

Pengaruh Perlakuan Temperatur pada Sintesis Bentonit Terpillar Al_2O_3 terhadap Karakternya dan Aplikasinya Sebagai Katalis dalam Reaksi Esterifikasi

Puji Wahyuningsih¹, Karna Wijaya² dan Wega Trisunaryanti³

1) Jurusan Teknik Industri, Universitas Samudra, Aceh, Indonesia

2,3) Jurusan Teknik Kimia, Universitas Gajah Mada, Yogyakarta, Indonesia

INFORMASI ARTIKEL

Riwayat Artikel:

Dikirim 10 Oktober 2014

Direvisi dari 20 Oktober 2014

Diterima 30 Oktober 2014

Kata Kunci:

Natural Bentonite,

Polarization,

Esterification,

Catalytic Activity.

ABSTRAK

The synthesis and characterization of Al_2O_3 pillared bentonite have been done and its application as catalyst for esterification reaction were studied. The effect of temperature treatment on the synthesis of Al_2O_3 pillared bentonite towards its characters were studied by calcinations methods with temperature variation 300, 400, and 500°C for 4 h. The increasing of temperature on the synthesis of Al_2O_3 pillared bentonite was caused decreased of basal spacing, total pore volume and specific surface area bentonite. Characterizations were performed by using X-Ray Diffraction (XRD), N_2 gas sorption analysis methods and FTIR analysis. The esterification reactions were conducted using acetic acid and ethanol. The ester products then were analyzed by Gas Chromatography (GC). Catalytic activity test showed that the percentage of ethyl acetate produced by Al_2O_3 -pillared natural bentonite and natural bentonite catalyzed reactions were 16,74 and 8,61 %, respectively, eventhough natural bentonite surface acidity was higher than Al_2O_3 -pillared natural bentonite. It was demonstrated also that catalytic activity was not influenced merely by surface acidity but also influenced by specific surface area and total pore volume.

© 2014 Jurnal Ilmiah JURUTERA. Di kelola oleh Fakultas Teknik. Hak Cipta Dilindungi.

1. PENDAHULUAN

Katalis merupakan zat yang memegang peranan penting dalam industri kimia dimana katalis digunakan untuk meningkatkan laju reaksi dalam proses kimia (Peter *et al.*, 2012). Reaksi esterifikasi merupakan salah satu reaksi berkatalis asam yang digunakan untuk menghasilkan senyawa ester (Souza dan Nagaraju, 2006). Reaksi esterifikasi yang terjadi tanpa adanya katalis berjalan lambat karena laju reaksi tergantung autoprotolisis asam asetat (Mehdi, 2010). Oleh karena itu, reaksi esterifikasi ditingkatkan dengan adanya katalis baik katalis homogen maupun katalis heterogen yang mana berperan sebagai donor asam (Peter *et al.*, 2012). Banyak katalis heterogen seperti mineral lempung terpillar, resin penukar ion, zeolit, mineral alumina silikat yang telah dilaporkan aktif sebagai

katalis dalam reaksi esterifikasi (Igbokwe *et al.*, 2008; Zheng dan Zeng., 1998; Nijhuis *et al.*, 2002; Alime *et al.*, 2007).

Lempung (*clay*) merupakan mineral alam dari keluarga *phyllosilicate* golongan smektit yang berbentuk kristal dengan struktur berlapis. Jenis lempung yang paling banyak menarik perhatian adalah bentonit, karena mempunyai kemampuan untuk *swelling*, memiliki ruang antar lapis (*interlayer*) atau memiliki pori lebih besar dan strukturnya fleksibel dibandingkan dengan zeolit alam sehingga dapat dilakukan rekayasa pori membentuk bentonit terpillar dengan ukuran mikropori dan/atau mesopori yang dapat digunakan sebagai adsorben, katalis, penukar ion, reagen penghilang warna dan lain-lain tergantung pada sifat spesifik yang terdapat pada lempung (Vaccari, 1998).

