dari pertanian daerah Bantul Yogyakarta, Gliserol Teknis,  $NH_3$  Teknis, Indikator PP dan akuades.

### Prosedur Penelitian

#### Preparasi katalis

Sekam padi dicuci dengan air dan dikeringkan di bawah sinar matahari. 100 gram sekam padi kering tersebut direndam dalam larutan HCl 10% pada temperatur 100°C selama 2,5 jam. Selanjutnya dibakar pada temperatur 850°C selama 4 jam dalam *furnace* hingga menjadi abu. Dua puluh lima (25) gram abu dicuci dengan aquades sambil disaring dengan penyaring Whatman 42 hingga nilai pH nya netral. Setelah itu dikeringkan dengan oven pada suhu 100 °C selama 2 jam.

Abu sekam padi sebanyak 6 gram dilarutkan ke dalam 200 mL larutan NaOH 1 M dalam bejana *teflon* sambil diaduk dan dipanaskan hingga mendidih selama 1 jam. Setelah itu larutan tersebut didinginkan selama semalam. Kemudian disaring dengan kertas whatman 42. Filtrat ditambahkan sedikit demi sedikit larutan HCl 0,6 M hingga terbentuk alkogel (ditetesi hingga pH netral) dan didiamkan selama 1 hari hingga menjadi hidrogel. Hidrogel yang terbentuk ditambahkan aquades 30 mL selama 10 menit sambil diaduk. Gel yang terbentuk kemudian disaring dengan kertas saring whatman 42. Selanjutnya dikeringkan dengan oven pada suhu 100°C selama 2 jam.

Silika gel direflux ke dalam methanol dan air (dengan perbandingan mol silika gel : air : metanol adalah 1 : 10 : 10) dan ditambahkan asam sulfat tetetes demi tetetes dengan variasi persen asam sulfat (terhadap masa silika) 0% (SS-0), 10% (SS-10), 20% (SS-20) dan 30% (SS-30) sambil diaduk menggunakan magnetik stirrer selama 72 jam. Selanjutnya didiamkan hingga terbentuk gel silika kembali, dan dipisahkan gel tersebut dengan penyaring kemudian dikeringkan pada suhu 100 °C selama 2 jam.

#### Uji produksi triacetin

Gliserol dipanaskan dalam labu leher tiga hingga suhu 80°C kemudian dimasukkan anhidrida asam asetat dengan perbandingan volume gliserol/asam asetat 1 : 6 (atau perbandingan mol gliserol/anhidrida asam asetat 1 : 4,75). Selanjutnya ditambahkan katalis silika sulfat (dilakukan untuk tiap-tiap variasi SS-0, SS-10, SS-20 dan SS-30) sebanyak 5% berat gliserol. Larutan campuran tersebut kemudian direaksikan sambil dipanaskan pada suhu 115°C dan diaduk menggunakan magnetik stirrer dengan kecepatan 1000 rpm selama 4 jam. Setiap jam sampel diambil untuk dilakukan uji untuk mengetahui nilai konversi gliserol (menggunakan metode titrasi asam-basa) hingga jam ke 4. Selain itu uji selektivitas terhadap *Triacetin* juga dilakukan dengan gas kromatografi. Produk larutan hasil esterifikasi selama 4 jam direaksikan kembali dengan anhidrida asam asetat (tahap asetilasi) selama 30 menit dengan tiap 5, 10 15 dan 20 menit dilakukan pengambilan sampel untuk dianalisis selektivitas *triacetin* yang terbentuk.

#### Karakterisasi

Karakterisasi difraksi sinar-X dilakukan dengan menggunakan Difraktometer Sinar-X (XRD, XRD-6000 Shimadzu), metode untuk sampel serbuk (*powder*) dengan menggunakan sumber radiasi Cu Ka ( $\lambda=1,54060 \text{ \AA}$ ) pada tegangan 40 kV dan arus 30 mA, logam filter nikel, *scanning rate* 5°/menit pada daerah 2 $\theta$  3-80° di Laboratorium Kimia Fakultas MIPA Universitas Gadjah Mada Yogyakarta.

Karakterisasi gugus fungsional dilakukan dengan spektrofotometer inframerah (IR, Shimadzu Prestige-21) dengan metode pelet KBr. Satu mg sampel dicampurkan dengan 200 mg serbuk KBr. Sampel yang telah tercampur dalam KBr dibentuk menjadi pelet tipis transparan menggunakan tekanan 10 ton (2000 psi). Pelet sampel kemudian diukur serapan inframerahnya pada bilangan gelombang 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ .

Analisis dengan GC-MS Shimadzu QP-5000. Kondisi operasi yang digunakan adalah kolom CD SIL 5 CB 25 meter, suhu kolom 100°C (5 menit) s.d. 300°C, kenaikan suhu 10°C/menit, gas pembawa He 10 kPa, Jenis detektor *Mass Spectrometry Detector (MSD)*, suhu detektor 300°C, jenis pengionan *Electron Impact (EI)*

