

Aplikasi *Deep Eutectic Solvents* (DESs) sebagai Katalis pada Sintesis *Emulsifier*

Laisa Husraini¹⁾, Ida Zahrina²⁾, Sunarno²⁾

¹⁾ Mahasiswa Program Studi Sarjana Teknik Kimia, ²⁾ Dosen Jurusan Teknik Kimia
Laboratorium Teknik Reaksi Kimia dan Katalis
Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Riau
Kampus Bina Widya Jl. HR. Soebrantas Km. 12,5, Panam, Pekanbaru 28293
E-mail: laisa.husraini@student.unri.ac.id

ABSTRACT

Monoglycerides (MG) and diglycerides (DG) are a group of synthetic emulsifiers that can be obtained from the process of esterification of fatty acids with glycerol using several types of acid-based catalysts, such as ZnO, zinc carboxylate, ZnCl₂ and MgO. Recently, deep eutectic solvents (DESs) is used in the process of esterification replacing acid-based catalysts. DES is a system that consists of a mixture of at least two components: hydrogen bond acceptors (HBA) and hydrogen bond donors (HBD) which form eutectic phases that melting points are lower than the constituent components. DES application in the esterification process for the purpose of food grade takes into account the level of toxicity so that DES is made from the composition of green chemistry compounds known as NADES (Natural Deep Eutectic Solvents). NADES is a non-toxic DES group so that it can be applied in processing emulsifier raw materials as additives for food products. In addition, DES can be used repeatedly (reused catalyst) and the results show that the catalyst activity is well. The use of DES which acts as a catalyst and reused catalyst can save costs without reduced the conversion.

Key words: DES, *emulsifier*, esterification, reused catalyst

1. Pendahuluan

Emulsifier merupakan produk turunan dari lemak dan minyak atau asam lemak yang digunakan untuk menghasilkan produk pangan dengan kualitas yang lebih baik (Miao dan Lin, 2018). *Emulsifier* yang biasa digunakan dalam industri kimia adalah *emulsifier* sintetis yang biasa dikenal dengan monogliserida (MG). MG diperoleh secara sintetis dari proses gliserolisis trigliserida (gliserolisis langsung lemak atau minyak) menggunakan enzim atau katalis basa, trans-esterifikasi metil ester dengan gliserol dan esterifikasi asam lemak dengan gliserol (Nitbani *et al.*, 2015). Gliserolisis merupakan jalur

sintesis MG yang paling banyak digunakan di industri karena harga bahan baku yang murah. Namun, pada gliserolisis ini menggunakan energi yang besar, produk yang dihasilkan berwarna gelap, bau seperti terbakar, *off flavor* dan produk yang dihasilkan tidak selektif (Damstrup *et al.* 2005). Selain itu, sintesis MG dengan jalur transesterifikasi menggunakan energi yang besar dan konversi yang dihasilkan rendah (Ferreti *et al.*, 2018). Berbeda dengan esterifikasi asam lemak, meskipun harga bahan baku mahal, namun proses dapat berlangsung pada suhu rendah dan konversi yang

dihasilkan tinggi (Williamson *et al.*, 2017).

Konversi reaksi pada esterifikasi dengan menggunakan katalis jauh lebih tinggi dibandingkan tanpa menggunakan katalis (Williamson *et al.*, 2017). Pemilihan katalis pada reaksi esterifikasi memiliki peranan yang sangat penting karena mempengaruhi konversi yang dihasilkan.

Peneliti-peneliti sebelumnya telah melaporkan beberapa jenis katalis yang berhasil digunakan pada esterifikasi asam lemak dengan gliserol, diantaranya seng karboksilat (Macierzanka dan Szelag, 2004), katalis logam halida dalam bentuk seng klorida (Mostafa *et al.*, 2013), seng oksida (Singh *et al.*, 2013), dan DES berbasis fosfonium (Williamson *et al.*, 2017).

DES (*Deep Eutectic Solvents*) merupakan generasi baru dari *ionic liquids* (ILs) (Abbot *et al.*, 2004; Hayyan *et al.*, 2010). Menurut Williamson *et al.* (2017), DES dapat digunakan sebagai pelarut sekaligus sebagai katalis pada reaksi esterifikasi asam oleat dengan gliserol.