Karakteristik lempung sebagai katalis adalah luas permukaan dan aktifitas yang tinggi, tetapi penggunaan lempung sebagai katalis memiliki kelemahan yaitu stabilitas termal dan hidrotermal yang rendah (di bawah 600–700°C) (Kloprogge *et al.*, 2005). Untuk meningkatkan sifat katalitik pada lempung maka dilakukan modifikasi struktur lempung melalui proses pilarisasi yaitu proses distribusi logam pada lempung melalui interkalasi agen pemilar berupa kation hidroksi logam ke dalam antar lapis silika pada struktur lempung. Penggunaan logam aluminium sebagai pemilar banyak mendapat perhatian karena menghasilkan perubahan *basal spacing* d_{001} pada struktur mineral lempung sebesar 18 Å (Garcia *et al.*, 2006).

Karakter lempung terpillar sebagai katalis heterogen meliputi peranan keasaman permukaan, peranan situs aktif katalis dan peranan stabilitas termal (Tyagi *et al.*, 2006; Carvalho *et al.*, 2003).

Berdasarkan latar belakang masalah diatas, maka pada penelitian ini akan dikaji pengaruh perlakuan temperatur pada sintesis bentonit terpillar Al_2O_3 terhadap karakter fisikokimiawinya serta uji aktifitas katalitiknya pada reaksi esterifikasi.

2. BAHAN DAN METODE

2.1. Bahan dan Peralatan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah akuades, asam asetat glasial (p.a), etanol (p.a), indikator phenoftalein, bentonit, $AlCl_3 \cdot 6 H_2O$ buatan Sigma Aldrich, natrium hidroksida (NaOH) (p.a), dan perak nitrat ($AgNO_3$) (p.a) sedangkan peralatan yang digunakan adalah desikator, *furnace*, pH meter, pengaduk magnet beserta *hot stirrer plate*, *sentrifuge* dan oven.

Instrumen analisis yang digunakan meliputi X-ray diffractometer (XRD), Gas Sorption analyzer (BET), Gas Chromatography, dan Fourier Transform Infra Red (FTIR).

2.2. Metode Penelitian

2.2.1. Penyiapan bahan baku

Sampel bentonit dicuci dan dipisahkan dari padatannya menggunakan *sentrifuge*. Padatan yang dihasilkan dikeringkan di dalam oven selama 6 jam.

2.2.2. Penyiapan katalis

Ion Keggin Al_{13} disintesis dengan cara titrasi perlahan NaOH 0,2 M ke dalam campuran larutan $AlCl_3 \cdot 6 H_2O$ 0,2 M pada temperatur kamar dengan kondisi perbandingan mol OH/Al pada akhir titrasi sebesar 2,2. Larutan diaduk selama 24 jam dengan mencampurkan 2 % suspensi bentonit dalam air. Suspensi yang diperoleh kemudian disaring menggunakan sentrifuse. Endapan yang diperoleh dikeringkan dengan oven selama 6 jam, kemudian digerus dan diayak menggunakan ayakan 270 *mesh*. Bentonit terpillar Al_2O_3 di kalsinasi pada temperatur yang bervariasi yaitu 300°C, 400°C, 500°C selama 4 jam.

2.3. Karakterisasi Katalis

Katalis dari bentonit dan bentonit terpillar Al_2O_3 dikarakterisasi menggunakan X-ray diffractometer (XRD), Gas Sorption analyzer (BET), dan Fourier Transform Infra Red (FTIR). Keasaman permukaan dari sampel dianalisis menggunakan adsorpsi piridin.

