

Transformasi Setil Alkohol Menjadi Dimer Setil Alkohol dan Setil Asetat

Transformation of Cetyl Alcohol to be Dimer Cetyl Alcohol and Cetyl Acetate

Susan Primadevi¹, Nanik Wijayati², Ersanghono Kusuma³

¹Jurusan D-III Analis Kesehatan, Fakultas Ilmu Kesehatan, Universitas Setia Budi

^{2,3}Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Semarang

ABSTRAK

Setil alkohol merupakan alkohol rantai panjang (C16) yang berasal dari senyawa turunan minyak sawit. Penelitian ini bertujuan untuk melakukan transformasi setil alkohol menjadi dimer setil alkohol dan setil asetat untuk meningkatkan nilai ekonomis dari setil alkohol. Reaksi dengan asam fosfat ini dilakukan dengan mengaduk campuran dari setil alkohol dalam THF eterate, asam fosfat, dan CTAB selama 90 menit pada suhu 180°C dengan perbandingan mmol setil alkohol dan asam fosfat 1:8. Hasil reaksi kemudian diekstraksi dengan eter. Lapisan organik ditambah Na₂CO₃ sampai netral kemudian dicuci dengan akuades. Sisa air dihilangkan dengan penambahan Na₂SO₄ anhidrat, sedangkan sisa pelarut dihilangkan dengan gas N₂. Reaksi dengan anhidrida asam asetat dilakukan dengan mengaduk campuran setil alkohol dalam THF eterate, anhidrida asam asetat dan H₂SO₄ serta hasilnya dimurnikan melalui penambahan NaHCO₃ sampai basa, kemudian dinetralkan dengan air. Hasil reaksi dianalisis menggunakan spektrofotometer FTIR, GC dan GC-MS. Hasil analisis menunjukkan bahwa hasil reaksi setil alkohol menggunakan asam fosfat adalah dimer dari setil alkohol dengan kelimpahan relatif 17,36% dan hasil reaksi setil alkohol dengan anhidrida asam asetat adalah setil asetat dengan kelimpahan relatif 36, 80%.

Kata kunci : Setil alkohol, anhidrida asam asetat, esterifikasi

ABSTRACT

Cetyl alcohol is long chain's alcohol (C16) from palm oil derivate. Group of O-H from cetyl alcohol which bounded at C primary can be reacted with phosphoric acid and also can be reacted with acetic acid anhydrous. This study was aimed to transform cetyl alcohol to be dimer cetyl alcohol and cetyl acetate. Reaction with phosphoric acid was conducted by stirring the mixture of cetyl alcohol in THF eterate solvent, phosphoric acid, and CTAB during 90 minute at temperature 180°C with mol ratio of 1:8. Product of reaction extracted with eter until formed two layer. The organic layer was neutralized with Na₂CO₃, then washed with water. Water's residue was eliminated by adding of Na₂SO₄ anhydrous and solvent's residue was evaporated by flowing of N₂. Reaction with anhydrous acetic acid was conducted by stirring cetyl alcohol in THF eterate solvent, acetic acid anhydrous and H₂SO₄. Product of reaction purified by adding NaHCO₃ until baseous and then neutralized with water. Both of product analyzed using FTIR spectrophotometer, GC and GC-MS. The result of analysis showed that yield of reaction from cetyl alcohol and phosphoric acid was dimer of cetyl alcohol with 17,36% relative yield. Product of reaction from cetyl alcohol and anhydrous acetic acid was cetyl acetate with 36, 80% relative yield.

Keywords : Cetyl alcohol, acetic acid anhydride, esterification

PENDAHULUAN

Setil alkohol merupakan salah satu senyawa golongan alkohol rantai panjang atau sering disebut *fatty alcohol* karena diperoleh dari turunan asam lemak. Pada suhu kamar, setil alkohol berbentuk padatan atau serbuk putih. Pembuatan setil alkohol melalui reaksi reduksi asam palmitat dengan menggunakan sistem NaBH₄/BF₃.Et₂O (Nufailah D., *et al.* 2008).