## HASIL DAN PEMBAHASAN

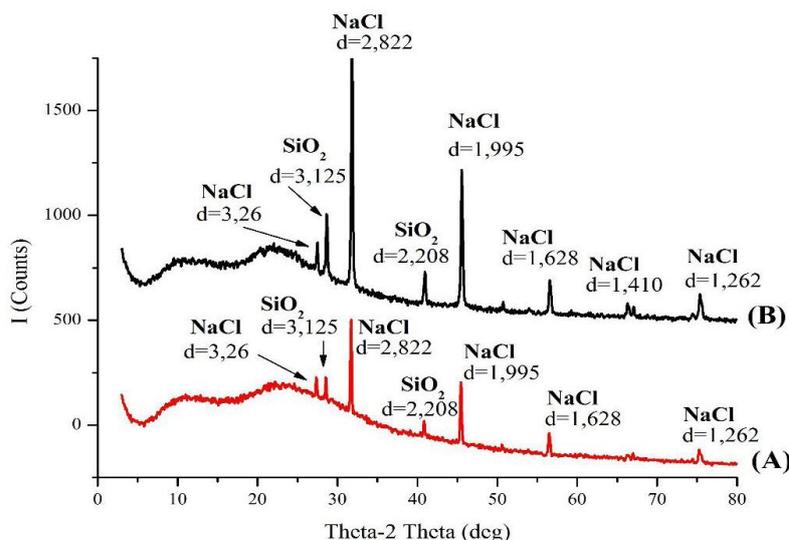
### Karakterisasi Katalis

Keberhasilan sintesis katalis silika sulfat dari abu sekam padi dapat dipelajari melalui karakterisasi menggunakan Difraksi Sinar-X dan Spektrofotometer Inframerah. Hasil Difraksi Sinar X ditunjukkan pada Gambar 1 dan spektra inframerah untuk katalis ditunjukkan pada Gambar 2.

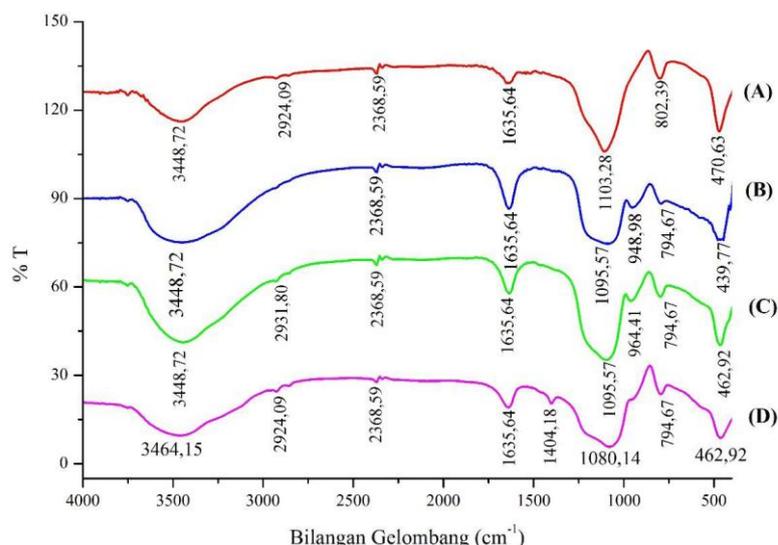
Difraktogram katalis silika dan silika sulfat ditunjukkan pada Gambar 1 menunjukkan bahwa katalis silika dan silika sulfat hasil sintesis secara umum mempunyai struktur amorf. Hal tersebut ditandai dengan munculnya satu puncak melebar yang berpusat pada daerah 2 $\theta$  sekitar 23° dimana silika dengan struktur amorf memberikan difraksi yang melebar pada 2 $\theta$  sekitar 21-23° ( $d= 3,98 \text{ \AA}$ ) (Kalapathy, 2000). Selain itu muncul difraksi tajam dan sempit pada 27° yang mengindikasikan adanya SiO<sub>2</sub> pada fasa kristalin yang terbentuk selama pemanasan dan tidak bereaksi menjadi natrium silikat. Sedangkan difraksi tajam yang lain dimungkinkan merupakan NaCl yang merupakan hasil samping reaksi.

Sifat kristalinitas silika gel setelah ditambah dengan sulfat ternyata tidak jauh beda, dan masih berbentuk amorf. Hal itu ditandai dengan bentuk difraktogram yang relatif sama dan masih adanya puncak melebar yang berpusat di daerah 2 $\theta$  sekitar 21-23° pada difraktogram silika sulfat tersebut.

Selanjutnya hasil spektra inframerah terhadap sekam padi, katalis silika dan silika sulfat ditunjukkan pada Gambar 1 (b) dengan hasil interpretasi sesuai dengan Tabel 1. Berdasarkan data spektra inframerah silika gel terdapat pita serapan pada bilangan gelombang 3448,72  $\text{cm}^{-1}$ , 1635,64  $\text{cm}^{-1}$ , 1095,57  $\text{cm}^{-1}$ , 948,98  $\text{cm}^{-1}$ , 794,87  $\text{cm}^{-1}$  dan 439,71  $\text{cm}^{-1}$ . Serapan tersebut secara berturut-turut menunjukkan vibrasi dari rentang (ulur) gugus -OH dari Si-OH, bengkokan (tekuk) gugus -OH dari Si-OH, rentang asimetri gugus Si-O dari Si-O-Si, rentang gugus Si-O, rentang simetri gugus Si-O- dari Si-O-Si dan bengkokan gugus Si-O dari Si-O-Si.



