



MODIFIKASI ZEOLIT ALAM DENGAN *ZIRCONIUM OXYDECHLORIDE* PRODUK PSTA-BATAN DAN UJI KATALITIKNYA UNTUK SINTESIS SENYAWA TURUNAN GLISEROL

Ida Farida*, Didik Krisdiyanto

Program Studi Kimia, Fakultas Sains dan Teknologi UIN Sunan Kalijaga Yogyakarta
Jl. Marsda Adisucipto Yogyakarta 55281 Telp. +62-274-540971
Email: farida1399@yahoo.co.id*

Abstrak. Penelitian mengenai modifikasi zeolit alam dengan *zirconium oxydechloride* produk PSTA-BATAN dan uji katalitiknya untuk sintesis senyawa turunan gliserol telah dilakukan dengan 4 tahap, yaitu aktivasi zeolit alam, impregnasi logam Zr kedalam zeolit alam aktif, aplikasi katalis ZA/Zr untuk sintesis senyawa turunan gliserol menggunakan asam asetat (tahap esterifikasi) dan reaksi asetilasi menggunakan anhidrida asam asetat. Tujuan penelitian ini yaitu untuk mengetahui pengaruh impregnasi Zr pada katalis zeolit alam aktif dan uji katalitiknya untuk sintesis senyawa turunan gliserol yang meliputi pengaruh waktu terhadap konversi gliserol dan selektivitas senyawa turunan gliserol, serta pengaruh penambahan anhidrida asam asetat (tahap asetilasi) terhadap selektivitas *triacetin*. Katalis yang digunakan yaitu zeolit alam aktif terimpregnasi Zr dengan variasi 0%; 5%; dan 10% (b/b) dari zeolit. Hasil analisa menggunakan FT-IR dan XRD terhadap katalis menunjukkan bahwa katalis yang di sintesis berupa zeolit alam teraktivasi asam berjenis mordenit. Adanya logam Zr yang teremban kedalam katalis zeolit alam aktif ditunjukkan munculnya puncak difraksi pada $2\theta = 22,09$ dan $2\theta = 35,55$. Sedangkan hasil analisa terhadap produk esterifikasi menggunakan FTIR dan GC-MS menunjukkan adanya gugus ester serta adanya senyawa *diacetin* dan *triacetin* yang terbentuk. Konversi terbesar diberikan oleh katalis ZA/Zr-5 yaitu sebesar 46,41%. Adanya penambahan anhidrida asam asetat tidak memberikan dampak yang signifikan terhadap selektivitas *triacetin*.

Kata kunci: zeolit alam aktif, impregnasi, zirconium, gliserol, asam asetat, anhidrida asam asetat, konversi gliserol, selektivitas, *diacetin*, *triacetin*.

This publication is licensed under a



Pendahuluan

Gliserol merupakan produk samping dari proses pembuatan biodiesel secara transesterifikasi yang dihasilkan kurang lebih 10% dari total volume produk biodiesel (Khayoon dkk, 2011). Jika semakin banyak biodiesel yang akan diproduksi, maka akan menyebabkan semakin banyak pula terbentuk produk samping berupa gliserol.

Proses esterifikasi gliserol adalah salah satu metode yang banyak digunakan untuk memproduksi produk turunan gliserol. Dalam reaksi esterifikasi dihasilkan bermacam-macam ester yang mempunyai banyak kegunaan dan bernilai lebih tinggi.

Produk dari konversi gliserol ini bersifat ramah lingkungan dan terbarukan karena bukan merupakan turunan dari minyak bumi (Ari, 2012). Sebagai produk samping biodiesel, gliserol belum banyak diolah sehingga nilai jualnya masih rendah. Oleh karena itu perlu pengolahan terhadap gliserol agar dapat menjadi produk yang lebih bernilai jual tinggi dan lebih banyak manfaatnya. Salah satunya adalah dengan membuat turunan gliserol melalui proses esterifikasi menggunakan katalis berupa asam.

Produk esterifikasi gliserol dengan asam asetat yaitu berupa *MonoAcetyl Gliserol* (MAG), *DiAcetyl Gliserol* (DAG), dan *TriAcetyl Gliserol* (TAG). Untuk meningkatkan nilai ekonomis gliserol hasil samping industri biodiesel, gliserol dapat dimanfaatkan sebagai bahan baku untuk pembuatan bahan kimia lainnya. Salah satu peluang pemanfaatan gliserol yang cukup menjanjikan adalah sebagai bahan baku gliserol monoacetin dan diacetin telah

diterapkan dalam industri kriogenik dan bahan baku poliester sebagai plastik *biodegradable*, triacetin diterapkan secara luas untuk farmasi, kosmetik dan bahan bakar aditif.