2.4. Uji Aktivitas Katalitik

Aktivitas katalitik dari bentonit dan bentonit terpillar Al_2O_3 diuji melalui reaksi esterifikasi antara etanol dengan asam asetat menghasilkan produk etil asetat. Reaksi dilakukan dalam tabung refluks leher tiga yang dihubungkan dengan kondensor dan dilengkapi termometer. Pelarut alkohol dan katalis (1% (w/v)) ditempatkan dalam tabung dan dipanaskan. Setelah mencapai suhu refluks, larutan asam asetat ditambahkan secara perlahan-lahan ke dalam larutan etanol dan dipanaskan kembali. Konsentrasi asam asetat yang digunakan dalam reaksi ditentukan melalui metode titrasi asam basa kemudian dihitung menggunakan rumus (4.1) (Bhimashankar *et al.*, 2010). Konsentrasi asam asetat yang bereaksi dihitung menggunakan rumus (4.2) (Fatimah *et al.*, 2011). Persentase produk etil asetat yang dihasilkan dihitung berdasarkan hasil kromatogram GC sampel.

$$C_{Asetat} (M) = \frac{C_{NaOH} (M) \times V_{NaOH} (mL)}{V_{CH_3COOH} (mL)} \quad (4.1)$$

Keterangan :

C_{asetat} = Konsentrasi Asam Asetat

C_{NaOH} = konsentrasi natrium hidroksida dalam molaritas

V_{NaOH} = volum natrium hidroksida yang digunakan dalam titrasi (mL)

VCH₃COOH = volum sampel dalam campuran reaksi yang akan dititrasi (mL)

$$\text{Konversi asam asetat (\%)} = \frac{[\text{Ac}]_0 - [\text{Ac}]}{[\text{Ac}]_0} \quad (4.1)$$

Keterangan :

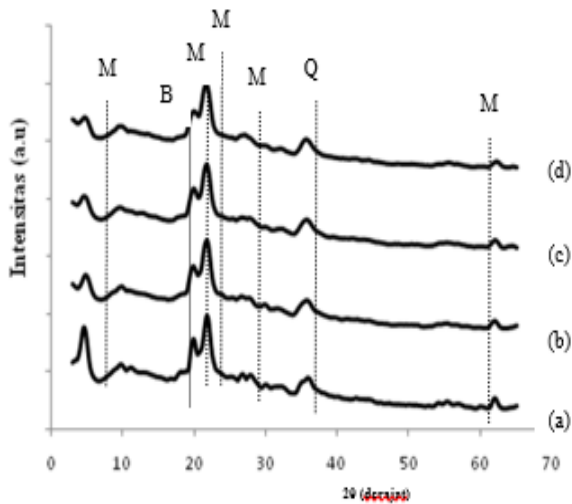
[Ac]₀ = konsentrasi awal asam asetat (M)
[Ac] = konsentrasi asam asetat yang diukur (M)

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

3.1. Pengaruh Perlakuan Temperatur pada Sintesis Bentonit Terpil Al₂O₃ terhadap Karakter Fisikokimiawinya

3.1.1. Analisis struktur dengan metode difraksi sinar-X dan BET

Hasil analisis difraksi sinar-X bentonit terpil Al₂O₃ akibat pengaruh pemanasan dapat dilihat pada Gambar 5.1.



Gambar 5.1 Difraktogram sinar-X bentonit terpil Al₂O₃ akibat pengaruh pemanasan (a) tanpa pemanasan (b) 300°C (c) 400°C (d) 500°C (Keterangan : M (Montmorilonit), B (Bayerit) dan Q (Kuarsa))

Pola difraktogram memperlihatkan adanya efek kenaikan temperatur terhadap penurunan kristalinitas pada bentonit terpil Al₂O₃ yang ditandai dengan semakin rendahnya intensitas relatif puncak *d*₀₀₁ sampel bentonit terpil Al₂O₃. Hal ini mengindikasikan bahwa makin tinggi temperatur kalsinasi dapat merusak sistem lapisan pada

bentonit yang ditandai dengan mulai terjadinya pelepasan molekul air pada antarlapis bentonit sehingga terjadi pergeseran puncak *d*₀₀₁ ke arah kiri dan mengakibatkan penurunan nilai *basal spacing*.

