Nanoselulosa dan Nanoselulosa Terasetilasi sebagai *Support* Katalis Fe dan Ni dalam Produksi Etil Asetat

PPMI dengan Skema: Hibah Penelitian KK

Mia Ledyastuti [1], Akbar Hidayatullah [1], Atthar Luqman Ivansyah[1], Cicih Cahyati[1], Rachmawati[1], Abdul Rohman Supandi[1], I Made Arcana[1]

[1] KK Kimia Fisik dan Anorganik, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Teknologi Bandung

Abstrak

Nanoselulosa, material dengan keunggulan mekanik, termal, morfologi, dan biokompatibilitas, banyak dikembangkan dalam berbagai aplikasi. Pada penelitian ini, nanoselulosa dari tanaman eceng gondok (*Eichhornia crassipes*) digunakan sebagai penyangga atau *support* katalis Fe dan Ni. Material katalis asam Lewis dengan *support* tersebut kemudian diuji performanya dalam produksi etil asetat dari etanol dan asam asetat. Nanoselulosa pada penelitian ini diperoleh dengan ukuran 58,26 nm dan kristalinitas 78,49% (*cellulose nanocrystal* atau CNC), yang selanjutnya diasetilasi untuk meningkatkan kompatibilitas (*acetylated cellulose nanocrystal* atau ACNC). Katalis Fe dan Ni divariasikan dalam bentuk ion dan logam tereduksinya. Dari kelompok ion dan logam, kombinasi katalis terbaik berturut-turut adalah Fe^{3+}/ACNC dan Fe/Ni/ACNC dengan rendemen etil asetat sebesar 84,94% dan 80,07%. Kondisi asam (asam asetat lebih banyak daripada etanol) diperoleh menurunkan aktivitas katalis Fe/Ni/ACNC, tetapi meningkatkan aktivitas katalis Fe^{3+}/ACNC. Penggunaan berulang (hingga empat kali) kedua katalis tersebut menunjukkan penurunan yang lebih besar pada Fe^{3+}/ACNC (21,27%), meskipun rendemen pemakaian pertamanya paling tinggi. Untuk Fe/Ni/ACNC, penurunan performanya diamati lebih rendah (12,29%), menunjukkan bentuk logam tereduksi yang lebih stabil daripada ion bebas ketika dipakai berulang.

Kata kunci: Nanoselulosa, *support*, katalis, asam Lewis, etil asetat,

Pendahuluan

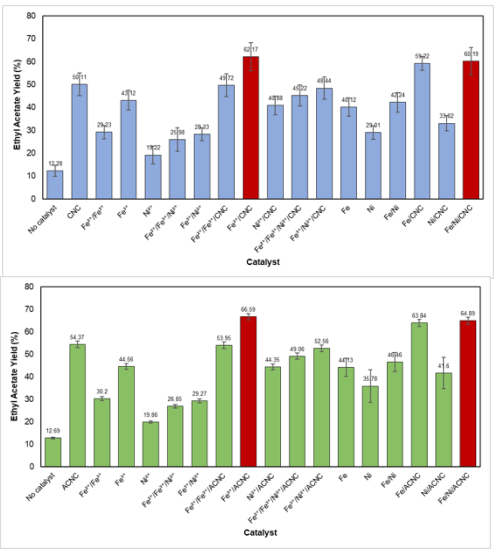
Nanoselulosa adalah material berbasis biomassa yang aplikasinya sangat variatif, seperti pada bidang biomedis, teknologi kemasan, industri kertas, dan biokomposit. Penggunaan nanoselulosa pada berbagai bidang didasari oleh ketahanan mekanik dan termalnya yang tinggi, permukaan yang luas, bahan baku yang mudah diperoleh, dan ramah lingkungan. Salah satu aplikasi yang sedang banyak dikembangkan adalah nanoselulosa sebagai penyangga atau *support* katalis. Permukaan atau pori nanoselulosa dapat dijadikan tempat menempelnya katalis aktif sehingga tersebar di permukaan yang luas dan dapat dipakai berulang karena fasanya tetap padat. Kompatibilitas nanoselulosa dapat ditingkatkan melalui asetilasi sehingga permukaannya dapat lebih baik diakses oleh katalis yang akan ditempelkan. Katalis berbasis Fe dan Ni dapat dikembangkan dengan nanoselulosa sebagai *support*. Material fungsional yang kaya akan situs asam Lewis (Fe dan Ni) tersebut kemudian dapat digunakan dalam proses produksi etil asetat dari etanol dan asam asetat. Etil asetat sendiri adalah salah satu bahan kimia yang paling penting karena banyak digunakan sebagai pelarut, bahan obat, bahan parfum, dan agen perisa. Indonesia masih memenuhi sebagian besar kebutuhan etil asetat domestiknya dari impor. Hal ini memberikan urgensi pengembangan produksi etil asetat dalam negeri yang efisien.