Gambar 1. Hasil difraksi sinar X: (A) katalis silika gel dan (B) katalis silika sulfat



Gambar 2. Hasil spektra inframerah : (A) silika, (B) silika gel, (C) silika sulfat, (D) silika mengadsorbsi amonia

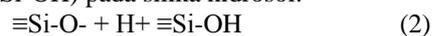
Tabel 1. Hasil interpretasi spektra inframerah silika gel

No	Bilangan Gelombang (cm <sup>-1</sup> )		Jenis Vibrasi
	Silika gel hasil sintesis	Referensi (Manriquez, 2004)	
1	3448,72	3400-3600	Rentang -OH (Si-OH)
2	1635,64	1654	Bengkokan -OH (Si-OH)
3	1095,57	1070	Rentang asimetri Si-O <sup>-</sup> (Si-O-Si)
4	948,98	945	Rentang Si-O
5	794,67	800	Rentang simetri Si-O <sup>-</sup> (Si-O-Si)
6	439,71	460	Bengkokan SiO (Si-O-Si)

Beberapa vibrasi dari gugus fungsi tersebut menunjukkan bahwa karakteristik material hasil sintesis berupa silika. Sintesis silika dimulai dengan tahap pembuatan natrium silikat (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) dari silika abu sekam padi. Dengan reaksi (Dwi dkk., 2010) :



Natrium silikat yang terbentuk kemudian direaksikan dengan suatu asam kuat seperti HCl. Reaksi tersebut akan membuat silikat mengalami kondensasi dan membentuk silika gel. Gugus siloksi (Si-O-) dari natrium silikat pada reaksi tersebut akan bereaksi dengan ion H<sup>+</sup> dari HCl dan membentuk gugus silanol (Si-OH) pada silika hidrosol.



Lebih lanjut gugus silanol akan bereaksi dengan atom O dari gugus siloksi yang lain dan membentuk gugus siloksan (Si-O-Si). Reaksi polimerisasi ini akan berlangsung hingga terbentuk bola polimer asam silikat/silika hidrogel. Dengan reaksi (Nuryono dan Narsito, 2005):



Sehingga silika gel mempunyai gugus fungsi utama yaitu gugus Si-OH dan gugus Si-O-Si. Maka dapat dikatakan bahwa material hasil sintesis merupakan silika gel. Hal itu dibuktikan dengan adanya vibrasi dari gugus hidroksi (O-H), gugus silanol (Si-OH) dan gugus siloksan (Si-O-Si).

Katalis silika sulfat mempunyai spektra inframerah seperti ditunjukkan oleh spektra C pada Gambar 1 (b). Silika sulfat ini disintesis dengan cara mereaksikan silika gel dengan asam sulfat pekat. Katalis silika sulfat selain mempunyai gugus fungsi seperti silika gel, ia juga mempunyai gugus fungsi S=O dari asam sulfat. Spektra C pada Gambar 1 (b) yang merupakan Gambar spektra dari katalis silika sulfat, tidak begitu jelas menunjukkan vibrasi gugus S=O. Hal itu karena vibrasi gugus S=O terdapat pada bilangan gelombang 1140-1200  $\text{cm}^{-1}$  dan 1300-1375  $\text{cm}^{-1}$  (Sastrohamidjojo, 2007), dimana bilangan gelombang tersebut berhimpit dan tertutupi oleh vibrasi dari gugus asimetri Si-O (Si-O-Si)

Hasil uji keasaman pada katalis silika sulfat juga dikarakterisasi dengan spektrofotometer inframerah. Uji ini dilakukan dengan cara mereaksikan katalis silika sulfat dengan amonia. Karakterisasi ini dilakukan untuk mengetahui adanya gugus N-H pada amonia yang menempel dan berikatan dengan silika sulfat. spektra ini ditunjukkan pada spektra D pada Gambar 2 vibrasi gugus N-H terletak pada bilangan gelombang 3100-3500  $\text{cm}^{-1}$  (vibrasi rentang N-H) dan 1550-1640 (vibrasi bengkok N-H) (Sastrohamidjojo, 2007). Pada spektra tersebut vibrasi gugus N-H juga tidak dapat terlihat jelas, karena tertutupi oleh vibrasi dari gugus OH pada Si-OH dan gugus asimetri Si-O pada Si-O-Si.

Secara kualitatif adanya vibrasi gugus S=O dari asam sulfat dan gugus N-H dari amonia mungkin tidak jelas terlihat ketika dikarakterisasi menggunakan FT-IR karena bertumpukan dengan vibrasi dari gugus O-H dan Si-O, namun dengan uji keasaman secara kualitatif dapat terlihat kemungkinan adanya asam sulfat yang menempel pada silika gel, karena setelah penambahan asam sulfat, keasaman dari silika gel tersebut menjadi berubah. Begitu juga dengan adanya amonia yang menempel pada silika sulfat, secara gravimetri dengan uji keasaman dapat diketahui adanya amonia pada silika gel tersebut, karena terjadi perbedaan berat dari material silika sulfat sebelum dan setelah menyerap gas amonia.

Keasaman dari katalis silika sulfat diuji dengan metode gravimetri. Dan dengan metode ini didapatkan hasil keasaman untuk katalis silika sulfat 0% (SS-0);

10% (SS-10); 20% (SS-20) dan 30% (SS-30) seperti yang tercantum dalam Tabel 2.