Dalam reaksi esterifikasi, katalis yang digunakan yaitu berupa asam. Katalis homogen telah banyak digunakan dalam industri dan menimbulkan dampak negatif berupa sejumlah besar limbah asam, yang juga memiliki kelemahan yaitu sulit dipisahkan dengan produknya. Dalam upaya menggantikan katalis asam konvensional, dapat dilakukan dengan menggunakan katalis heterogen dengan menggunakan bantuan material penyangga.

Zeolit merupakan *material* yang sering digunakan sebagai material penyangga dalam pemanfaatannya sebagai katalis. Upaya yang dilakukan untuk memaksimalkan kerja dari zeolit yang dimanfaatkan sebagai katalis yakni dengan aktivasi dan memodifikasi zeolit dengan bahan pengemban logam aktif atau yang biasa disebut dengan impregnasi.

Pada penelitian ini dilakukan modifikasi katalis zeolit alam dengan Zirkonium dan uji katalitiknya untuk sintesis senyawa gliserol dengan asam asetat menggunakan reaksi esterifikasi. Pengembanan logam pada zeolit bertujuan untuk meningkatkan keasaman dari katalis. Pemakaian pengemban akan memberikan dasar yang stabil sehingga dapat memperpanjang waktu pakai katalis dan luas permukaan pengemban yang besar sehingga meningkatkan dispersi logam. Logam Zr yang akan digunakan pada penelitian ini yaitu $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ yang didapatkan dari ekstrak pasir Zirkon yang diproduksi oleh PSTA-BATAN.

Reaksi esterifikasi gliserol dengan asam asetat dilakukan dengan variasi katalis yang digunakan yaitu ZA/Zr-0, ZA/Zr-5 dan ZA/Zr-10.

Bahan dan Metode

Bahan Penelitian

Bahan-bahan yang digunakan pada penelitian pada tahap sintesis katalis ZA/Zr meliputi : zeolit alam, HF 1%, akuades, AgNO₃, HCl 2M, Zeolite OxyChloride (ZrOCl₂.8H₂O) produksi PSTA-BATAN, NaOH 5N, NH₄Cl 1M dan gas ammonia. Sedangkan bahan-bahan yang digunakan pada tahap uji Katalitik katalis ZA/Zr meliputi : asam asetat, asam asetat anhidrat p.a, Gliserol, Indikator PP dan akuades.

Peralatan Penelitian

Alat-alat yang digunakan pada penelitian ini antara lain, labu leher tiga, alat refluks, lumpang porselen, gelas beker, gelas ukur, labu ukur, buret, erlenmeyer, termometer, kertas saring, hot plate, cawan penguapan dan oven. Sedangkan karakterisasi yang digunakan antara lain, FTIR, XRD dan GCMS.

Metode Penelitian

Preparasi Katalis

Zeolit alam 80 g direndam dengan 100 mL larutan HF 1% dalam wadah plastik, kemudian dicuci dengan aquades. Kemudian zeolit alam disaring dan dikeringkan dalam oven bertemperatur 120oC dan dihaluskan. Zeolit alam yang telah kering kemudian direndam dengan 100 mL HCl 2 M selama 30 menit kemudian dicuci dengan aquades sampai ion Cl⁻ hilang (untuk membuktikan ion Cl⁻ hilang diuji dengan AgNO₃). Setelah bebas ion Cl⁻, zeolit alam dikeringkan dalam oven bertemperatur 120oC dan dihaluskan kembali. Selanjutnya zeolit alam direndam dengan larutan NH₄Cl 1 M selama 1 jam kemudian dicuci dengan aquades sampai Cl⁻ hilang (untuk membuktikan ion Cl⁻ hilang diuji dengan AgNO₃). Selanjutnya mengeringkan kembali zeolit alam bebas ion Cl⁻ dalam oven bertemperatur 120oC dan dihaluskan kembali. Selanjutnya zeolit alam yang kering direduksi dengan cara dikalsinasi pada temperatur 400oC selama 4 jam dengan dialiri gas N₂ dengan laju alir 10 mL/menit.