Metodologi

Penelitian ini diawali dengan isolasi selulosa dari tanaman eceng gondok melalui delignifikasi dengan larutan NaOH dan penggelantangan dengan larutan H_2O_2. Selulosa hasil isolasi kemudian dihidrolisis menggunakan asam sulfat agar terbentuk CNC. Asetilasi CNC menghasilkan ACNC dilakukan dengan anhidrida asetat dalam asam asetat. Penempelan katalis ion Fe dan Ni dilakukan melalui pengadukan CNC atau ACNC dengan kombinasi garam $FeSO_4{\cdot}7H_2O$, $FeCl_3{\cdot}6H_2O$, dan $NiCl_2$. Untuk katalis dalam bentuk logam, hasil penempelan kemudian direduksi menggunakan serbuk magnesium dan natrium ditionit. Uji performa katalis dengan support dilakukan pada esterifikasi etanol dan asam asetat membentuk etil asetat. Rendemen etil asetat ditentukan melalui analisis UV-Vis sebagai kompleks besi(III)-asam hidroksamat.

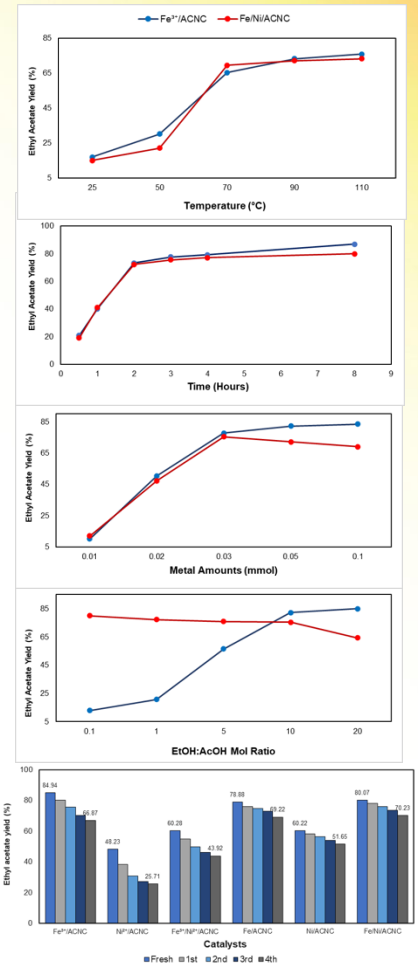
Hasil dan Diskusi

Analisis kombinasi katalis dan *support* pada produksi etil asetat ditunjukkan oleh *Gambar 1*. Berdasarkam data tersebut, teramati *support* ACNC memberikan performa yang konsisten lebih baik daripada CNC. Hal tersebut disebabkan permukaan ACNC yang lebih mudah diakses katalis dan substrat karena kompatibilitasnya telah ditingkatkan melalui asetilasi. Dari kelompok ion, katalis dengan performa terbaik adalah Fe^{3+}/ACNC berkat sifat asam Lewis kuat Fe^{3+}. Sementara itu, dari kelompok logam, katalis terbaik diberikan oleh kombinasi Fe/Ni/ACNC karena ketika tereduksi, ukuran logam Ni lebih kecil daripada Fe sehingga sifat asamnya sedikit lebih tinggi.



Gambar 1. Performa variasi katalis dan support

Kombinasi katalis terbaik dari kelompok ion dan logam tereduksi kemudian dioptimasi berdasarkan parameter suhu, waktu reaksi, jumlah katalis, rasio reaktan, dan pemakaian berulang, menurut *Gambar 2*. Mengacu pada data tersebut, kedua material, Fe^{3+}/ACNC dan Fe/Ni/ACNC, mencapai performa terbaik setelah tiga jam reaksi esterifikasi. Hal ini menunjukkan setelah tiga jam, kesetimbangan etanol-asam asetat dan etil asetat tercapai.



Gambar 2. Optimasi performa katalis Fe^{3+}/ACNC dan Fe/Ni/ACNC berdasarkan suhu, waktu reaksi, jumlah katalis, rasio reaktan, serta uji pemakaian berulangnya

Berdasarkan *Gambar 2.*, diperoleh suhu optimum menggunakan katalis Fe/Ni/ACNC adalah 90 °C, sedangkan katalis Fe^{3+}/ACNC pada 70 °C, memberikan indikasi adanya hidrolisis Fe^{3+} yang mendeaktivasi situs asam pada suhu di atas 70 °C. Total katalis pada Fe/Ni/ACNC yang optimum adalah 0,05 mmol dan untuk Fe^{3+}/ACNC sebesar 0,03 mmol. Penambahan jumlah katalis justru meningkatkan kemungkinan pembentukan agregat yang menurunkan luas situs aktif katalisis. Ketika jumlah asam asetat ditingkatkan, performa katalis Fe/Ni/ACNC menurun, yang dapat disebabkan degradasi permukaan logam seiring turunnya pH. Berdasarkan hasil uji pemakaian berulang, katalis Fe/Ni/ACNC diperoleh lebih stabil daripada Fe^{3+}/ACNC. Hal ini menunjukkan penempelan logam Fe dan Ni yang lebih baik pada ACNC ketika tereduksi daripada ketika berbentuk ion bebas yang lebih dinamis.

Kesimpulan

Kombinasi katalis terbaik untuk produksi etil asetat adalah Fe^{3+}/ACNC dan Fe/Ni/ACNC. Katalis Fe/Ni/ACNC lebih baik ketika asam asetat makin sedikit. Sementara itu, Fe^{3+}/ACNC lebih aktif pada kondisi kaya akan asam asetat atau pH rendah. Kombinasi logam tereduksi teramati lebih baik untuk pemakaian jangka panjang daripada dalam bentuk ion bebas.