Tabel 2. Keasaman katalis Silika Sulfat

Katalis	Keasaman (mmol/gram)
SS-0	13,8408
SS-10	5,8823
SS-20	6,5359
SS-30	7,0701

Data pada Tabel 2 menunjukkan keasaman tertinggi terdapat pada katalis SS-0 atau pada katalis silika sulfat dengan persentase sulfat 0% (katalis silika gel) yaitu sebesar 13,84. Hal itu terjadi karena silika gel merupakan material yang dari awal bersifat asam, dan penambahan asam sulfat akan menyebabkan ukuran pori dan volume pori berkurang, hal tersebut dimungkinkan karena gugus OH pada silika gel lebih asam dari pada gugus OH dari sulfat yang menempel pada silika gel. Oleh karena itu penggantian gugus OH dari silika gel oleh gugus OH dari sulfat akan menurunkan dari keasaman silika gel. Pergantian gugus OH pada silika gel tersebut dapat dilihat pada mekanisme raksi pembentukan silika sulfat.

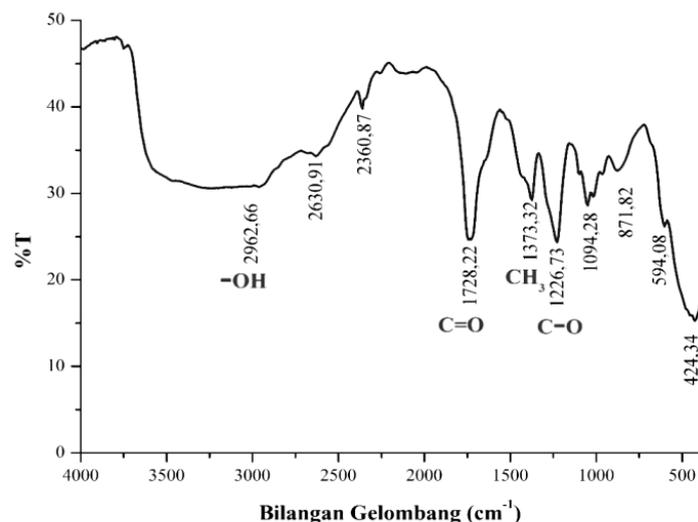
#### Analisa Hasil Asetilasi Gliserol

Produk hasil reaksi esterifikasi gliserol dengan anhidrida asam asetat menggunakan katalis silika sulfat dianalisis secara kualitatif menggunakan spektrofotometer inframerah. Analisis ini dimaksudkan untuk mengetahui adanya ester (*triacetin* maupun *mono acetin* dan *diacetin*) dalam produk hasil reaksi esterifikasi. Hasil spektra infra merah dapat dilihat pada Gambar 3.

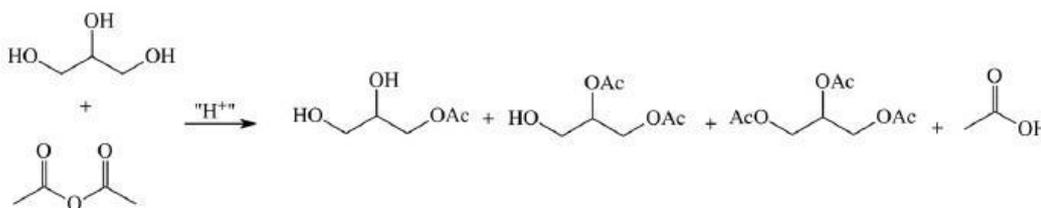
Spektra infra merah menunjukkan serapan kuat pada bilangan gelombang 1728,22  $\text{cm}^{-1}$ , serapan kuat pada bilangan gelombang 1226,73  $\text{cm}^{-1}$ , dan serapan sedang 1373,32  $\text{cm}^{-1}$ , dimana serapan-serapan tersebut berturut-turut menunjukkan adanya vibrasi dari gugus C=O, C-O (dari ester), dan CH<sub>3</sub>. Adanya ketiga gugus fungsi tersebut sesuai dengan produk yang dihasilkan dari reaksi esterifikasi gliserol, yaitu berupa ester dengan reaksi seperti Gambar 4 (Leonardo dkk., 2010). Dan dengan mekanisme reaksi yang diusulkan seperti pada Gambar 5.

Mekanisme reaksi pada Gambar 5 berlanjut hingga semua gugus hidroksi pada gliserol digantikan oleh gugus asetat dan terbentuk *triacetin*. Jadi untuk satu senyawa *triacetin*, dibutuhkan tiga senyawa asam asetat atau anhidrida asam asetat untuk bereaksi dengan gliserol.