Setil alkohol sering digunakan untuk kepentingan farmasetik dan kosmetik, biasanya diformulasikan dalam sediaan supositoria, sediaan padat lepas

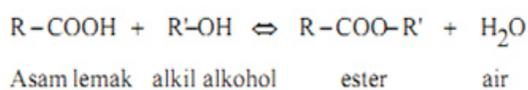
lambat, sediaan emulsi, lotion, krim dan salep. Di dalam sediaan lotion, krim dan salep digunakan sebagai penyerap air, bahan pengemulsi, pelembut (*emollient*), sekaligus meningkatkan tekstur, penambah kekentalan. Togashi, N., *et al.* 2007 melaporkan bahwa beberapa *fatty alcohol* dengan rantai karbon lebih dari 17 memiliki aktivitas antibakteri terhadap *Stappyllococcus aureus*. Oleh karena itu setil alkohol merupakan salah satu bahan kimia yang umum digunakan dalam pembuatan *skin lotion*.

Gugus OH setil alkohol yang terikat pada atom

C primer dapat mengalami reaksi dengan asam kuat (reaksi dehidrasi). Selain itu juga dapat pula mengalami reaksi dengan asam karboksilat (reaksi esterifikasi).

Reaksi dehidrasi merupakan kebalikan dari reaksi hidrasi dan termasuk reaksi eliminasi yang dapat berlangsung baik melalui mekanisme E1 maupun E2, bergantung pada golongan alkoholnya. Alkohol primer terhidrasi melalui mekanisme E2 yang diikuti dengan pelepasan air dan satu proton secara serentak. Salah satu contoh reaksi dehidrasi alkohol primer yaitu reaksi dehidrasi n-butanol menjadi butena dengan katalis *molecular sieve 13 X* (Gunawan *et al.* 2008). Reaksi dehidrasi alkohol kadang-kadang juga bisa menghasilkan dua atau lebih alkena sebab proton yang lepas sewaktu dehidrasi dapat berasal dari atom karbon mana saja yang bersebelahan dengan atom karbon pembawa gugus hidroksil.

Esterifikasi pada dasarnya adalah reaksi yang bersifat reversibel dari asam lemak dengan alkil alkohol membentuk ester dan air adalah sebagai berikut (Kusmiyati, 2008):



Reaksi esterifikasi adalah reaksi endotermis. Proses ini berlangsung dengan katalis asam antara lain H₂SO₄, H₃PO₄, dan asam sulfonat. Untuk mengarahkan reaksi ke arah produk alkil ester, salah satu reaktan, biasanya alkohol diberikan dalam jumlah yang berlebihan dan air diambil selama reaksi. Umumnya pengambilan air dilakukan secara kimia, fisika dan pendorasi (Vieville *et al.* 1993). Pada umumnya, ester merupakan zat yang berbau, menyebabkan cita rasa dan harum dari buah-buahan dan bunga (Hart *et al.* 2003).

Penelitian ini bertujuan untuk melakukan transformasi setil alkohol menjadi dimer setil alkohol dan setil asetat untuk meningkatkan nilai ekonomis dari setil alkohol.

BAHAN DAN METODE PENELITIAN

Bahan

Setil alkohol (CH₃(CH₂)₁₅OH), natrium sulfat anhidrat (Na₂SO₄ anhidrat), asam sulfat (H₂SO₄),

anhidrida asam asetat ((CH₃CO)₂O), asam fosfat (H₃PO₄), katalis transfer fasa (CTAB), tetrahidrofuran eterate (THF eterate), natrium bikarbonat (NaHCO₃), akuades.

