

Sintesis Triacetin dari Gliserol dan Asam Asetat dengan Katalis Zeolite Alam Termodifikasi

*Semuel Gideon Rommy Kosegeran^{*a}, Sanusi Gugule^b, Johnny Zeth Lombok^b*

^aProgram Pascasarjana Program Studi S2 Ilmu Kimia, Universitas Negeri Manado, Tondano, 95619, Indonesia

^bIlmu Kimia FMIPA, Universitas Negeri Manado, Tondano, 95619, Indonesia

INFO ARTIKEL

Diterima 08 November 2021

Disetujui 28 Desember 2021

Key word:

Reaksi esterifikasi

Triacetin

Natural zeolite

Kata kunci:

Reaksi esterifikasi

Triacetin

Zeolit alam

ABSTRACT

Research has been conducted on the synthesis of triacetin from glycerol and acetate acid by the modify of natural zeolite catalyst with sulfuric acid 6N and followed by the characterization of the results of the reaction. Modified natural zeolite followed by an analysis of infrared spectrophotometry and x-ray diffraction (XRD). The characterization showed that modified natural zeolite has mordenite characteristics. The concentration of modified zeolite used is 3, 5, and 7% by weight of acetate acid as its reactant. Data processing used is one-way variation analysis and its characteristics seen in the physical-chemical test, followed by an analysis of gas chromatography-mass spectroscopic (GCMS) and infrared spectrophotometry. Based on the results of data processing, the concentrations of modified zeolite 3, 5, and 7% did not affect the yield of triacetin esterification reactions, the results respectively were 75,2881%, 71,9681%, and 69,0431%. The characterization results show that the physical-chemical properties of the reaction such as density, viscosity, and solubility are not following Standar Nasional Indonesia (SNI) of triacetin. The results of the GCMS analysis showed that there were two peaks with their respective fragments and the results of the infrared spectrophotometric analysis showed the presence of functional groups absorption for ester compounds.

ABSTRAK

Telah dilakukan penelitian mengenai sintesis triacetin dari gliserol dan asam asetat dengan katalis zeolite alam termodifikasi asam sulfat 6N serta dilanjutkan dengan karakterisasi hasil reaksinya. Zeolit alam termodifikasi dikarakterisasi dengan spektroskopi inframerah dan x-ray diffraction (XRD). Hasil karakterisasi menunjukkan bahwa zeolite alam memiliki karakter mordenit. Konsentrasi zeolite alam termodifikasi yang digunakan adalah 3, 5 dan 7% berat asam asetat. sebagai pereaksinya. Pengolahan data yang digunakan yaitu analisis variasi satu arah dan karakterisasinya dilihat secara fisiko-kimia, diikuti dengan analisis kromatografi gas-spektroskopi massa (KGSM) dan spektrofotometri inframerah. Berdasarkan hasil pengolahan data, konsentrasi 3, 5 dan 7 % tidak memberikan pengaruh terhadap rendemen reaksi esterifikasi triacetin, hasilnya berturut-turut yaitu 75,2881%, 71,9681% dan 69,0431%. Hasil karakterisasi menunjukkan bahwa sifat fisiko-kimia hasil reaksi seperti, densitas, viskositas dan kelarutan belum sesuai dengan Standar SNI triacetin. Hasil analisis KGSM memperlihatkan adanya dua puncak dengan fragmentasinya masing-masing serta hasil analisis spektrofotometri inframerah menunjukkan adanya serapan-serapan gugus fungsi untuk senyawa ester.

*e-mail:

semuelkosegeran83@gmail.com

*Telp:

085240030676

Pendahuluan

Gliserol dari hasil samping pembuatan biodiesel adalah bahan baku pembentuk trigliserida. Memodifikasi gliserol menjadi senyawa derivat gliserol seperti senyawa triasetin merupakan salah satu meningkatkan nilai ekonominya gliserol [1]. Pada proses pembuatan senyawa triasetin melalui reaksi esterifikasi gliserol dengan asam asetat umumnya menggunakan katalis homogen seperti asam sulfat (H_2SO_4), asam fosfat (H_3PO_4), dan asam klorida (HCl). Namun, penggunaan katalis homogen menimbulkan korosi terhadap bahan [2], produksi senyawa beracun, kesulitan dalam hal pemisahan dari produk utama [3], masalah pembuangan limbah, dan mahal [4]. Oleh karena itu katalis asam mineral tersebut diganti dengan katalis asam padat kuat seperti silika mesoporisulfat, hetero, atau resin penukar ion seperti Amberlist 15 dan Amberlist 36 [1].