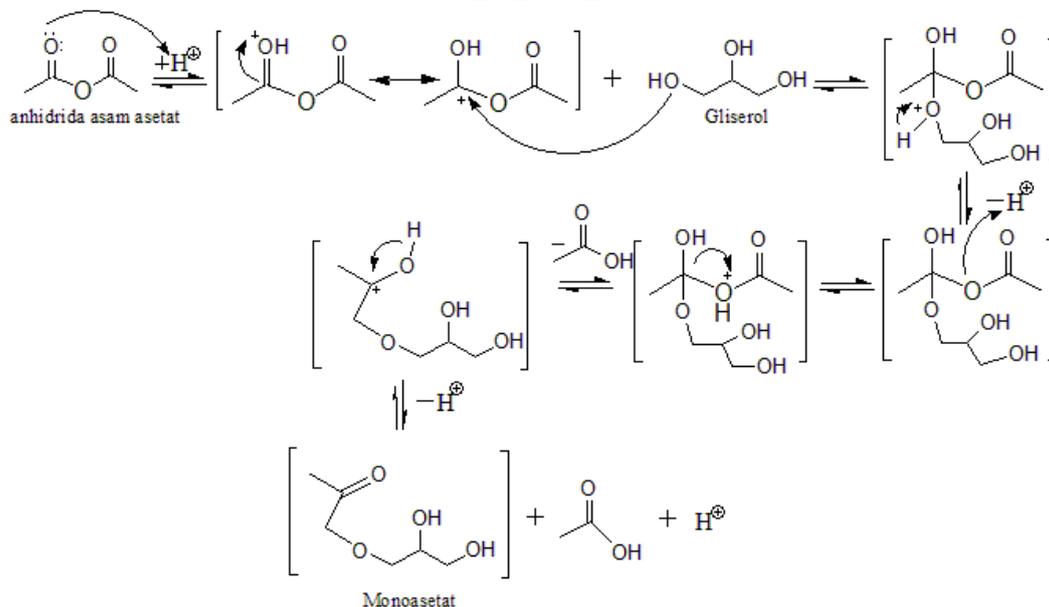
Spektra dari gugus hidroksi (-OH) juga muncul pada spektra infra merah dari produk, yaitu berupa serapan melebar pada bilangan gelombang 2962,66  $\text{cm}^{-1}$  sampai 3600  $\text{cm}^{-1}$ , yang menunjukkan adanya vibrasi dari gugus hidroksi (O-H) (Sastrohamidjojo, 2007). Gugus hidroksi tersebut dapat berasal dari asam asetat sebagai produk samping, maupun dari gliserol dan anhidrida asam asetat (berlebih) yang belum bereaksi. Hasil interpretasi data spektra inframerah secara lengkap disajikan pada Tabel 3.



Gambar 3. Spektra infra merah hasil reaksi reaksi esterifikasi gliserol dengan anhidrida asam asetat menggunakan katalis silika sulfat



Gambar 4. Reaksi esterifikasi gliserol dengan anhidrida asam asetat menggunakan katalis asam



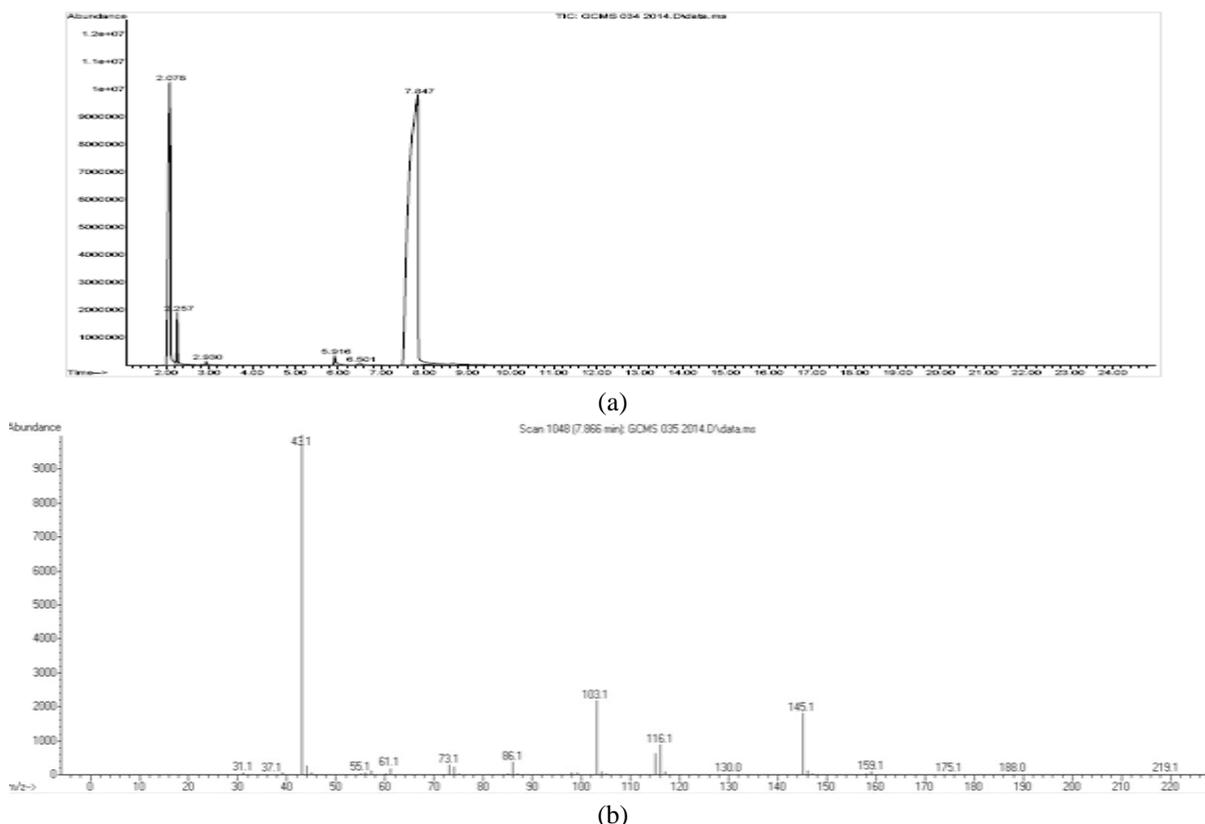
Gambar 5. Mekanisme reaksi esterifikasi pembentukan monoasetat/ *monoacetin*

Tabel 3. Hasil interpretasi data spektra inframerah dari produk esterifikasi gliserol