Kerusakan struktur pilar pada bentonit terpil Al₂O₃ disertai penurunan luas permukaan spesifik dengan semakin meningkatnya temperatur kalsinasi seperti yang disajikan pada Tabel 5.1.

Penurunan luas permukaan spesifik pada bentonit terpil Al₂O₃ oleh kenaikan temperatur disertai dengan kenaikan rerata jejari pori disebabkan oleh terbentuknya struktur “rumah kartu” lapisan silika alumina akibat delaminasi beberapa bagian pilar.

3.1.2. Analisis struktur dengan spektroskopi inframerah

Serapan karakteristik pada bentonit, bentonit terpil Al₂O₃ dengan variasi temperatur kalsinasi (Al-PILB300, Al-PILB400, Al-PILB500) disajikan pada Tabel 5.2. yang mengacu pada Okoye dan Obi (2011).

Tabel 5.1 Perbandingan data hasil analisis menggunakan metode serapan gas N₂ terhadap bentonit terpil Al₂O₃ dengan variasi temperatur kalsinasi

Sampel	Luas permukaan spesifik (m ² /g)	Volume pori (mL/g)	Rerata Jejari Pori (Å)
PILB 300°C	155,06	0,19	25,74
PILB 400°C	171,46	0,22	26,18
PILB 500°C	152,04	0,21	28,93

Tabel 5.2 Serapan karakteristik pada Bentonit dan bentonit terpil Al₂O₃ dengan variasi temperatur kalsinasi (Al-PILB₃₀₀, Al-PILB₄₀₀, Al-PILB₅₀₀)

Serapan karakteristik	Bilangan Gelombang (cm ⁻¹)			
	Bentonit	Al-PILB 300°C	Al-PILB 400°C	Al-PILB 500°C
Vibrasi tekuk ≡Si-O dari ikatan ≡Si-O-Al	470,63	470,63	470,63	486,06
Vibrasi ulur simetris ≡Si-O dari ≡Si-O-Si≡	794,56	794,56	794,56	794,56
Vibrasi ulur asimetris ≡Si-O dari ≡Si-O-Si≡	1041,56	1041,56	1049,28	1049,28

Serapan karakteristik	Bilangan Gelombang (cm ⁻¹)			
	Bentonit	Al-PILB 300°C	Al-PILB 400°C	Al-PILB 500°C
Vibrasi ulur -OH dari =Si-OH	3448,72	3448,72	3448,72	3448,72

Berdasarkan data serapan tersebut maka semakin meningkatnya temperatur kalsinasi menyebabkan semakin kuat interaksi antara pilar oksida Al₂O₃ dengan antar lapis silikat bentonit atau pilar yang terbentuk semakin stabil. Data ini memperkuat hasil analisis difraksi sinar-X yang menunjukkan bahwa bentonit terpilal Al₂O₃ masih stabil pada temperatur 400-500°C. Selain itu, pada data spektroskopi inframerah bentonit terpilal Al₂O₃ dengan temperatur kalsinasi 300, 400, dan 500°C tidak muncul pita serapan pada 918,12 cm⁻¹ yang berkaitan dengan serapan karakteristik vibrasi tekuk -OH pada ikatan Al-Al-OH karena terjadi delaminasi dan dehidrosilasi pada bentonit terpilal Al₂O₃ akibat kalsinasi pada temperatur 500°C sehingga mengakibatkan lepasnya gugus hidroksil (-OH) pada antar lapis struktur bentonit (Wang *et al.*, 2009).

3.2. Aktifitas Katalitik Bentonit Terpilal Al₂O₃ pada reaksi esterifikasi

Aktifitas katalitik bentonit terpilal Al₂O₃ pada reaksi esterifikasi dipelajari melalui reaksi esterifikasi antara asam asetat dengan etanol menghasilkan produk etil asetat.