Andi dan Umi [5] telah melakukan sintesis triacetin dari gliserol dan asam asetat menggunakan katalis Lewatit pada suhu $100^\circ C$ dan perbandingan mol gliserol asam asetat 1:6, katalis 5% dari berat gliserol dan menghasilkan konversi gliserol 84,48%. Pratiwi [6] juga melakukan reaksi esterifikasi gliserol dan etanol untuk menghasilkan eter dengan menggunakan katalis amberlist 36 dengan konsentrasi 2%-7,5%, suhu $70^\circ C$ dan $110^\circ C$ dengan perbandingan mol etanol 4, 6 dan 8.

Penggunaan zeolit alam dalam proses esterifikasi gliserol dengan asam asetat diperoleh konversi gliserol menjadi triasetin sebesar 85,21% [7]. Pembuatan triasetin dengan menggunakan zeolit alam Bayah menghasilkan konversi sebesar 89,90% [8].

Zeolit alam pada umumnya memiliki aktivitas katalitik yang rendah, stabilitas termal yang tidak terlalu tinggi, dan ukuran porinya tidak seragam. Oleh karena itu perlu diaktivasi terlebih dahulu sebelum digunakan sebagai katalis. Aktivasi zeolit merupakan cara untuk meningkatkan kualitas zeolit yaitu dengan meningkatkan keasaman pada inti aktif zeolit alam [9].

Penelitian ini diharapkan dapat mengetahui pengaruh konsentrasi zeolit alam termodifikasi terhadap rendemen hasil sintesis triacetin dan karakterisasi fisiko-kimianya.

Bahan dan Metode

Bahan

Bahan-bahan kimia yang digunakan adalah *pro analysis* yang berasal dari Merck yaitu gliserol, asam asetat, etanol, aseton dan asam sulfat serta zeolite alam. Selain bahan kimia di atas, bahan lain yang digunakan adalah akuades.

Metode

Modifikasi Zeolit

Zeolit alam yang berukuran besar dihancurkan menjadi ukuran yang kecil-kecil melalui proses *grinding*, selanjutnya zeolit diayak untuk mendapatkan ukuran ± 40 mesh. Zeolit hasil pengayakan dimodifikasi menggunakan asam sulfat (H_2SO_4) dengan perbandingan 10 gram zeolit alam /100 ml larutan asam sulfat pada rentang 6 N, didiamkan selama 2 jam pada suhu ruang. Zeolit yang telah termodifikasi dibilas dengan akuades 4 kali dan ditiriskan. Untuk menghilangkan air yang terdapat pada alur-alur di dalam zeolite. Kemudian zeolit dikeringkan dalam oven pada suhu $100^\circ C$ dengan waktu pengeringan selama 2 jam. Setelah dikeringkan zeolit didinginkan sampai suhu kamar untuk dilakukan karakterisasi menggunakan XRD dan FT-IR.

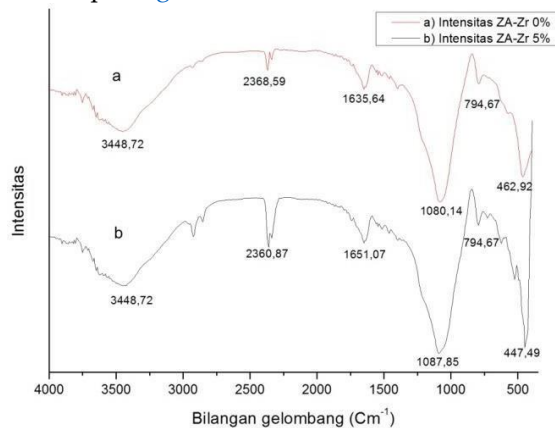
Sintesis Triacetin

Gliserol ditimbang sebanyak 9,2 gram dan asam asetat sebanyak 42,035 gram. Kemudian gliserol dan asam asetat dipanaskan secara terpisah hingga mendekati suhu reaksi. Selanjutnya asam asetat (CH_3COOH) dengan gliserol dicampur dalam labu leher tiga kemudian ditambahkan zeolite termodifikasi sebanyak 3% dari berat asam asetat. Campuran lalu direfluks selama 90 menit pada suhu $100^\circ C$, lalu disaring menggunakan kertas saring Whatman no. 42. Hasil refluks dikarakterisasi densitas, viskositas dan kelarutan serta dianalisis dengan gas kromatografi-spektrometer massa dan spektrofotometer infra merah. Dilakukan juga prosedur yang sama untuk konsentrasi zeolite 5 dan 7% serta tanpa penambahan katalis.