Bilangan Gelombang (cm <sup>-1</sup> )		Gugus Fungsi
Hasil penelitian	Spektra (Sastrohamidjojo, 2007)	
1728,22 ( serapan kuat)	1600-1820 (serapan kuat)	C=O
1226,73 (serapan kuat)	1000-1300 (serapan kuat)	C-O (dari ester)
1373,32 (serapan medium)	±1375 (serapan medium)	-CH <sub>3</sub>
2962,66-3600 (melebar)	2400-3400 (melebar)	-OH

Dari data FT-IR tersebut dapat diketahui bahwa gliserol telah mengalami reaksi esterifikasi dan telah terkonversi menjadi suatu ester yaitu *monoacetin*, *diacetin* dan *triacetin*. Uji FT-IR yang dilakukan pada produk belum cukup untuk mengetahui adanya *triacetin*. Oleh karena itu perlu dilakukan uji lanjutan yaitu menggunakan instrumen kromatografi gas (*Gas Chromatografi/GC*) yang dihubungkan dengan spektrometer massa (*Mass Spechtrometer/MS*). Dengan instrumen ini senyawa triasetat dapat

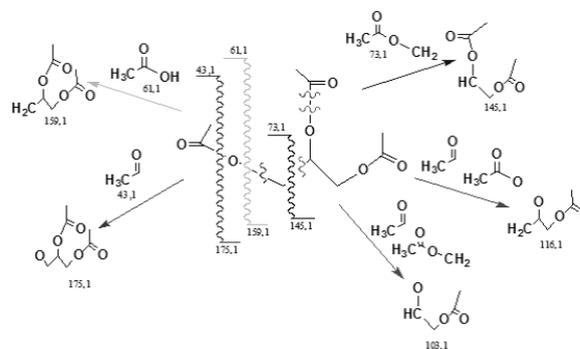
diketahui dan dapat dihitung persentasenya dalam produk yang dihasilkan. Hasil analisis dengan GC-MS berupa dua data yaitu kromatogram yang berasal dari hasil analisis GC dan spektra massa dari hasil analisis MS. Analisis kromatogram didasarkan pada tingkat kemiripan atau *Similiarity Indeks* (SI) antara waktu retensi (tR) yang diperoleh dengan waktu retensi (tR) dari *library search report* (Wiley7Nist05.L). Hasil kromatogram dari produk reaksi esterifikasi disajikan dalam Gambar 6.



Gambar 6. (a) Kromatogram produk reaksi esterifikasi, (b) spektra triacetin spektrometri massa

Pada kromatogram produk reaksi esterifikasi seperti Gambar 6, puncak *triacetin* terletak pada waktu retensi (tR) 7,863 menit, sesuai dengan *library search report* (Wiley7Nist05.L) pada GC. Secara lengkap analisa kromatogram tersebut disajikan pada Tabel 4.

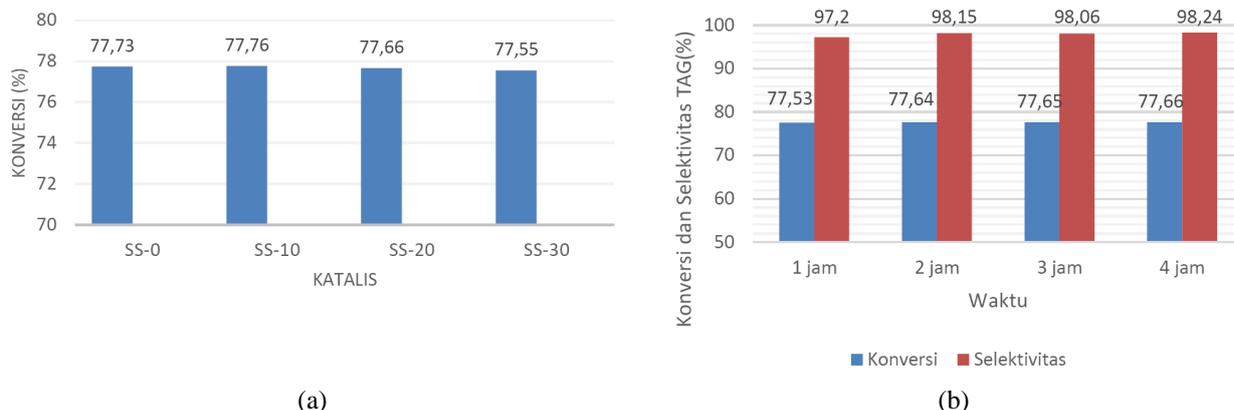
Hasil kromatogram tentang keberadaan Triacetin (Gambar 6 (a)) tersebut diperkuat dengan data spektra spektrometer massa (Gambar 6 (b)) yang memungkinkan kita dapat mengetahui massa molekul relatif dari suatu senyawa dan fregmentasi atau pecahan-pecahan dari senyawa tersebut. Data spektra spektrometer massa dari senyawa *triacetin* yang terdapat pada waktu retensi 7,866 memiliki frakmentasi seperti disajikan pada Gambar 7 yang menunjukkan bahwa massa molekul/muatan (m/e) senyawa tersebut sebesar 219,1 m/e. Massa molekul tersebut sesuai dengan massa molekul dari (Widayat dkk., 2013).