Paper review ini membahas tentang sifat fisika kimia DES, interaksi molekular pada DES, DES sebagai katalis dalam esterifikasi, serta peluang aplikasi DES sebagai katalis pada sintesis *emulsifier*.

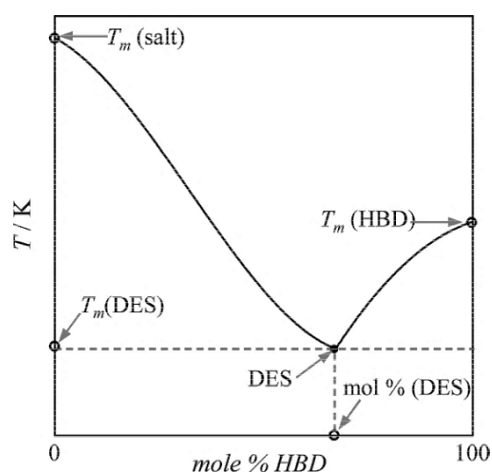
2. Sifat Fisika dan Kimia DES

2.1 Titik Leleh

DES diperoleh dari pembentukan kompleks antara HBA (*hydrogen bond acceptor*) dengan HBD (*hydrogen bond donor*) membentuk ikatan hidrogen. Pembuatan DES didasari dengan adanya sifat eutektik yang dimiliki oleh campuran bahan. Saat dua komponen dicampur pada rasio tertentu, titik eutektik akan terlihat. Titik eutektik dari

campuran merupakan rasio mol dari kedua senyawa dengan titik leleh yang lebih rendah (Abbot *et al.*, 2005). Representasi skematis sistem eutektik dapat dilihat pada Gambar 1.

Berdasarkan Gambar 1, fase campuran ditandai dengan titik leleh yang lebih rendah dari komponen penyusunnya. Misalnya, penelitian Abbott *et al.* (2005) yang melakukan pencampuran ChCl (kolin klorida) dan urea pada rasio mol 1/2, titik leleh eutektiknya adalah 12°C. Titik leleh ini jauh lebih rendah daripada titik leleh ChCl (302°C) dan urea (133°C). Penurunan yang signifikan dari titik leleh ini karena adanya interaksi antara anion halida dengan komponen kation pada HBD. Umumnya, DES dengan titik leleh lebih rendah dari 50°C lebih banyak digunakan sebagai pelarut.



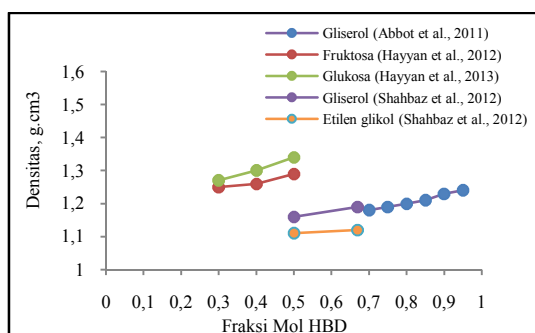
Gambar 1. Representasi skematis sistem eutektik pada diagram fasa padat-cair campuran biner HBA dan HBD (Garcia *et al.*, 2015)

Penurunan suhu leleh ini terjadi karena molekul urea berinteraksi dengan anion klorida melalui ikatan hidrogen. Akibatnya, interaksi ikatan hidrogen antara kation kolin dengan anion klorida pada kolin klorida berkurang sehingga

titik lelehnya menjadi turun (Abbot *et al.*, 2005; Sun *et al.*, 2013). Selain itu, Abbott *et al.* (2011) menyatakan bahwa penurunan titik leleh campuran tergantung pada energi kisi DES, interaksi anion dan HBD serta perubahan entropi yang timbul pada pembentukan DES.

2.2 Densitas

Sebagian besar kelompok DES menunjukkan densitas yang lebih tinggi dari densitas air (Abbot *et al.*, 2011; Hayyan *et al.*, 2012 dan Garcia *et al.*, 2015). Tinggi rendahnya densitas diduga karena perbedaan bobot molekul jenis HBD yang digunakan. Densitas DES juga dipengaruhi oleh jenis HBD. Densitas DES akan meningkat dengan bertambahnya jumlah gugus hidroksil atau panjang rantai HBD (Garcia *et al.*, 2015). Gambar 2 menunjukkan densitas NADES dari kolin klorida dan berbagai HBD pada suhu 25°C.