Hasil dan Pembahasan

Modifikasi zeolite alam

Hasil modifikasi katalis zeolit alam dengan asam sulfat 6N diidentifikasi dengan menggunakan alat Spektrofotometer Inframerah untuk mengetahui gugus fungsi dalam senyawa. Hasil spektra inframerah dapat dilihat pada [gambar 1](#).

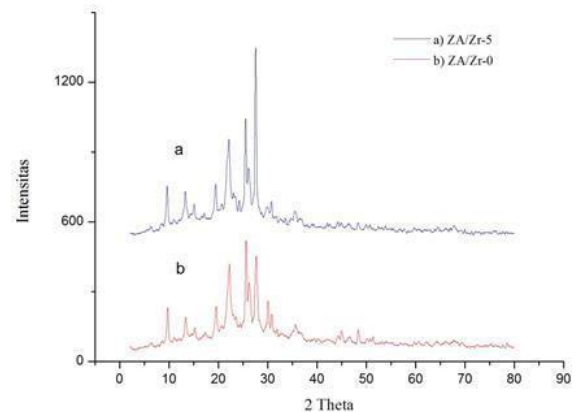


Gambar 1. Spektra FTIR a) Zeolit tanpa modifikasi b) Zeolit dengan modifikasi

Spektra [gambar 1](#) menunjukkan serapan vibrasi ulur asimetri O-Si-O dan O-Al-O pada daerah $1087,85\text{ cm}^{-1}$ dan $1080,14\text{ cm}^{-1}$ serta vibrasi ulur simetri O-Si-O dan O-Al-O pada daerah $794,67\text{ cm}^{-1}$. Daerah vibrasi tekuk Si-O dan Al-O ditunjukkan pada daerah serapan $447,49\text{ cm}^{-1}$ dan $462,92\text{ cm}^{-1}$. Interpretasi spektra inframerah pada bilangan gelombang 1660 cm^{-1} - 1620 cm^{-1} , terjadi pengurangan intensitas dari $1651,07\text{ cm}^{-1}$ menjadi $1635,64\text{ cm}^{-1}$ 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 H_2SO_4 . Lebar puncak mengindikasikan gugus silanol yang semakin banyak hingga kristalinitas menurun.

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) Zeolit tanpa modifikasi dan b) Zeolit dengan modifikasi

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.

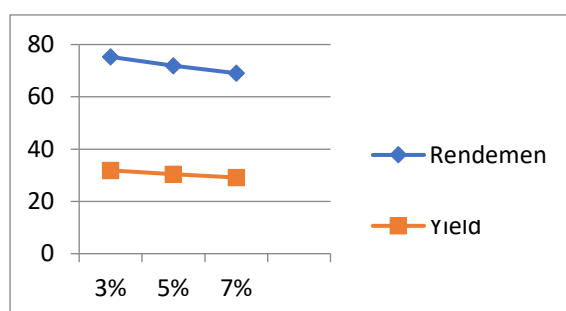
Berdasarkan pada difraktogram terdapat banyak puncak interpretasi zeolit karakter mordenit, ini membuktikan bahwa katalis zeolit telah mengalami dealuminasi setelah aktivasi menggunakan H_2SO_4 6N.

Proses perendaman zeolit dengan H_2SO_4 dilakukan untuk menurunkan jumlah Al dan memasukkan ion H^+ pada zeolit. Sibarani [10] menjelaskan bahwa adanya molekul air dalam pori dan oksida bebas di permukaan seperti Al_2O_3 , SiO_2 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O dapat menutupi pori-pori atau situs aktif dari zeolit sehingga dapat menurunkan kapasitas adsorpsi maupun sifat katalisis dari zeolit tersebut.

Pada tahap ini terjadi pertukaran ion H^+

dari larutan H_2SO_4 dengan kation bebas pada zeolit. Ion H^+ akan diserang oleh atom oksigen yang terikat pada Si dan Al. Penurunan jumlah Al dalam zeolit berarti jumlah situs asam Lewis berkurang karena Al merupakan situs asam lewis. Penurunan jumlah situs Lewis tidak mengindikasikan adanya penurunan keasaman karena hal ini diimbangi dengan meningkatnya kekuatan asam dari situs Lewis tersebut. Sedangkan adanya pertukaran ion H^+ dengan kation- kation bebas pada zeolit akan membentuk situs Bronsted [11].