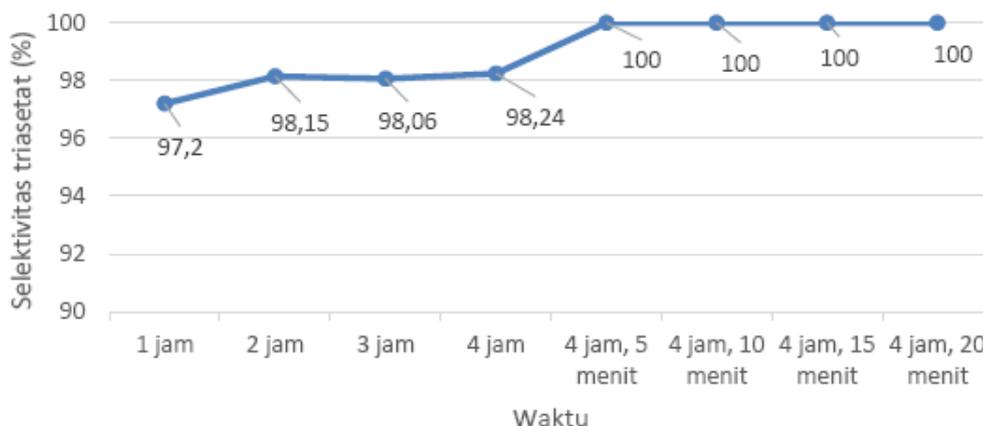
Gambar 7. Fragmentasi triacetin

Tabel 4. Hasil analisa kromatogram hasil reaksi esterifikasi gliserol

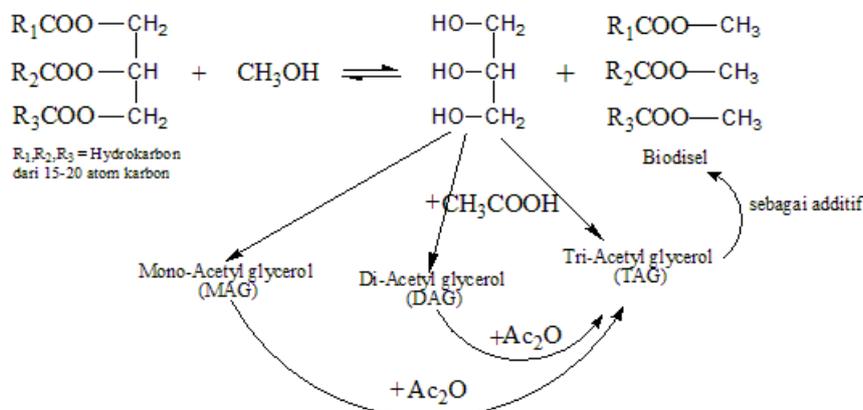
Puncak	Waktu retensi (menit)	Nama senyawa	SI (%) (Wiley7Nist05.L)
1	2,075	Asam asetat	91
2	2,930	Asam asetat anhidrida	64
3	6,527	diacetin	83
4	7,863	triacetin	90



Gambar 8. (a) Diagram efektivitas jenis katalis terhadap konversi gliserol, (b) diagram waktu reaksi terhadap selektivitas dan konversi triacetin.



Gambar 9. Grafik perubahan selektivitas akibat penambahan kembali anhidrida asam asetat



Gambar 10. Reaksi sintesis TAG menggunakan tahap esterifikasi dan asetilasi

### Uji Katalis untuk Reaksi Asetilasi Gliserol

Efektivitas katalis diukur berdasarkan kemampuan katalis untuk mengkonversi gliserol serta kemampuan untuk mendapatkan nilai selektivitas terhadap *triacetin* pada reaksi esterifikasi. Salah satu uji efektivitas katalis yang dilakukan adalah terhadap konversi gliserol. Uji ini dilakukan berdasarkan pengaruh variasi penambahan asam sulfat pada katalis terhadap konversi gliserol. Penambahan asam sulfat tersebut memungkinkan kita untuk dapat mengetahui nilai konversi tiap katalis dengan jumlah asam sulfat yang berbeda.

Gambar 8 menunjukkan bahwa katalis silika gel (SS-0) dan silika sulfat (SS-10, SS-20 dan SS-30) cukup efektif sebagai katalis reaksi esterifikasi gliserol dan anhidrida asam asetat, karena dapat mengkonversi gliserol sekitar 77%. Pengaruh penambahan asam sulfat pada katalis tersebut tidak memberikan efek yang signifikan terhadap konversi gliserol. Hal itu dapat dilihat dimana baik katalis SS-0, SS-10, SS-20 maupun katalis SS-30 semuanya mempunyai nilai konversi sekitar 77%. Hasil yang kurang signifikan tersebut dimungkinkan karena yang berpengaruh pada efektivitas katalis terhadap konversi gliserol bukan hanya keasaman suatu katalis, melainkan juga dipengaruhi oleh volume dan ukuran pori suatu katalis (Khadijeh, 2013).

Efektivitas suatu katalis juga dapat diukur dari nilai selektivitasnya. Nilai selektivitas katalis pada penelitian ini didasarkan pada pengaruh waktu pereaksian terhadap nilai selektivitas *triacetin*. Uji ini dilakukan hanya untuk reaksi esterifikasi antara gliserol dan anhidrida asam asetat dengan menggunakan katalis silika yang mengandung sulfat 20% (SS-20). Dan dari reaksi tersebut didapatkan hasil seperti pada Gambar 10. Gambar tersebut menunjukkan hasil yang sangat bagus terhadap selektivitas TAG atau *triacetin*, karena berhasil mendapatkan persentase selektivitas *triacetin* hingga 98%.