Gambar 2. Densitas NADES dari kolin klorida dan berbagai HBD pada suhu 25°C.

Menurut Abbot *et al.* (2011), peningkatan fraksi mol HBD dapat meningkatkan densitas NADES. Selain itu, densitas juga erat kaitannya dengan *free volume*. Menurut Shahbaz *et al.* (2012), *free volume* meningkat dengan menurunnya densitas dan memungkinkan aktivitas DES akan

meningkat karena berkurangnya hambatan sterik pada saat berinteraksi. Selain itu, Zhang *et al.* (2012) juga menyatakan bahwa NADES dengan densitas yang lebih tinggi memiliki stabilitas yang lebih besar.

2.3 Viskositas

Viskositas merupakan parameter umum yang digunakan untuk menjelaskan pengaruh pelarut terhadap kelarutan zat terlarut (Felita, 2014). Viskositas NADES juga dapat mempengaruhi koefisien difusi pelarut. Dengan viskositas NADES yang lebih rendah, maka akan meningkatkan koefisien difusi, sehingga laju reaksi akan meningkat (Zhang *et al.*, 2017).

Viskositas DES juga sering dikaitkan dengan keberadaan jaringan ikatan hidrogen antara HBA dan HBD yang menyebabkan meningkatnya *free volume* dalam DES (Abbot *et al.*, 2010). Viskositas campuran eutektik dipengaruhi oleh sifat kimiawi komponen NADES berupa jenis HBA dan HBD, suhu dan kadar air. Tabel 1. mencantumkan data viskositas DES umum pada suhu yang berbeda.

Tabel 1. Viskositas DES yang dipilih pada suhu yang berbeda

HBA	HBD	mol rasio HBA/HBD	Viskositas (cP)
ChCl	Urea	½	750 (25°C)
ChCl	Urea	½	169 (40°C)
ChCl	Etilen glikol	½	36 (20°C)
ChCl	Etilen glikol	½	37 (25°C)
ChCl	Etilen glikol	1/3	19 (20°C)
ChCl	Etilen glikol	¼	19 (20°C)
ChCl	Gliserol	½	376 (20°C)
ChCl	Gliserol	½	259 (25°C)
ChCl	Gliserol	1/3	450 (20°C)
ChCl	Gliserol	¼	503 (20°C)
ChCl	1,4-Butanediol 1	¼	88 (20°C)
ChCl	CF ₃ CONH ₂	1/2	77 (40°C)
ChCl	Silitol	1/1	5230 (30°C)
ZnCl ₂	Urea	1/3,5	11340 (25°C)

(Sumber: Zhang *et al.*, 2012)

Dapat dilihat bahwa viskositas DES sangat tergantung pada sifat HBD. Misalnya, Campuran ChCl/etilen glikol dengan perbandingan 1/4 menunjukkan viskositas yang rendah (19 cP pada 20°C). Sebaliknya, penggunaan gula derivatif (contohnya silitol, sorbitol) atau asam karboksilat (contohnya asam malonat) menunjukkan DES dengan viskositas tinggi (contohnya 730 cP pada 20°C untuk ChCl/sorbitol) karena adanya jaringan ikatan hidrogen antar molekul yang lebih kuat (Zhang *et al.*, 2012).

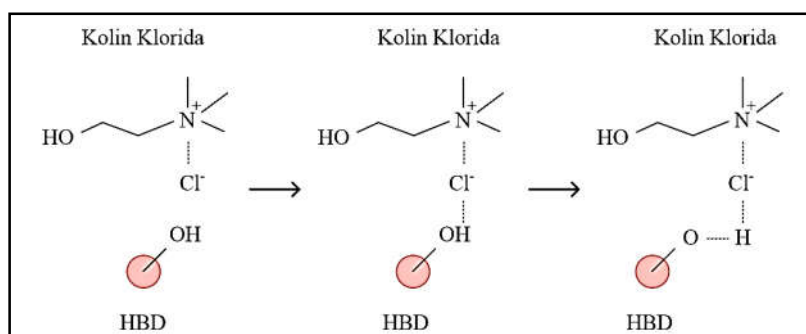
2.4 pH

Menurut Zhang *et al.* (2012), NADES banyak digunakan dalam aplikasi produk berbasis pangan sehingga sangat penting untuk

mengetahui pH sistem NADES tersebut. Nilai pH DES juga telah ditinjau sebelumnya oleh Kareem *et al.*, (2010) menggunakan DES dari campuran fosponium klorida dengan beberapa jenis HBD dan diketahui masing-masing nilai pH DES tersebut <7. Dalam penelitian Williamson *et al.* (2017) esterifikasi dilakukan menggunakan katalis DES berbasis fosponium dengan nilai pH <2,5.