Sintesis Triacetin

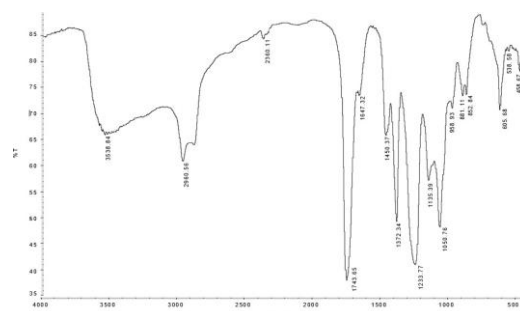


Gambar 3. Grafik pengaruh konsentrasi zeolite terhadap rendemen reaksi esterifikasi gliserol dengan asam asetat.

Grafik pada [gambar 3](#) menunjukkan bahwa pada konsentrasi zeolite 3, 5 dan 7% berturut-turut memberikan rendemen triacetin sebesar 75,2881%; 71,9681% dan 69,0431%. Dari data terlihat bahwa pada konsentrasi katalis zeolite 3% memberikan hasil rendemen reaksi esterifikasi gliserol yang paling tinggi dibandingkan dengan konsentrasi zeolite 5% maupun 7%. Dari grafik pada [gambar 3](#) juga menunjukkan bahwa % *yield* yang didapatkan dari ketiga variasi konsentrasi zeolite 3, 5 dan 7% yaitu 31,8751%; 30,3642% dan 29,1388%.

Berdasarkan hasil pengolahan data secara statistik melalui *One Way-Analysis of Variance* (ANOVA) tidak menunjukkan ada perbedaan nyata antara ketiga data tersebut ($p > 0,05$), artinya bahwa ketiga variasi konsentrasi zeolite tersebut memberikan nilai rendemen yang sama. Tetapi secara efisiensi penggunaan konsentrasi zeolite 3% dalam reaksi esterifikasi lebih baik jika dibanding dengan konsentrasi 5 dan 7% karena penggunaan bahan kimia yang lebih sedikit. Dari grafik pada [gambar 3](#) juga menunjukkan bahwa % *yield* yang didapatkan

dari ketiga variasi konsentrasi zeolite 3, 5 dan 7% juga tidak memberikan perbedaan berdasarkan ANOVA ($p > 0,05$).



Gambar 4. Spektra IR sampel produk yang mengandung triacetin

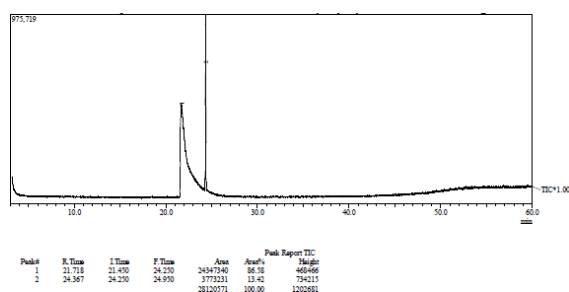
Dari [gambar 4](#) dapat diperoleh gugus fungsi dari beberapa senyawa diantaranya adalah seperti terlihat pada [tabel 1](#).

Tabel 1. Data serapan inframerah gugus-gugus fungsi khas triacetin.

Ikatan	Ikatan Spesifik	Pita Serapan	Jenis Vibrasi
C-H	C-H umum	2960,56 cm^{-1}	Uluran
	Metil	1372,34 cm^{-1}	Rocking
	Metilen	1450,37 cm^{-1}	Bending
C=O	Ester	1743,65 cm^{-1}	Uluran
C-O	Ester	1135,39 dan 1233,77 cm^{-1}	Uluran

Menurut Silverstein [12] ikatan C-H sp^3 berada pada pita serapan 2800-3000 cm^{-1} . Pada ada daerah serapan sidik jari dapat mendukung informasi mengenai adanya ikatan C-H pada rantai karbon jenuh dilihat dari adanya suatu metil ($-\text{CH}_3$) pada pita serapan *rocking* 1380-1240 cm^{-1} dan metilen ($-\text{CH}_2-$) yang mempunyai pita serapan *bending* pada 1470-1450 cm^{-1} . Pada [gambar 4](#) dapat dilihat bahwa metil mempunyai satu pita serapan uluran pada 1372,34 cm^{-1} (kuat), sedangkan untuk metilen mempunyai pita serapan pada 1450,37 cm^{-1} (sedang). Untuk gugus karbonil C=O yang mempunyai pita serapan uluran yang kuat pada 1743,65 cm^{-1} . Pita serapan yang khas dari