Zeolit alam teraktivasi disiapkan untuk tahap impregnasi ke logam *zirconium* dengan konsentrasi Zr 0%, 5%, dan 10% (b/b) dari zeolit. Zeolit alam teraktivasi direndam dalam larutan ZrOCl₂.8H₂O dengan variasi konsentrasi diatas (dilarutkan dalam 10 mL aquades) dan dipanaskan sambil diaduk dengan *magnetic stirrer* pada temperatur 90oC hingga seluruh larutan menguap dan zeolit berbentuk seperti bubuk. Kemudian sampel dicuci dengan aquades hingga ion Cl⁻ hilang. Sampel bebas Cl⁻ dipanaskan dalam oven pada temperatur 90oC hingga kering berbentuk sebuk. Selanjutnya sampel katalis dikalsinasi pada temperatur 400oC selama 4 jam sambil dialiri gas N₂ dengan laju alir 10 ml/menit (selanjutnya disebut katalis ZA/Zr). Katalis yang telah dikalsinasi lalu dikarakterisasi dengan XRD (*X-ray Diffraction*), FTIR (*Fourier Transform Infrared*) dan dihitung nilai

keasamaannya dengan uji keasaman metode gravimetri dengan basa ammonia.

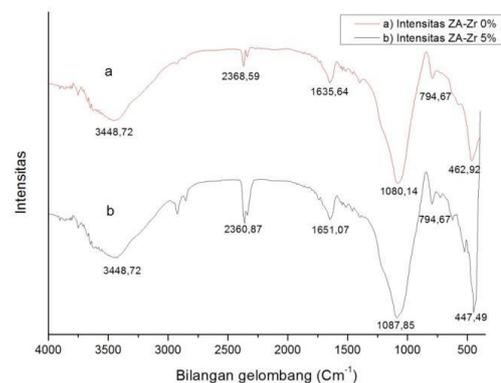
Sintesis Senyawa Turunan Gliserol Secara Esterifikasi

Gliserol dipanaskan dalam labu leher tiga hingga suhu 80°C kemudian ditambahkan asam asetat dengan perbandingan volume (ml) gliserol/asam asetat 1 : 7. Selanjutnya ditambahkan katalis Zeolit Aktif/Zr (dilakukan untuk tiap-tiap variasi ZA/Zr-0, ZA/Zr-5 dan ZA/Zr-10) sebanyak 5% berat gliserol. Larutan campuran tersebut kemudian direaksikan sambil dipanaskan pada suhu 115°C dan diaduk menggunakan magnetic stirrer selama 4 jam. Setiap jam sampel diambil untuk dilakukan uji untuk mengetahui nilai konversi gliserol (menggunakan metode titrasi menggunakan NaOH) hingga jam ke 4.

Uji selektivitas terhadap *Triacetin* juga dilakukan dengan gas kromatografi. Produk larutan hasil esterifikasi selama 4 jam direaksikan kembali menggunakan anhidrida asam asetat (tahap asetilasi) dengan penambahan waktu pada 5, 10 dan 20 menit, kemudian dilakukan pengambilan sampel untuk dianalisis selektivitas *triacetin* yang terbentuk.

Hasil dan Pembahasan

Karakterisasi Katalis ZA/Zr



Gambar 1. Spektra FTIR a) ZA/Zr-0 b) ZA/Zr-5

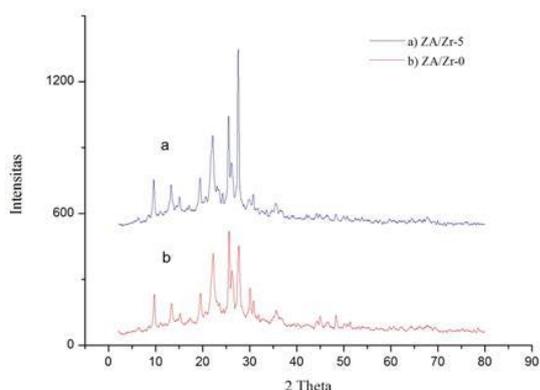
Tabel 1. Interpretasi Spektra Inframerah Katalis ZA/Zr

Interval spektra (cm ⁻¹)	Bilangan gelombang (cm ⁻¹)		Interpretasi gugus fungsi
	Zeolit Alam	Zeolit-Zr Aktif 5%	
3620 - 3420	3448,72	3448,72	Vibrasi ulur -OH
2385 - 2363	2360,87	2368,59	Vibrasi ulur Si-OH
1660 - 1620	1651,07	1635,64	Vibrasi tekuk H ₂ O
1213 - 1000	1087,85	1080,14	Vibrasi ulur asimetri O-Si-O dan O-Al-O
803 - 770	794,67	794,67	Vibrasi ulur simetri O-Si-O dan O-Al-O
500 - 420	447,49	462,92	Vibrasi tekuk Si-O dan Al-O