3. Interaksi Molekular pada DES

Salah satu contoh interaksi HBA dan HBD yang membentuk ikatan hidrogen diilustrasikan oleh Li dan Row (2016) melalui ikatan hidrogen antara kolin klorida dan urea yang ditunjukkan pada Gambar 3 dengan kolin klorida sebagai HBA dan urea sebagai HBD.



Gambar 3. Interaksi kolin klorida dengan HBD membentuk ikatan hidrogen (Li dan Row, 2016).

Campuran antara kolin klorida dan urea membentuk campuran eutektik, dimana ion H^+ yang berasal dari HBD akan berikatan dengan Cl^- dari kolin klorida dan membentuk ikatan hidrogen karena adanya perbedaan keelektronegatifan antara atom hidrogen dan klorida. Sun *et al.* (2013) juga menyatakan bahwa dengan lebih kuatnya interaksi anion pada molekul urea dengan kation pada kolin klorida menyebabkan interaksi intra-molekul

pada urea maupun kolin klorida menjadi menurun yang menyebabkan pergerakan partikel-partikelnya menjadi lebih bebas. Hal inilah yang menyebabkan titik lelehnya menurun.

Pada tahun 2016, deskripsi lengkap dari semua jenis DES muncul bersamaan dengan kombinasi HBA dan HBD yang telah digunakan oleh beberapa peneliti (Zhang *et al.* (2014) dan Garcia *et al.* (2015)) Tabel 2 menunjukkan beberapa

contoh HBD dan HBA yang sering digunakan.

Tabel 2. Struktur HBD dan HBA penyusun NADES

Hydrogen-Bond Acceptors (HBA)	Hydrogen-Bond Donors (HBD)
betaine hidroklorida	asam benzoat
kolin klorida	urea
etil amonium klorida	asam sitrat
fosfonium klorida	asam oksalat
tetramethylammonium klorida	asam stearat
alanin	asam propionat

Sumber: (Li dan Row, 2016)

4. DES sebagai Katalis

Selain sebagai pelarut, DES juga dapat berperan sebagai katalis (Tang dan Row, 2013). DES memiliki beberapa keunggulan dibandingkan katalis yang lain. DES memiliki keragaman sifat fisika-kimia (sifat fisika-kimianya dapat diubah dengan memvariasikan jenis HBA dan HBD), harga bahan baku yang murah, kemurnian yang tinggi, bersifat *biodegradable* dan tidak mudah menguap sehingga ramah lingkungan (Bi *et al.*, 2013; Chemat *et al.*, 2016).

Penggunaan DES sebagai katalis pada reaksi esterifikasi pertama kali diaplikasikan oleh Hayyan *et al.* (2013) melalui esterifikasi asam lemak bebas

dalam *acidic crude palm oil* (ACPO) menjadi metil ester asam lemak.

Williamson *et al.*, (2017) juga melakukan penelitian mengenai aplikasi DES berbasis fosfonium sebagai katalis pada proses esterifikasi asam lemak (asam oleat) dengan gliserol. Kondisi optimum reaksi dicapai pada temperatur 150°C dengan berat katalis DES sebesar 5%-berat. Konversi reaksi yang diperoleh sebesar 95% selama 30 menit waktu reaksi. Selain itu, DES dapat digunakan berulang kali (*reused catalyst*) dan hasilnya menunjukkan bahwa aktivitas katalis bertahan dengan sangat baik. Penggunaan DES yang berperan sebagai katalis dan *reused* katalis dapat menghemat biaya tanpa mengurangi konversi yang dihasilkan.