C=O ester tepat berada pada 1735 cm^{-1} , dan berada pada kisaran $1735\text{--}1350\text{ cm}^{-1}$. Untuk ikatan C-O muncul pada dua pita serapan uluran pada $1135,39\text{ cm}^{-1}$ (sedang) dan $1233,77\text{ cm}^{-1}$ (kuat). Ikatan C-O pada senyawa ester berada pada pita serapan $1110\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$. Triacetin tergolong dalam grup ester dengan panjang gelombang $1700\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$ [13]. Dari tabel 1 dapat dilihat bahwa hasil Spektra inframerah sampel terdapat panjang gelombang $1743,65\text{ cm}^{-1}$ yang tergolong dalam grup ester. Jadi berdasarkan hasil interpretasi data spektrum IR dan data library di atas maka dapat diambil kesimpulan bahwa senyawa yang dianalisis memang merupakan senyawa triacetin.



Gambar 5. Kromatogram Senyawa Hasil Esterifikasi

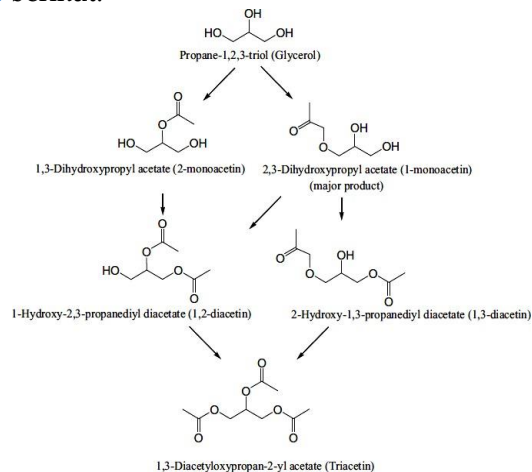
Dari gambar 5 di atas terlihat bahwa terdapat dua puncak yang menyatakan bahwa sedikitnya hasil reaksi esterifikasi gliserol dan asam asetat tersusun atas dua komponen.

Tabel 2. Komponen-komponen penyusun hasil reaksi esterifikasi gliserol dan asam asetat hasil analisis KG-SM

No peak	Waktu retensi (menit)	Luas area (%)	Diduga Senyawa	M/Z
1	21.718	86.58	Diacetin	176
2	24.367	13.42	Triacetin	218

Massa molekul/muatan (m/e) senyawa pada gambar 5 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 triasetin adalah $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_5$ dan $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_6$.

Pada saat reaksi esterifikasi gliserol, terjadi penggantian gugus --OH oleh gugus OCOCH_3 (grup asetil) melalui asetilasi berturut-turut oleh kelompok --OH pada gliserol [14]. Hal ini dapat dilihat pada gambar 6 berikut:



Gambar 6. Skema Asetilasi Gliserol Menjadi Triasetin [14]

Triasetin yang diperoleh dari proses esterifikasi kemudian dilakukan pengujian nilai densitas, viskositas, dan kelarutan pada air, etanol dan aseton yang merupakan bagian dari beberapa karakteristik triasetin. Pengujian ini dilakukan sebagai parameter untuk mengetahui kesesuaian triasetin yang diperoleh sesuai dengan SNI. Berdasarkan pengujian yang telah dilakukan maka diperoleh hasil seperti yang terdapat dalam tabel 3.

Tabel 3. Perbandingan Karakteristik Triasetin Hasil Sintesis dan Triasetin Standar(Merck)

Sifat fisik	Triasetin Hasil Sintesis	Triasetin Standar (Merck)
Densitas (g/ cm^3)	1.1434	1,16
Viskositas (cP)	19.720	23
Kelarutan:		
- Air	Sedikit larut	Sedikit larut
- Etanol 96%	Larut	Larut
- Aseton	Larut	larut

Ucapan terimakasih

Terima kasih kepada Prof. Dr. Sanusi Gugule, M.S. dan Dr. Johny Z. Lombok, M.Si., yang banyak membantu saya sehingga penelitian ini bisa dilaksanakan dalam pengembangan sintesis triacetin dengan katalis zeolite alam termodifikasi.

Kesimpulan

Berdasarkan hasil pembahasan di atas maka dapat disimpulkan bahwa variasi konsentrasi zeolite termodifikasi 3, 5 dan 7% tidak mempengaruhi rendemen reaksi esterifikasi gliserol dengan asam asetat. Karakter fisiko-kimia dari triacetin yang terbentuk belum sesuai dengan standar SNI terutama parameter densitas dan viskositas.