Spektra gambar 1 menunjukkan serapan vibrasi ulur asimetri O-Si-O dan O-Al-O pada daerah 1087,85 cm⁻¹ dan 1080,14 cm⁻¹ serta vibrasi ulur simetri O-Si-O dan O-Al-O pada daerah 794,67 cm⁻¹. Daerah vibrasi tekuk Si-O dan Al-O ditunjukkan pada daerah serapan 447,49 cm⁻¹ dan 462,92 cm⁻¹. Interpretasi spektra inframerah (tabel 1) pada bilangan gelombang 1660 cm⁻¹

- 1620 cm⁻¹, terjadi pengurangan intensitas dari 1651,07 cm⁻¹ menjadi 1635,64 cm⁻¹ yang menunjukkan bahwa terjadi pelepasan molekul air yang terikat dengan zeolit secara fisik. Hilangnya serapan membuktikan bahwa zeolit lebih bersih dari pengotor sehingga pori-pori semakin besar. Adanya kenaikan intensitas pada bilangan gelombang 500 cm⁻¹ - 420 cm⁻¹ mengindikasikan bahwa gugus silanol yang semakin banyak dalam kerangka zeolit. Hal ini menunjukkan bahwa ada pengurangan ikatan Al-O pada kerangka zeolit pada saat penambahan HCl. Lebar puncak mengindikasikan gugus silanol yang semakin banyak hingga kristalinitas menurun. Dimana ikatan Si-O lebih kuat dibandingkan ikatan Al-O sehingga bilangan gelombang yang digunakan untuk melakukan vibrasi lebih besar. Hal ini juga didukung dengan kenaikan intensitas pada bilangan gelombang 2385 cm⁻¹ - 2363 cm⁻¹ yang menunjukkan adanya gugus silanol yang semakin banyak dalam kerangka zeolit.

Karakterisasi kristalinitas zeolit dilakukan secara kualitatif menggunakan XRD. Difraktogram sinar-X sampel ZA/Zr-0 dan ZA/Zr-5 memberikan informasi tentang jenis mineral dan tingkat kristalinitas struktur komponen penyusun sampel. Jenis mineral penyusun sampel ditunjukkan oleh daerah munculnya puncak (2θ), sedangkan tingkat kristalinitas struktur komponen ditunjukkan oleh tinggi rendahnya intensitas puncak. Difraktogram mineral dari hasil XRD dicocokkan nilai 2θ nya dengan data JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) sehingga akan diketahui jenis mineral di dalam sampel. Difraktogram zeolit hasil uji menggunakan XRD dapat dilihat pada gambar 2.



Gambar 2. Difraktogram Katalis a) ZA/Zr-5 dan b) ZA/Zr-0

Tabel 2. Interpretasi difraktogram katalis ZA/Zr

2θ JCPDS	2θ ZA/Zr-0	Interpretasi	2θ JCPDS	2θ ZA/Zr-5	Interpretasi
9,77	9,78	Mordenit	13,41	13,33	Mordenit
13,41	13,39	Mordenit	19,36	19,47	Klinoptilolit
19,58	19,58	Mordenit	21,79	21,84	Mordenit
21,24	22,238	Mordenit	22,05	22,09	Zr
25,62	25,603	Mordenit	25,56	25,51	Mordenit
26,25	26,25	Klinoptilolit	26,10	26,13	Mordenit
27,60	27,64	Klinoptilolit	27,54	27,54	Mordenit
30,068	30,069	Klinoptilolit	35,53	35,55	Zr
30,828	30,83	Mordenit			
35,65	35,66	Mordenit			
48,21	48,34	Mordenit			

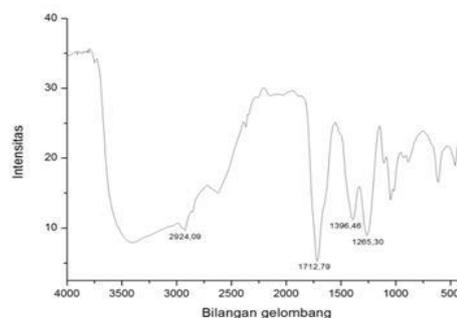
Pola difraktogram ZA/Zr-0 dan ZA/Zr-5 pada gambar 2 terlihat hampir sama. Puncak-puncak tertentu ada yang mengalami perubahan intensitas dan pergeseran nilai 2θ. Perubahan intensitas ada yang naik dan ada yang turun bergantung dari struktur kristal, posisi atom dalam unit sel dan vibrasi termalnya. Namun, struktur kristal pada ZA tidak mengalami banyak perubahan karena sudah stabil saat diaktivasi.