5. Peluang Aplikasi NADES

Aplikasi DES pada proses esterifikasi yang dilakukan oleh Williamson *et al.* (2017) ditujukan untuk memproduksi bahan bakar alternatif (biodiesel) sehingga tingkat toksisitas tidak diperhitungkan. Namun untuk tujuan pangan, tingkat toksisitas merupakan faktor penting sehingga diperlukan penelitian lebih lanjut mengenai DES dengan komposisi senyawa yang tergolong *green chemistry* yang dikenal dengan NADES (*Natural Deep Eutectic Solvents*). NADES merupakan kelompok DES non-toksik (Bi *et al.*, 2013) sehingga dapat diaplikasikan dalam pemrosesan bahan baku emulsifier sebagai bahan tambahan produk pangan.

Dalam penelitian Williamson *et al.* (2017), NADES dapat digunakan berulang kali tanpa menyebabkan penurunan konversi yang signifikan. Hal ini dikarenakan densitas NADES >1 gr/cm³ dan kelarutan katalis dalam gliserol lebih besar dibandingkan dengan

kelarutan katalis dalam asam lemak, sehingga dapat diasumsikan bahwa semua katalis berada pada lapisan bawah.

Selain itu, NADES memiliki stabilitas termal dan stabilitas kimia yang tinggi, sehingga aplikasi NADES pada suhu yang tinggi diperkirakan tidak mempengaruhi struktur molekul NADES. Hal ini menunjukkan bahwa NADES sangat efektif untuk digunakan kembali (*reused*) sehingga berpeluang untuk diaplikasikan di industri.

6. Kesimpulan

NADES menunjukkan sifat fisika-kimia (titik leleh, densitas viskositas dan pH) yang dekat dengan *ionic liquids* (ILs). Sifat fisika kimia NADES dapat diubah dengan memvariasikan jenis HBD. NADES memiliki kelebihan dibandingkan dengan ILs yaitu harga bahan baku murah dan mudah ditemui, memiliki stabilitas kimia dan termal yang tinggi dan toksisitas rendah. NADES dapat diaplikasikan dalam sintesis MG untuk menghasilkan *emulsifier* yang digunakan sebagai bahan tambahan produk pangan.

7. Referensi

- Abbott, A.P., Boothby, D., Capper, G., Davies, D.L. and Rasheed, R. (2004), "Deep Eutectic Solvents Formed Between Choline Chloride and Carboxylic Acids", *Journal of American Chemical Society*, Vol. 126 No. 9, pp. 9142–9147.
- Abbott, A.P., Harris, R.C., Ryder, K.S., Agostino, C.D., Gladden, F. and Mantle, M.D. (2011), "Green Chemistry Glycerol eutectics as sustainable solvent systems †", *Green Chem*, pp. 82–90.
- Bi, W., Tian, M. and Row, K.H. (2013), "Evaluation of Alcohol-based Deep Eutectic Solvent in Extraction and Determination of Flavonoids with Response Surface Methodology Optimization", *Journal of Chromatography A*, Vol. 1285, pp. 22–30.
- Chemat, F., Anjum, H., Shariff, A.M., Kumar, P. and Murugesan, T. (2016), "Thermal and Physical Properties of (Choline Chloride +urea+l-arginine) Deep Eutectic Solvents", *Journal of Molecular Liquids*, Elsevier B.V., Vol. 218, pp. 301–308.
- Damstrup, M.L., Jensen, T., Sparsø, F. V., Kiil, S.Z., Jensen, A.D. and Xu, X. (2005), "Solvent Optimization for Efficient Enzymatic Monoacylglycerol Production Based on a Glycerolysis Reaction", *JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, Vol. 82 No. 8, pp. 559–564.
- Felita. (2014), *Natural Deep Eutectic Solvent (NADES) Sebagai Pelarut Ramah Lingkungan Untuk Ekstraksi α -Mangostin Dari Kulit Buah Manggis (Garcinia Mangostana L.)*, Skripsi, Universitas Indonesia.
- Ferretti, C.A. and Di Cosimo, J.I. (2018), "Kinetic and Theoretical Study of the Conversion Reactions of Methyl Oleate with Glycerol on MgO", *Molecular Catalysis*, Elsevier, Vol. 458 No. February, pp. 230–239.
- García, G., Aparicio, S., Ullah, R. and Atilhan, M. (2015), "Deep Eutectic Solvents: Physicochemical Properties and Gas Separation Applications", *Energy and Fuels*, Vol. 29 No. 4, pp. 2616–2644.
- Hayyan, A., Mjalli, F.S., Alnashef, I.M., Al-Wahaibi, T., Al-Wahaibi, Y.M. and Hashim, M.A. (2012), "Fruit Sugar-Based Deep Eutectic Solvents