Metode Penelitian

Reaksi setil alkohol dengan asam fosfat (Devi, 2009)

Ke dalam labu leher tiga yang dilengkapi dengan termometer, pendingin bola dan pengaduk magnet dimasukkan 4,840 gram setil alkohol dalam 30 ml THF kemudian ditambahkan 10,951 ml H₃PO₄ 85%. Ke dalam campuran ditambah 0,5 gram CTAB dan dipanaskan pada suhu 180°C selama 90 menit. Larutan didinginkan lalu dimasukkan dalam corong pisah dan ditambahkan 10 ml eter dan diekstraksi selama 15 menit kemudian dibiarkan beberapa saat sampai terbentuk 2 lapisan yaitu lapisan organik I dan lapisan air, lapisan air diekstraksi dengan 10 ml eter dan dihasilkan lapisan organik II dan lapisan air, lapisan air diekstraksi lagi dengan 10 ml eter dan dihasilkan lapisan organik III dan lapisan air. Kemudian lapisan organik I, II dan III dicampur, ditambah dengan Na₂CO₃ 10 % sampai campuran netral dan dicuci dengan 20 ml akuades sebanyak tiga kali, lalu ditambahkan dengan Na₂SO₄ anhidrat. Hasil yang diperoleh diuapkan dengan mengalirkan gas N₂ maka akan diperoleh produk reaksi dehidrasi. Hasil produk dehidrasi dianalisis dengan IR, GC dan GC-MS.

Reaksi setil alkohol dengan asam fosfat (Devi, 2009)

Sebanyak 4,840 gram setil alkohol dan 30 ml THF eterate dimasukkan ke dalam labu leher tiga berkapasitas 250 ml yang dilengkapi dengan pengaduk, termometer, dan pendingin bola. Aduk campuran tersebut selama 10 menit, agar diperoleh campuran yang homogen. Selanjutnya ke dalam campuran dimasukkan 3 ml H₂SO₄ pekat tetes demi tetes dan ditambahkan 50 ml anhidrat asam asetat dan direfluks selama 2 jam pada suhu 85°C. Setelah reaksi selesai, ester yang terbentuk ditambah dengan NaHCO₃ jenuh sampai basa, kemudian dicuci dengan akuades sampai netral. Lapisan organik dipisahkan dari

lapisan air dan sisa air dihilangkan dengan menambahkan Na_2SO_4 anhidrat. Ester yang dihasilkan kemudian dianalisis dengan IR dan GC-MS.

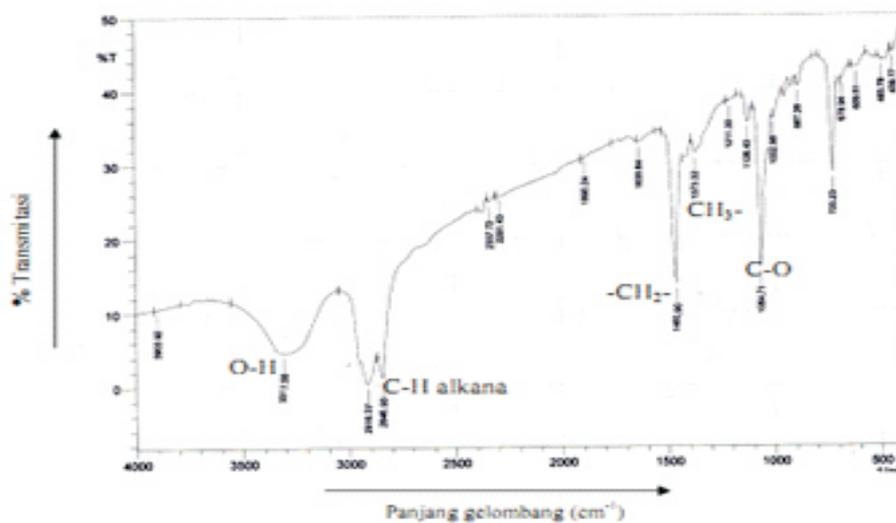
HASIL DAN PEMBAHASAN

Sebelum direaksikan dengan asam fosfat dan anhidrida asam asetat, setil alkohol dianalisis terlebih dahulu dengan spektrofotometer FTIR, GC dan GC-MS. Spektrum IR setil alkohol dapat disajikan pada gambar 1.