Berdasarkan pada tabel 2 Pada difraktogram ZA/Zr-0 dan ZA/Zr-5 terdapat banyak puncak interpretasi zeolit karakter mordenit, ini membuktikan bahwa katalis ZA/Zr telah mengalami dealuminasi setelah aktivasi menggunakan HCl 2M. Dengan berkurangnya komposisi kation Al maka rasio Si/Al pada zeolit alam berubah yang sebelumnya berupa klinoptilolit dengan rumus molekul [Na_{1,84}K_{1,76}Mg_{0,2}Ca_{1,24}(H₂O)_{21,36}] [Si_{29,84}Al_{6,16}O₇₂] menjadi mordenit dengan rumus molekul [Na₈(H₂O)₂₄] [Si₄₀Al₁₈O₉₆] dimana rasio Si/Al meningkat. Hasil difraktogram XRD diketahui logam Zr telah berhasil terdistribusi dalam zeolit alam aktif, yang ditandai dengan adanya puncak pada 2θ = 22,09 dan pada 2θ = 35,55.

Dari hasil analisa adsorpsi amonia, diperoleh keasaman total yang terdapat pada Zeolit meningkat dengan bertambahnya jumlah impregnasi logam Zr kedalam zeolit aktif (tabel 3). Hal ini dikarenakan interaksi antara basa NH₃ dengan situs asam pada zeolit. H⁺ merupakan asam Bronsted yang akan membentuk ion NH₄⁺ bila berinteraksi dengan NH₃. Adanya pengembunan logam Zr dimungkinkan menyebabkan kenaikan keasaman katalis karena logam Zr memiliki orbital d yang belum terisi penuh sehingga efektif menerima pasangan elektron dari basa adsorbat. Sumbangan jumlah situs asam dari logam Zr ini merupakan situs asam Lewis (Comelli dkk., 2006). Adanya jumlah situs aktif besar, maka daya adsorpsi terhadap reaktan juga semakin besar.

Analisis Senyawa Hasil Esterifikasi

Produk hasil esterifikasi gliserol dengan Asam asetat menggunakan variasi katalis Zeolit Aktif/Zr dianalisis secara kualitatif menggunakan spektrofotometer Inframerah. Analisis ini dilakukan untuk mengetahui adanya gugus ester (triacetin, diacetin, maupun monoacetin) dalam produk hasil reaksi esterifikasi. Hasil spektra inframerah dapat dilihat pada gambar gambar 3.



Gambar 3. Spektra Inframerah Senyawa Hasil Esterifikasi

Spektra infra merah menunjukkan serapan kuat pada bilangan gelombang 1265,30 cm⁻¹, serapan kuat pada bilangan gelombang 1396,46 cm⁻¹, 1712,79 cm⁻¹, dan serapan sedang 2924,09 cm⁻¹, dimana serapan-serapan tersebut berturut-turut menunjukkan adanya vibrasi dari gugus C-O (dari ester), -CH, C=O (ester) dan -CH. Adanya keempat serapan pada bilangan gelombang tersebut sesuai dengan produk yang dihasilkan dari reaksi esterifikasi gliserol, yaitu berupa ester. Hasil interpretasi data spektra inframerah secara lengkap disajikan pada Tabel 4.