Persentase produk etil asetat yang dihasilkan melalui proses reaksi esterifikasi menggunakan katalis bentonit dan bentonit terpilal Al₂O₃ dengan kondisi reaksi : rasio mol asam asetat dan etanol (1:10) dan berat katalis 1% ditunjukkan pada Tabel 5.3. Berdasarkan data pada Tabel 5.3 terlihat bahwa pada bentonit terpilal Al₂O₃ menghasilkan persentase etil asetat lebih tinggi dibandingkan Bentonit. Hal ini terjadi karena proses pilarisasi akan meningkatkan sifat fisikokimiawi seperti luas permukaan spesifik dan volume total pori. seperti yang ditunjukkan pada Tabel 5.4.

Tabel 5.3 Persentase produk etil asetat hasil reaksi esterifikasi asam asetat dan etanol dengan rasio mol asam asetat dan etanol (1:10) dan berat katalis 1%

Katalis	Konversi asam asetat (%)	Etil asetat yang terbentuk (%)
Bentonit	46,79	8,61
Bentonit terpilal Al ₂ O ₃	67,01	16,74

Tabel 5.4 Hasil pengukuran luas permukaan spesifik dan porositas dari Bentonit dan bentonit terpilal Al₂O₃

Sampel	S _{BET} (m ² /g)	S _{ext} (m ² /g)	V _p (mL/g)	V _{mp} (V _{mp}) (mL/g)	APR (nm)
Bentonit	67,53	49,76	0,16	0,15(0,01)	4,85
Bentonit terpilal Al ₂ O ₃	171,46	62,32	0,22	0,16(0,06)	2,62

Keterangan :

- S_{BET} = luas permukaan spesifik (m²/g)
- S_{ext} = luas permukaan eksternal (m²/g) diperoleh dari t-plot
- V_p = volume total pori (mL/g)
- V_{mp} = volume mikropori (mL/g)
- V_{mp} = volume mesopori (mL/g) diperoleh dari V_p - V_{mp}
- APR = rerata jejari pori (nm)

Pada Tabel 5.4 diketahui bahwa luas permukaan spesifik dan volume total pori bentonit terpilal Al₂O₃ lebih tinggi daripada Bentonit yaitu luas permukaan spesifik bentonit terpilal Al₂O₃ sebesar 171,463 m²/g dan volume total pori 0,224 mL/g. Luas permukaan spesifik dan volume total pori yang cukup besar ini diharapkan reaktan yang teradsorpsi lebih banyak dan kemungkinan terjadinya reaksi antar molekul reaktan menjadi lebih besar. Meskipun pengukuran keasaman permukaan menunjukkan bahwa keasaman permukaan Bentonit lebih tinggi daripada bentonit terpilal Al₂O₃. Berdasarkan hal tersebut, maka dapat disimpulkan bahwa besarnya aktifitas katalitik dari bentonit terpilal tidak dipengaruhi oleh keasaman permukaan tetapi dipengaruhi oleh sifat permukaan material bentonit tersebut seperti luas permukaan, volume total pori. Sifat permukaan material ini secara tidak langsung turut menentukan laju reaksi melalui kontrol difusi reaktan ke dalam katalis sehingga mempengaruhi besarnya produk etil asetat yang dihasilkan.

4. KESIMPULAN

Kesimpulan yang dapat ditarik dari hasil penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. Semakin tinggi temperatur yang digunakan pada sintesis bentonit terpilal Al₂O₃, *basal spacing*, volume total pori, dan luas permukaan spesifik pada bentonit menurun karena efek temperatur menyebabkan kerusakan pada struktur pilar yang dihasilkan akibat delaminasi beberapa bagian pilar pada bentonit.

2. Aktifitas katalitik pada bentonit terpillar Al_2O_3 tidak dipengaruhi oleh keasaman permukaan tetapi dipengaruhi oleh sifat fisikokimiawi permukaan pada bentonit.