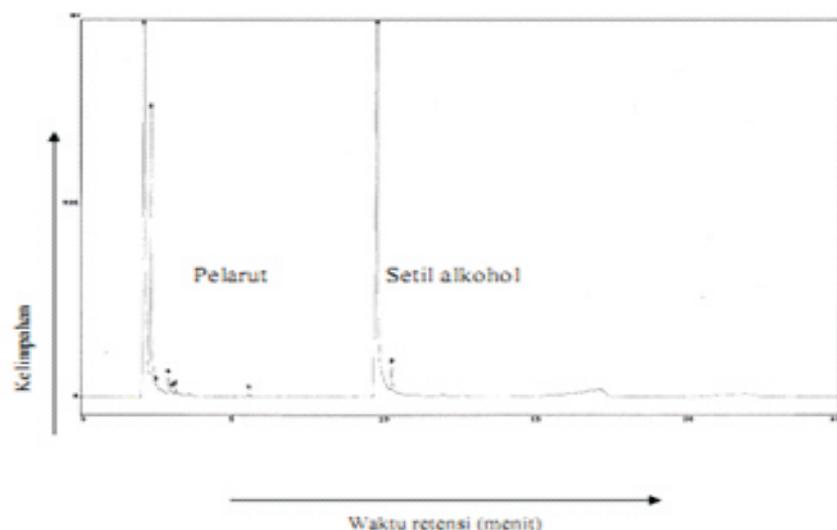
Dari spektrum IR setil alkohol terdapat puncak kuat dan lebar pada serapan $3317,56 \text{ cm}^{-1}$ yang

menunjukkan adanya gugus O-H. Puncak $2916,37 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya C-H alkana, yang didukung puncak $1465,90 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya $-\text{CH}_2-$ alkana, puncak $1373,32 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan CH_3- metil, puncak $1064,71 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan gugus C-O dari alkohol primer jenuh.

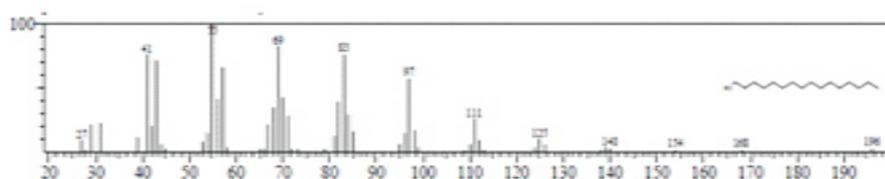
Dari hasil GC terdapat 9 puncak seperti yang disajikan pada gambar 2. Tiga puncak pertama merupakan puncak dari pelarut (THF eterate). Puncak ke-8 merupakan puncak tertinggi dengan waktu retensi 9,765 menit dan merupakan puncak yang paling dominan dengan presentase sebesar



Gambar 1. Spektrum IR setil alkohol



Gambar 2. Kromatogram GC setil alkohol



Gambar 3. Spektrum massa setil alkohol

94,771 %. Puncak ini merupakan puncak dari senyawa setil alkohol. Sedangkan spektrum massa standar setil alkohol dapat disajikan pada gambar 3.