Hal itu terjadi karena penggunaan anhidrida asam asetat dibuat berlebih yang akan mengakibatkan reaksi bergeser ke arah produk. Selain itu reaksi esterifikasi gliserol dengan anhidrida asam asetat ini mempunyai produk samping berupa asam asetat yang dapat bereaksi kembali dengan gliserol. Kondisi berlebih dari anhidrida asam asetat ditambah dengan terbentuknya produk samping berupa asam asetat, selain akan mengakibatkan reaksi bergeser ke arah produk, maka akan mengakibatkan pula reaksi lanjutan yang akan membuat *monoacetin* dan *diacetin* menjadi *triacetin*.

Reaksi esterifikasi gliserol ini merupakan reaksi reversibel, dimana sebagian produk yang terbentuk akan berubah kembali menjadi reaktan. Untuk menghasilkan produk yang lebih banyak, maka kesetimbangan reaksi harus dibuat bergeser ke kanan atau ke arah produk dan salah satu cara yang dapat dilakukan adalah penambahan reaktan agar terjadi reaksi berlebih (Chang, 2004). Cara ini dilakukan

dengan menambahkan kembali anhidrida asam asetat setelah 4 jam reaksi esterifikasi (reaksi asetilasi).

Pada Gambar 9 menunjukkan terjadi peningkatan nilai selektivitas *triacetin* hingga 100%. Hal itu terjadi karena penambahan anhidrida asam asetat setelah reaksi esterifikasi akan membuat produk samping *monoacetin* dan *diacetin* bereaksi lebih lanjut dengan anhidrida asam asetat menjadi TAG atau *triacetin* (Xiaoyuan dkk., 2009), seperti reaksi pada Gambar 10.

### KESIMPULAN

Katalis silika sulfat telah berhasil disintesis yang berupa silika sulfat amorf. Sedangkan hasil analisa terhadap produk esterifikasi menunjukkan adanya produk *triacetin*. Uji katalitik terhadap katalis menunjukkan konversi gliserol sebesar 77%, dan selektivitas *triacetin* sebesar 98%. Keasaman katalis tidak memberikan pengaruh signifikan terhadap nilai konversi gliserol. Tetapi waktu reaksi meningkatkan nilai konversi gliserol dan selektivitas *triacetin* dan penambahan kembali anhidrida asam asetat dapat meningkatkan nilai selektivitas hingga 100%.

### UCAPAN TERIMA KASIH

Penelitian ini merupakan bagian dari tugas akhir untuk menyelesaikan program sarjana di Jurusan Kimia Fakultas Sains dan Teknologi UIN Sunan Kalijaga Yogyakarta.

### DAFTAR PUSTAKA

- Chakraverty, A, Mishra, P, and Banerjee, D., (1988), Investigation of combustion of raw and acid-leached rice husk for production of pure amorphous white silica, *Journal of Materials Science*, 23, pp. 21-24.
- Chandra, A, Miryanti, A, Budyanto, L., dan Pramudita, A., (2012), Isolasi dan karakterisasi silika dari sekam padi, *Skripsi*, Lembaga Penelitian dan Pengabdian Kepada Masyarakat, Universitas Katolik Parahyangan : Bandung.
- Chang, R., (2004), *Kimia Dasar: Konsep-Konsep Inti*. Edisi Ketiga, Jilid kedua, Jakarta: Erlangga.
- Dwi, R.M, Nuryono, dan Eko, S.K., (2010), Sintesis dan karakterisasi silika gel dari abu sekam padi yang diimmobilisasi dengan 3-(trimetoksisilil)-1-propantiol, *Sains dan Terapan Kimia*, 4(2), pp. 150-167.
- Folletto, E.L., Ederson, G., Leonardo, H.O., and Sergio, J., (2006), Conversion of rice hull ash into sodium silicate, *Material Research*, 9(3), pp. 335-338.
- Jal, P.K., Patel, S., and Mishra, B.K., (2004), Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions, *Talanta*, 62, pp. 1005-1028.

Kalapathy, U., Proctor, A., and Shultz, J., (2000), A simple method for production of pure silica from rice hull ash, *Bioresource Technology*, 73, pp. 257-262.

Khadijeh, B., Ghoreishi, and Mohd, A.Y., (2013), Sol-gel sulfated silica as a catalyst for glycerol acetylation with acetic acid, *Journal of Science and Technology*, 5(1), pp. 65-78.

Nuryono dan Narsito, (2005), Effect of concentration on characters of silica gel synthesized from sodium silicate, *Indo. J. Chem.*, 5(1), pp. 69-76.

Sastrohamidjojo, H., (2007), *Spektroskopi*, Yogyakarta : Liberty.

Silva, L.N., Goncalves, V.L.C., and Mota, C.J.A., (2010), Catalytic acetylation of glycerol with acetic anhydride, *Catalysis Communications*, 11, pp. 1036-1039.

Siti, S. dan Susila, K., (2010), Berbagai macam senyawa silika: sintesis, karakterisasi dan pemanfaatan, *Prosiding Seminar Nasional Penelitian, Pendidikan dan Penerapan MIPA*, Fakultas MIPA, Universitas Negeri Yogyakarta, Yogyakarta. Hal. 211-216.

Umeda, J. and Kondoh, K., (2008), High-purity amorphous silica originated in rice husks via carboxylic acid leaching process, *Journal of Materials Science*, 43(22), pp. 7084-7090.

Widayat, Hantoro S, Abdullah, dan Ika, W.K.H., (2013), Proses produksi triasetat dari gliserol dengan katalis asam sulfat, *Jurnal Teknik Kimia Indonesia*, 11(4), pp. 1-8