- and Their Physical Properties”, *Thermochimica Acta*, Elsevier B.V., Vol. 541, pp. 70–75.
- Hayyan, M., Aissaoui, T., Hashim, M.A., AlSaadi, M.A. and Hayyan, A. (2013), “Triethylene Glycol Based Deep Eutectic Solvents and Their Physical Properties”, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Elsevier Ltd., Vol. 50, pp. 24–30.
- Hayyan, M., Mjalli, F.S., Hashim, M.A. and AlNashef, I.M. (2010), “A Novel Technique for Separating Glycerine from Palm Oil-Based Biodiesel Using Ionic Liquids”, *Fuel Processing Technology*, Elsevier B.V., Vol. 91 No. 1, pp. 116–120.
- Li, X. and Row, K.H. (2016), “Development of Deep Eutectic Solvents Applied in Extraction and Separation”, *Journal of Separation Science*, Vol. 39 No. 18, pp. 3505–3520.
- Macierzanka, A. and Szeląg, H. (2004), “Esterification Kinetics of Glycerol with Fatty Acids in the Presence of Zinc Carboxylates: Preparation of Modified Acylglycerol Emulsifiers”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 43 No. 24, pp. 7744–7753.
- Miao, S. and Lin, D. (2018), Monoglycerides: Categories, Structures, Properties, Preparations, and Applications in the Food Industry, *Encyclopedia of Food Chemistry*, Elsevier, available at: <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-100596-5.21595-3>.
- Mostafa, N.A., Maher, A. and Abdelmoez, W. (2013), “Production of Mono-, Di-, and Triglycerides from Waste Fatty Acids Through Esterification with Glycerol”, *Advances in Bioscience and Biotechnology*, Vol. 04 No. 09, pp. 900–907.
- Nitbani, F.O., Juminaa, Siswanta, D. and Solikhah, E.N. (2015), “Reaction Path Synthesis of Monoacylglycerol from Fat and Oils”, *International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research*, Vol. 35 No. 1, pp. 126–136.
- Shahbaz, K., Baroutian, S., Mjalli, F.S., Hashim, M.A. and Alnashef, I.M. (2012), “Thermochimica Acta Densities of ammonium and phosphonium based deep eutectic solvents: Prediction using artificial intelligence and group contribution techniques”, *Elsevier B.V.*, Vol. 527, pp. 59–66.
- Singh, D., Patidar, P., Ganesh, A. and Mahajani, S. (2013), “Esterification of Oleic Acid with Glycerol in the Presence of supported Zinc Oxide as Catalyst”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol. 52 No. 42, pp. 14776–14786.
- Sun, N., Liu, H., Sathitsuksanoh, N., Stavila, V., Sawant, M., Bonito, A., Tran, K., et al. (2013), “Production and Extraction of Sugars from Switchgrass Hydrolyzed in Ionic Liquids”, *Biotechnology for Biofuels*, Vol. 6 No. 1, p. 39.
- Tang, B. and Row, K.H. (2013), “Recent Developments in Deep Eutectic Solvents in Chemical Sciences”, *Monatshefte Fur Chemie*, Vol. 144 No. 10, pp. 1427–1454.
- Williamson, S.T., Shahbaz, K., Mjalli, F.S., AlNashef, I.M. and Farid, M.M. (2017), “Application of Deep Eutectic Solvents as Catalysts for the Esterification of Oleic Acid with Glycerol”, *Renewable Energy*,

- Elsevier Ltd, Vol. 114, pp. 480–488.
- Zhang, Q., De Oliveira Vigier, K., Royer, S. and Jérôme, F. (2012), “Deep Eutectic Solvents: Syntheses, Properties and Applications”, *Chemical Society Reviews*, Vol. 41 No. 21, pp. 7108–46.
- Zhang, Z., Huang, H., Ma, X., Li, G., Wang, Y. and Sun, G. (2017), “Journal of Industrial and Engineering Chemistry Production of diacylglycerols by esterification of oleic acid with glycerol catalyzed by diatomite loaded SO₄ 2⁻ / TiO₂”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 53, pp. 307–316.