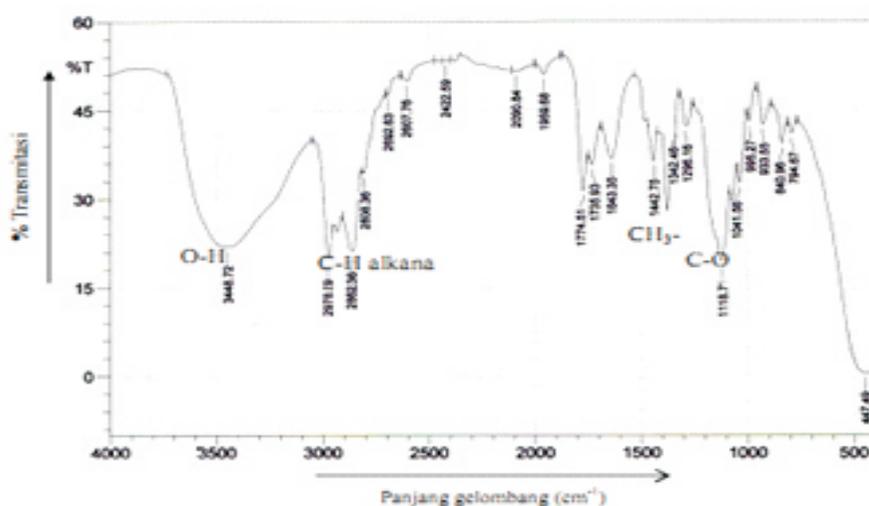
Spektrum massa menunjukkan bahwa setil alkohol mempunyai massa molekul m/z 242. Berdasarkan spektrum massa yang diperoleh ternyata ion molekuler dengan m/z 242 tidak terdeteksi oleh spektrometer massa, tetapi yang terdeteksi adalah fragmen berikutnya yaitu pada m/z 196. Ion molekuler pada m/z 242 melepaskan C_2H_6O membentuk fragmen dengan m/z 196. Fragmen dengan m/z 196 membentuk pecahan pada m/z 168 dengan melepaskan C_2H_4 . CH_2 dilepaskan dari pecahan pada m/z 168 membentuk m/z 154. Sedangkan pecahan m/z 154 melepaskan CH_2 membentuk pecahan pada m/z 140. Pecahan m/z 140 melepaskan CH_3 membentuk fragmen dengan m/z 125. Pecahan m/z 125 melepaskan CH_2 membentuk fragmen dengan m/z 111. Pecahan m/z 111 membentuk m/z 97 dengan melepaskan CH_2 . Fragmen dengan m/z 97 membentuk pecahan pada m/z 83 dengan melepaskan CH_2 . Pecahan m/z 83 membentuk m/z 69 dengan melepaskan CH_2 . Pecahan m/z 69 membentuk m/z 55 dengan melepaskan CH_2 . Fragmen dengan m/z 55 membentuk pecahan pada m/z 41 dengan

melepaskan CH_2 dan akhirnya fragmen dengan m/z 41 melepaskan CH_2 membentuk m/z 27.

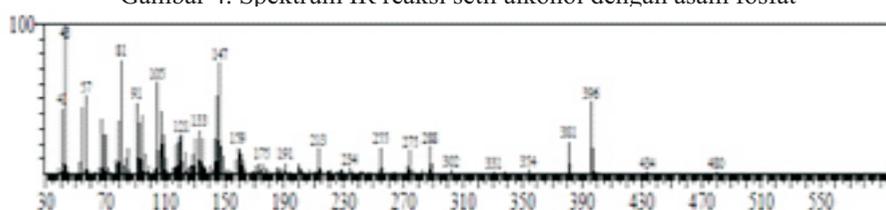
Reaksi setil alkohol dengan asam fosfat

Reaksi dehidrasi merupakan kebalikan dari reaksi hidrasi alkena dan merupakan reaksi eliminasi yang disertai pelepasan air (Morgong, 1988). Pada penelitian ini katalis yang digunakan yaitu asam fosfat dan tidak menggunakan asam sulfat karena asam sulfat dapat mengarangkan dan menghasilkan gas SO_2 (Rodig, dkk, 1990). Agar reaksi dapat berlangsung secara optimum perlu ditambahkan katalis transfer fasa yang merupakan penghubung suatu substrat dari satu fasa ke fasa lain yang tidak bercampur satu sama lain. Setil alkohol bersifat nonpolar (tidak larut dalam air) sedangkan asam fosfat bersifat polar (larut dalam air), oleh karena itu ditambahkan CTAB selama reaksi.

Identifikasi gugus fungsi dengan menggunakan spektrofotometer FTIR, identifikasi kadar (kemurnian) produk dengan menggunakan instrumen kromatografi gas dan identifikasi struktur dengan menggunakan spektrometer massa seperti yang disajikan berturut-turut pada gambar 4 dan 5.