Tabel 4. Hasil Interpretasi Spektra Inframerah Senyawa Hasil Esterifikasi

Bilangan Gelombang (cm ⁻¹)		Gugus Fungsi
Hasil penelitian	Spektra Gugus Ester	
1265,30	1080-1300 (kuat)	C-O dari ester
1396,46	1350-1470 (sedang)	-CH
1712,79	1690-1760 (kuat)	C=O dari ester
2924,09	2850-2960 (kuat)	-CH
3000-3500	3200-3600 (melebar)	-OH

Pada data FT-IR (tabel 4) dapat diketahui bahwa gliserol telah mengalami reaksi esterifikasi dan telah terkonversi menjadi suatu ester yaitu monoacetin, diacetin dan triacetin. 6

Untuk mengetahui persentase selektivitas produk yang dihasilkan, perlu dilakukan uji lanjutan yaitu menggunakan instrumen kromatografi gas (Gas Chromatography/GC) yang dihubungkan dengan spektrometer massa (Mass Spectrometry/MS). 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 Similarity Indeks (SI) antara waktu retensi (tR) yang diperoleh dengan waktu retensi (tR) dari hasil data spektra massa. Hasil kromatogram dari produk reaksi esterifikasi disajikan dalam gambar 4.5. Pada kromatogram tersebut puncak diacetin terletak pada waktu retensi (tR) 21,717 menit dan puncak triacetin terletak pada waktu retensi (tR) 24,367 menit. Hasil kromatogram untuk senyawa triacetin diperkuat dengan data spektra MS (Spektrometri Massa) yang memungkinkan kita dapat mengetahui massa molekul relatif dari suatu senyawa dan fragmentasi atau pecahan-pecahan dari senyawa tersebut. Data spektra MS dari senyawa diacetin terdapat pada waktu retensi 21,717 sedangkan senyawa triacetin terdapat pada waktu retensi 24,367 disajikan pada gambar 4.

Massa molekul/muatan (m/e) senyawa pada gambar 5 dan 6 tersebut sesuai dengan massa molekul dari senyawa diacetin dan senyawa triacetin, yaitu sebesar 176 m/e dan 218 m/e. Dari informasi instrumen MS tentang gugus fungsi yang terdapat dalam sampel, maka dapat diketahui rumus senyawa kimia dari diacetin dan triacetin adalah C₇H₁₂O₅ dan C₉H₁₄O₆.

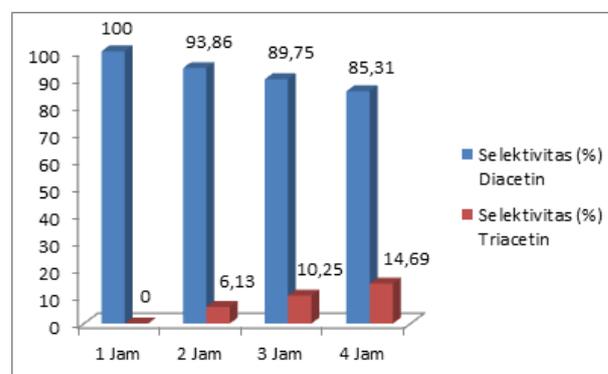
Efektifitas Katalis Untuk Sintesis Senyawa Turunan Gliserol

Uji katalitik ZA/Zr dilakukan pada reaksi esterifikasi gliserol dengan asam asetat untuk membuat senyawa turunan gliserol. Reaksi ini berlangsung pada perbandingan volume (ml) gliserol :

asam asetat 1 : 7, dengan reaksi selama 4 jam pada suhu 115° C dan rasio katalis 5% terhadap gliserol. Efektivitas katalis diukur berdasarkan kemampuan katalis untuk mengkonversi gliserol serta kemampuan untuk mendapatkan nilai selektivitas senyawa turunan gliserol pada reaksi esterifikasi.

Konversi tertinggi pada reaksi esterifikasi tabel 5 yaitu ketika menggunakan katalis ZA/Zr-5, pada 4 jam reaksi konversinya sebesar 46,41%. Akan tetapi, penambahan Zr ini tidak memberikan dampak yang signifikan terhadap konversi gliserol. Sedangkan pada jam ke-1 hingga ke-3 reaksi, konversi tertinggi yaitu ketika menggunakan katalis ZA/Zr-10, dimana reaksi pada jam ke-1 sebesar 28,28% lebih besar daripada katalis ZA/Zr-0 dan ZA/Zr-5 yang nilai konversinya berturut-turut yaitu 18,96% dan 25,11%. Akan tetapi ketika reaksi berlanjut hingga jam ke-4, katalis ZA/Zr-10 lebih cepat mengalami deaktivasi dibandingkan dengan katalis ZA/Zr-0 dan ZA/Zr-5. Hal ini mungkin disebabkan jumlah logam yang ditambahkan yang semakin banyak, sehingga situs aktif tertutup oleh logam yang terimregnasi. Hal ini dibuktikan dengan konversi gliserol katalis ZA/Zr-10 pada jam ke-3 sampai jam ke-4 hanya mengalami kenaikan sebesar 0,37%.