Daftar Pustaka

- Novitasari, D.; Ratnasari, D.; Setyawardhani, D.A. Pemurnian Gliserol dari Hasil Samping Pembuatan Biodiesel. *EKUILIBRIUM* **2021**, *11*, 13–17, doi:10.20961/ekuilibrium.v11i1.49541.
- Veluturla, S.; Narula, A.; D, S.R.; Shetty, S.P. Kinetic Study of Synthesis of Bio-Fuel Additives from Glycerol Using a Heteropolyacid. *Resource-Efficient Technologies* **2017**, *3*, 337–341, doi:10.1016/j.reffit.2017.02.005.
- Dalla Costa, B.O.; Decolatti, H.P.; Legnoverde, M.S.; Querini, C.A. Influence of Acidic Properties of Different Solid Acid Catalysts for Glycerol Acetylation. *Catalysis Today* **2017**, *289*, 222–230, doi:10.1016/j.cattod.2016.09.015.
- Zhou, L.; Nguyen, T.-H.; Adesina, A.A. The Acetylation of Glycerol over Amberlyst-15: Kinetic and Product Distribution. *Fuel Processing Technology* **2012**, *104*, 310–318, doi:10.1016/j.fuproc.2012.06.001.
- Setyaningsih, L.W.N.; Rizkiyaningrum, U.M.; Andi, R. Pengaruh Konsentrasi Katalis dan Reusability Katalis Pada Sintesis Triasetin Dengan Katalisator Lewatit. *Teknoin* **2017**, *23*, doi:10.20885/teknoin.vol23.iss1.art7.
- Pratiwi, Y. Optimasi Reaksi Esterifikasi Gliserol dan Etanol Dengan Katalis Amberlyst 36dry Untuk Menghasilkan Zat Aditif Biosolar, Universitas Lampung: Bandar Lampung, 2017.
- Silaban, D.M.; Helwani, Z.; Yenti, S.R. Esterifikasi Gliserol Sebagai Produk Samping Biodiesel Menjadi Triacetin Dengan Menggunakan Katalis Zeolit Alam Pada Variasi Suhu Reaksi Dan Konsentrasi Katalis. *Jurnal Online Mahasiswa (JOM) Bidang Teknik dan Sains* **2015**, *2*, 1–7.
- Yulvianti, M.; Sobari, M.I.; Rijal, S. Optimaslisasi Kinerja Zeolit Alam Bayah Sebagai Katalis Untuk Pembuatan Triacetin Sebagai Aditif Premium. *Teknika: Jurnal Sains dan Teknologi* **2016**, *12*, 93–103, doi:10.36055/tjst.v12i1.6619.
- Handoko, D.S.P. The Improvement of Waste Cooking Oil Quality using H5-NZA Adsorbent in Fluid Fixed Bed Reactor. *Jurnal ILMU DASAR* **2009**, *10*, 121–132.
- Sibarani, K.L. Preparasi, Karakterisasi, dan Uji Aktivitas Katalis Ni-Cr/Zeorlit Alam Pada Proses Perengkahan Limbah Plastik Menjadi Fraksi Bensin, Universitas Indonesia: Jakarta, 2012.
- Buchori, L.; Budiyono. Aktivasi Zeolit Dengan Menggunakan Perlakuan Asam dan Kalsinasi. In proceedings of Seminar Nasional Teknik Kimia Indonesia; Yogyakarta, 2003.
- Silverstein, R.M.; Bassler, G.B.; Morcill, T.C.D. *Penyelidikan Spektrometrik Senyawa Organik*; Terjemahan A. J. Hartomo dan A.V. Purba; 5th ed.; Erlangga: Jakarta, 1986;
- Vogel, A.I. *Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis 5th Edition*; Longman Scientific & Technical, 1989; ISBN 0-582-44693-7.
- Konwar, L.J.; Mäki-Arvela, P.; Begum, P.; Kumar, N.; Thakur, A.J.; Mikkola, J.-P.; Deka, R.C.; Deka, D. Shape Selectivity and Acidity Effects in Glycerol Acetylation with Acetic Anhydride: Selective Synthesis of Triacetin over Y-Zeolite and Sulfonated Mesoporous Carbons. *Journal of Catalysis* **2015**, *329*, 237–247, doi:10.1016/j.jcat.2015.05.021.