Gambar 4. Spektrum IR reaksi setil alkohol dengan asam fosfat



Gambar 5. Spektrum hasil reaksi setil alkohol dengan asam fosfat

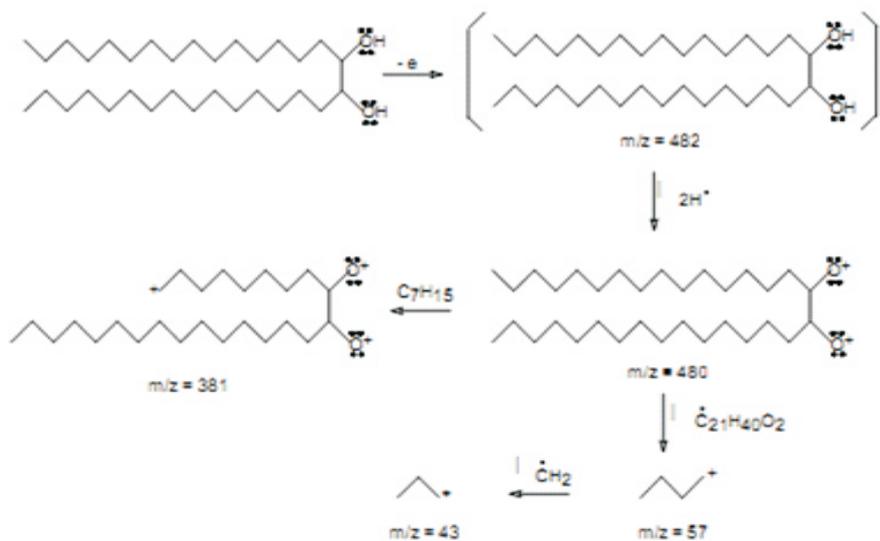
Berdasarkan spektrum IR terdapat puncak kuat dan lebar pada serapan $3448,72\text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan adanya gugus O-H. Puncak $2978,09\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya C-H alkana, puncak $1442,75\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan CH_3^- , puncak $1118,71\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan gugus C-O dari alkohol primer jenuh.

Spektrum massa hasil reaksi setil alkohol dengan asam fosfat menunjukkan bahwa produk yang dihasilkan mempunyai m/z 480 dengan kelimpahan relatif tertinggi sebesar 17,36% yang muncul pada waktu retensi 31,445 menit yang merupakan dimer setil alkohol. Dimer dari setil alkohol mempunyai massa molekul 482, namun dalam spektrum massa yang terdeteksi adalah fragmen yang berikutnya yaitu fragmen dengan m/z 480. Fragmentasi dimer dari setil alkohol dapat disajikan pada gambar 6.

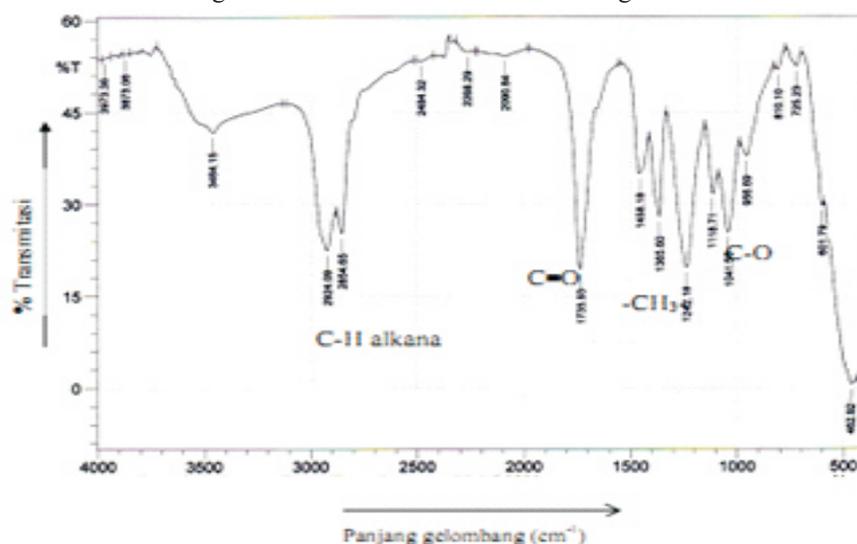
Hasil fragmentasi menunjukkan bahwa ion molekuler pada m/z 482 melepaskan 2 radikal H membentuk fragmen dengan m/z 480. Fragmen dengan m/z 480 membentuk pecahan pada m/z 381 dengan melepaskan C_7H_{15} . Sedangkan pecahan dengan m/z 381 melepaskan $\text{C}_{21}\text{H}_{40}\text{O}_2$ membentuk pecahan pada m/z 57. Pecahan m/z 57 membentuk m/z 43 dengan melepaskan CH_2 .