Efektivitas suatu katalis juga dapat diukur dari nilai selektivitasnya. Nilai selektivitas katalis pada penelitian ini didasarkan pada pengaruh waktu pereaksian terhadap nilai selektivitas senyawa hasil esterifikasi. Uji ini dilakukan hanya untuk reaksi esterifikasi antara gliserol dan asam asetat menggunakan katalis ZA/Zr-5. Reaksi esterifikasi merupakan reaksi reversibel. Jadi agar reaksi bergeser ke arah produk, maka asam asetat dibuat berlebih.

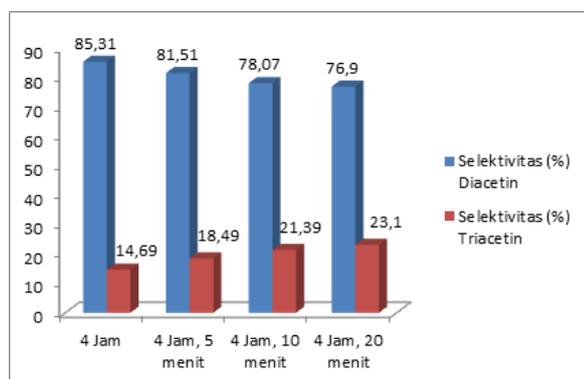


Gambar 7. Digram Selektivitas Senyawa Turunan Gliserol

Persentase nilai selektivitas katalis ZA/Zr-5 menunjukkan adanya kenaikan selektivitas untuk senyawa triacetin dengan bertambahnya waktu reaksi dan penurunan selektivitas untuk senyawa diacetin dengan bertambahnya waktu pereaksian. Pada 1 jam waktu reaksi esterifikasi gliserol didapatkan persentase selektivitas diacetin 100% dan 0% untuk triacetin, jadi pada 1 jam reaksi triacetin belum terbentuk. Senyawa triacetin mulai terbentuk pada waktu pereaksian 2 jam. Kenaikan selektivitas triacetin bertambah 4-6% dalam 1 jam reaksi. Grafik selektivitas dapat dilihat pada Gambar 7.

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



Gambar 8. Diagram Selektivitas Senyawa Hasil Esterifikasi Setelah Tahap Asetilasi

Penambahan anhidrida asam asetat pada reaksi asetilasi ini diharapkan berpengaruh terhadap bertambahnya persentase selektivitas triacetin. Penambahan anhidrida asam asetat setelah reaksi esterifikasi diharapkan membuat produk samping monoacetin dan diacetin bereaksi lebih lanjut dengan anhidrida asam asetat menjadi TAG atau triacetin (Xiaoyuan dkk, 2009). Akan tetapi dari hasil selektivitas (gambar 8) adanya penambahan anhidrida asam asetat tidak berpengaruh secara signifikan terhadap selektivitas triacetin. Hal ini mungkin disebabkan karena jenis katalis yang digunakan berpengaruh terhadap aktivitas dan selektivitas suatu katalis.

Pada proses penambahan anhidrida asam asetat setelah reaksi esterifikasi, menunjukkan bahwa selektivitas triacetin meningkat hingga 9% pada 20 menit setelah reaksi berlangsung. Hasil ini cukup baik, dimana pada gambar 7 menunjukkan bahwa kenaikan selektivitas triacetin bertambah hanya 4-6% per 1 jam reaksi. Dari data tersebut dapat disimpulkan bahwa proses asetilasi dapat meningkatkan selektivitas triacetin meskipun tidak signifikan.

Menurut Hamdan (1992) dalam hal selektivitas, Zeolit memiliki sifat penyaring molekul yang dapat mengontrol molekul yang masuk atau keluar dari situs aktif. Karena adanya pengontrolan seperti ini maka zeolit disebut sebagai katalis selektif bentuk. Termasuk selektif dalam memilih produk, jadi hanya produk yang berukuran tertentu yang dapat meninggalkan situs aktif dan berdifusi melewati saluran (*channel*) dan keluar sebagai produk. Adanya pengembangan logam Zr kedalam zeolit aktif dapat menyebabkan penyaring molekul pada zeolit menghasilkan produk diacetin lebih banyak.