Persentase etil asetat yang dihasilkan dari reaksi asam asetat dan etanol menggunakan katalis Bentonit dan bentonit terpillar Al_2O_3 masing-masing sebesar 8,61 % dan 16,74 %.

DAFTAR PUSTAKA

- Alime, I., and Feyza, B., 2007, Kinetics of Synthesis of Isobutyl Propionate over Amberlyst 15, *React. Funct. Polym.*, vol. 67, pp. 1458-1464.
- Bhimashankar, R. P., Gurav, H., and Bokade, V., 2010, Synthesis of Ethyl Acetate by Esterification of Acetic Acid with Ethanol over A Heteropolyacid on Montmorillonite K10, *J. Nat. Gas Chem.*, vol. 19, pp. 161-164.
- Carvalho, A., Martin, A., Silva, J., Pires, J., Vasque, H., and Carvalho, B., 2003, Acidity Characterization of Al- and Zr-Pillared Clays, *Clays Clay Miner.*, vol. 51, pp. 340-349.
- Fatimah, I. S., Narsito, and Wijaya, K., 2011, Effect of Aluminium Pillared Montmorillonite on Its Surface Acidity Properties, *ITB J. Sci.*, vol. 43A, pp. 123-138.
- Garcia, M. L. C., Galan, L. P., and Ramirez, M. P. S., 2006, Synthesis of Intercalated Al-Hydroxy Montmorillonite, *J. Mex. Chem. Soc.*, vol. 50, pp. 36-41.
- Igbokwe, P. K., Ugonabo, V. I., Iwegbu, N. A., and Akachukwu, 2008, Kinetics of the Esterification of Propanol with Etanoat Acid using Nigerian Clays as Catalyst, *J.U.Chem. Technol.Metal.*, vol. 43, pp. 345-348.
- Khire, S., Bhagwat, P. V., Fernandes, M., Gangundi, P. B., and Vadalia, H., 2012, Esterification of Lower Aliphatic Alcohols with Acetic Acid in Presence of Different Acid Catalyst, *Indian. J. Chem Technol.*, vol. 19, pp. 342-350.
- Mehdi, E. J., 2011, Catalytic Esterification of Benzyl Alcohol with Acetic Acid by Zirconia-Loaded on Mesoporous Material, An M.Sc Thesis, Universitas Teknologi Malaysia, pp. 34.
- Nijhuis, T. A., Beers, A. E. W., Kapteijn, F., and Moulijn, J. A., 2002, Water Removal by Reactive Stripping for Solid-Acid Catalyzed Esterification in A Monolithic Reactor, *Chem. Eng. Sci.*, vol. 57, pp. 1627.
- Okoye, I. P., and Obi, C., 2011, Synthesis and Characterization of Al-Pillared Natural bentonite Clay Minerals, *J.App. Sci.*, vol. 6, pp. 447-450.
- Peter, O. I., Obi, C., and Maduakolam, A. I., 2012, The Preparation and Application of Environmentally Benign Titanium Pillared Clay Catalyst for Esterification of Ethanol and Acetic Acid, *J.Amer. Chem. Sci.*, vol. 2, pp. 45-49.
- Toor, A. P., Sharma, M., and Wanchoo, R. K., 2010, Kinetic Study of Esterification of Acetic Acid with n-Butanol and Isobutanol Catalyzed by Ion Exchange resin, *Bull.Chem. Reac. Eng.Catal.*, vol. 6, pp. 23-30.
- Vaccari, A., 1998, Preparation and Catalytic Properties of Cationic and Anionic Clays, *Catal. Today.*, vol. 41, pp. 53-71.
- Zheng, R., and Zeng, J., 1998, Kinetics of Esterification of Acetic Acid and n-Butanol on Strong Cation Exchange Resin, Xiamen Daxue Xuebao, Ziran Kexueban, *Chem. Abstr.*, vol. 137, pp. 224-2

□TAR