Reaksi setil alkohol dengan asam fosfat

Pada penelitian ini esterifikasi dilakukan dengan mereaksikan setil alkohol dengan anhidrida asam asetat menggunakan katalis asam sulfat. Untuk mengetahui struktur dari hasil reaksi setil alkohol dengan anhidrida asam asetat dilakukan analisis dengan menggunakan alat spektrofotometer FTIR, seperti yang disajikan pada gambar 7.



Gambar 6. Fragmentasi hasil reaksi setil alkohol dengan asam fosfat



Gambar 7. Spektrum IR hasil reaksi setil alkohol dengan anhidrida asam asetat

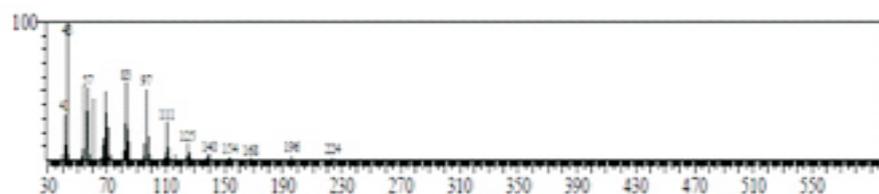
Berdasarkan spektrum IR dapat diketahui terdapat puncak pada serapan $2924,09\text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan adanya C-H alkana, puncak $1753,93\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya gugus C=O dari ester, puncak $1458,18\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya CH_3 - metil dan puncak $1041,56\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan gugus C-O dari ester.

Terbentuknya senyawa ester dapat dilihat dari mulai berkurangnya gugus fungsi hidroksi (OH) pada bilangan gelombang $3454,15\text{ cm}^{-1}$ dan diiringi dengan munculnya serapan khas gugus karbonil pada bilangan gelombang $1753,93\text{ cm}^{-1}$ dari ester yang diperkuat dengan munculnya serapan pada bilangan gelombang $1041,56\text{ cm}^{-1}$ sebagai ikatan C-O. Hardjono (2004) menyatakan senyawa ester pada pengujian dengan IR akan muncul pada serapan bilangan gelombang $1700\text{-}1720\text{ cm}^{-1}$ yang diperkuat dengan munculnya serapan khas pada $1200\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$.

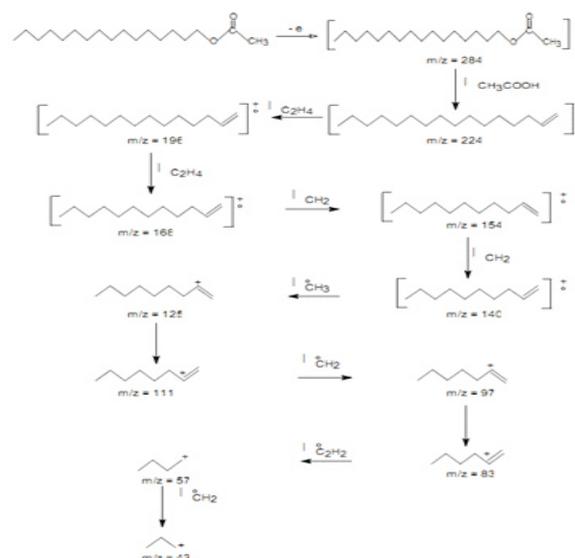
Reaksi setil alkohol dengan anhidrida asam asetat menghasilkan senyawa setil asetat mempunyai massa molekul m/z 284. Setil asetat biasa disebut juga palmitil asetat atau heksadesil asetat. Namun hasil spektrum massa yang diperoleh ternyata ion molekuler dengan m/z 284 tidak terdeteksi oleh spektrometer massa, tetapi ion molekuler yang

terdeteksi adalah fragmen berikutnya yaitu pada m/z 224. Kromatogram senyawa hasil reaksi setil alkohol dengan anhidrida asam asetat muncul pada waktu retensi 20,119 menit dan mempunyai kadar sebesar 36,80 %. Spektra massa senyawa setil asetat disajikan pada gambar 8. Sedangkan fragmentasi dari setil asetat disajikan pada gambar 9.