Beberapa telah melakukan reaksi esterifikasi gliserol dengan membandingkan hasil selektivitas dan konversi gliserol dari reaksi asetilasi gliserol pada suhu 110°C. Pada penelitian yang telah dilakukan Valter dkk (2008) menggunakan katalis zeolit sintesis didapatkan nilai konversi gliserol yaitu sebesar 14% dengan selektivitas pada senyawa monoacetin sebesar 79% dan diacetin 14%. Sedangkan ketika menggunakan katalis Resin-Amberlyst didapatkan konversi gliserol sebesar 97%, dan

selektivitas pada senyawa diacetin sebesar 54%, triacetin sebesar 13% dan monoacetin sebesar 31%. Pada penelitian yang dilakukan Zahrul, dkk (2011) menggunakan katalis asam sulfat didapatkan nilai konversi sebesar 86,7% dengan selektivitas diacetin sebesar 54%, triacetin sebesar 44% dan monoacetin sebesar 2%.

Pada uraian tentang beberapa penelitian yang telah dilakukan diatas, dapat disimpulkan bahwa jenis katalis dapat mempengaruhi selektivitas produk yang terbentuk. Dan jenis katalis ZA/Zr ini menyebabkan terbentuknya produk diacetin yang lebih banyak dan adanya proses asetilasi tidak berpengaruh secara signifikan terhadap pembentukan triacetin.

Kesimpulan

Katalis ZA/Zr telah berhasil disintesis yang ditunjukkan dengan munculnya puncak difraksi analisis XRD pada $2\theta = 22,09$ dan $2\theta = 35,55$. Sedangkan hasil analisa terhadap produk esterifikasi menunjukkan adanya produk turunan gliserol berupa diacetin dan triacetin. Uji katalitik terhadap katalis menunjukkan konversi gliserol tertinggi ketika menggunakan katalis ZA/Zr-5 dan semakin banyak penambahan logam Zr mengakibatkan katalis mengalami deaktivasi lebih cepat karena tertutupnya pori oleh logam. Selektivitas katalis zeolit dengan logam pengemban Zr memberikan hasil senyawa turunan gliserol yang paling banyak terbentuk yaitu diacetin. Keasaman katalis tidak memberikan pengaruh signifikan terhadap nilai konversi gliserol. Tetapi waktu reaksi meningkatkan nilai konversi gliserol dan selektivitas triasetin dan penambahan kembali anhidrida asam asetat tidak cukup memberikan pengaruh terhadap selektivitas triacetin. Dimana pada 20 menit setelah tahap asetilasi, selektivitas triacetin meningkat hingga 9%, sedangkan selektivitas pada tahap esterifikasi setiap 1 jam reaksi hanya berkisar 4-6%.

Daftar Pustaka

- Ari, E.P, Anggara W dan Widayat. 2012. Potensi Gliserol dalam Pembuatan Turunan Gliserol Melalui Proses Esterifikasi. *Jurnal Ilmu Lingkungan*. Vol 1. Hal. 26-31.
- Chang, R. 2004. *Kimia Dasar : Konsep-Konsep Inti*. Edisi ketiga. Jilid kedua. Jakarta : Erlangga.
- Comelli, N.A., E. N. Ponzi, M. I. Ponzi. 2005 "Isomerization of α -Pinene, Limonene, α -Terpinene, and Terpinolene on Sulfated Zirconia". *JAOCs*. Vol. 82. Hal. 531-535.
- Goncalves, Valter L. C., Pinto, Bianca P., Silva, Joa~o C., dan Mota, Claudio J. A. Acetylation Glyserol. *Catalysis Today*. Vol. 133-134. Hal. 673-677.
- Hamdan, Halimatun. 1992. *Introduction to Zeolites: Synthesis, Characterization, and Modification*. Universiti Teknologi.Malaysia. Penang.
- Khayoon, M. S dan Hameed, B. H. 2011. Acetylation of glycerol to bioful additives over sulfated activated carbon catalyst. *Bioresource Technology*. Hal. 9229-9235.
- Mufrodi, Zahrul., Sutijan, Rochmadi., dan Budiman, A., 2010. Effects of Temperature and Catalyst upon Triacetin Production from Glycerol (by-Product Biodiesel Production)

as Octane Booster. *Proceedings of International Conference on Advances in Renewable Energy Technologies*. Cyberjaya Malaysia.

Xiaoyuan. L., Yulei. Z., Sheng. G. W. dan Yongwang. L. 2009. Producing Triacetyl glycerol with Glycerol by Two Step : Esterification and Acetylation. *Fuel Processing Technology*. Vol. 90. Hal. 988-993.