Hasil fragmentasi menunjukkan bahwa ion molekuler m/z 284 melepaskan $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ membentuk pecahan dengan m/z 224. Pecahan dengan m/z 224 melepaskan C_2H_4 membentuk m/z 196. Pecahan dengan m/z 196 membentuk pecahan m/z 168 dengan melepaskan C_2H_4 . Pecahan dengan m/z 168 melepaskan CH_2 membentuk pecahan m/z 154. Pecahan dengan m/z 154 melepaskan CH_2 membentuk pecahan m/z 140. Pecahan dengan m/z 140 membentuk pecahan m/z 125 dengan melepaskan CH_3 . Pecahan dengan m/z 125 melepaskan CH_2 membentuk pecahan m/z 111. Pecahan dengan m/z 111 membentuk pecahan m/z 97 dengan melepaskan CH_2 . Pecahan dengan m/z 97 membentuk pecahan m/z 83 dengan melepaskan CH_2 . Pecahan dengan m/z 83 melepaskan C_2H_2 membentuk pecahan m/z 57. Pecahan dengan m/z 57 melepaskan CH_2 membentuk pecahan m/z 43.



Gambar 8. Spektrum massa hasil reaksi setil alkohol dengan anhidrida asam asetat



Gambar 9. Fragmentasi hasil reaksi setil alkohol dengan anhidrida asam asetat

KESIMPULAN

Kesimpulan yang dapat diambil dari percobaan ini adalah:

1. Setil alkohol dapat mengalami reaksi dengan asam fosfat menghasilkan dimer setil alkohol dengan kelimpahan relatif 17,36%.
2. Setil alkohol dapat mengalami reaksi esterifikasi dengan anhidrida asam asetat menghasilkan setil asetat dengan kelimpahan relatif 36,80 %.

DAFTAR PUSTAKA

Devi S.P, 2009. Kajian Hasil Reaksi Setil Alkohol dengan Asam Fosfat dan Anhidrida Asam Asetat, *Skripsi*, Jurusan Kimia, FMIPA, UNNES.

Gunawan, M.L. dan Susanto, H., 2008, Dehidrasi n-Butanol menjadi Senyawa Butena pada Katalis Molecular Sieve 13 X Dalam Reaktor Unggun Tetap, *J. Tekim. Ind.*, 6 (2), 642-648.

Hart, H. L.E. Craine and D.J. Hart, 2003, *Organik Chemistry*. diterjemahkan oleh S.S. Achmadi, 2003, Kimia Organik. Jakarta: Erlangga.

Kusmiyati, 2008, Reaksi Katalitis Esterifikasi Asam Oleat dan Metanol Menjadi Biodiesel dengan Metode Distilasi Reaktif, *J. Reaktor*, 12 (2), 78-82.

Morgong, Siregar, 1988, *Dasar-dasar Kimia Organik*, Jakarta : Depertemen Pendidikan dan Kebudayaan.

Nufailah, D., Wibawa, P.J., dan Wijanarko, 2008, Uji Aktivitas Anti Bakteri Produk Reduksi Asam Palmitat Dalam Sistem NaBH₄/BF₃.Et₂O Terhadap *Escherichia coli* dan *Staphylococcus aureus*, *J. Chem*, 1-10.

Rodig, Bell, Clark. 1990. *Organic Chemistry Laboratory. Standard And Microscale Experiments*. Saunders College Publishing.

Sastrohamidjodjo, H., 2013, *Dasar-Dasar Spektroskopi*, Yogyakarta: Gadjah Mada University Press.

Togashi, K and C. Y. Lin. 2007. Genetic modification of the lactation curve by bending the eigenvectors of the additive genetic random regression coefficient matrix. *J. Dairy Sci.* 90:5753-5758.

Vieville, C., Mouloungui, Z., and Gaset, A., (1993), Esterification of Oleic Acid by Methanol Catalyzed by p-Toluenesulfonic Acid and the Cation-exchange Resin K2411 and K1481 I Supercritical Carbon Dioxide, *Industrial Engineering Chemical Research*, 32, 2065-2068.