

# APLIKASI RE-USED KATALIS PADA SINTESIS EMULSIFIER

Ricfan Anggriawan<sup>1)</sup>, Ida Zahrina<sup>2)</sup>, Zuchra Helwani<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Mahasiswa Program Studi Teknik Kimia S1, <sup>2)</sup>Dosen Teknik Kimia

Laboratorium Teknik Reaksi Kimia Jurusan Teknik Kimia Universitas Riau

Kampus Binawidya Jl. H.R. Soebrantas Km 12,5 Simpang Baru Panam, Pekanbaru 28293

<sup>1)</sup>Email: [ricfan.anggriawan5416@student.unri.ac.id](mailto:ricfan.anggriawan5416@student.unri.ac.id)

## ABSTRACT

*Mono and diglycerides (MDAG) are a group of synthetic emulsifiers usually used for food emulsion. MDAG can be obtained by the esterification process of fatty acids and glycerol with Deep Eutectic Solvents (DES) as a catalyst. The re-used catalyst method is one of many methods to determine the effectiveness of DES as a catalyst in the esterification process. DES is a mixture of at least two components, there are Hydrogen Bond Acceptors (HBA) and Hydrogen Bond Donors (HBD) which form eutectic phases with a melting point is lower than the constituent component. Re-used catalyst DES was tested in optimum condition with temperature 150°C, 30 minutes reaction time, 5 wt% catalyst, with 6:1 ratio mol between glycerol and oleic acid, and the conversion is 95%. The result of 5 times re-used catalyst is the conversion has got a not too significant reduction, which indicates that the phosphonium-based DES catalyst has a strong resistance to maintaining high catalyst activity in the esterification process.*

**Keywords:** esterification, catalyst, DES, Emulsifier, re-used catalyst.

## 1. Pendahuluan

Emulsifier atau zat pengemulsi merupakan zat untuk membantu menjaga kestabilan emulsi minyak dan air. Umumnya emulsifier merupakan senyawa organik yang memiliki dua gugus baik polar maupun non polar. Sekitar 70% emulsifier yang digunakan di industri pangan adalah mono dan diasilgliserida (MDAG) dengan status RGAS (*Generally Recognized As Safe*) yaitu status bahan dan proses yang aman digunakan untuk makanan (Rumondang *et al.*, 2016).

Proses pembuatan emulsifier dapat dilakukan dengan 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).

Proses esterifikasi bisa berlangsung dengan katalis atau tanpa menggunakan katalis, penggunaan katalis berfungsi untuk mempercepat laju reaksi esterifikasi asam lemak dan gliserol. Jenis katalis yang dipilih dalam reaksi esterifikasi mempunyai

pengaruh yang besar terhadap konversi asam lemak yang dihasilkan. Adapun beberapa peneliti yang telah berhasil melakukan penelitian dengan beberapa jenis katalis pada reaksi esterifikasi asam lemak dengan gliserol, yaitu katalis logam halida (Mostafa *et al.*, 2013), seng oksida (Singh *et al.*, 2013), seng karboksilat (Macierzanka *et al.*, 2004), dan DES berbasis fosfonium (Williamson *et al.*, 2017).

Penggunaan pelarut organik memiliki banyak kekurangan bukan hanya selektivitas yang rendah dan sisa-sisa pelarut yang tertinggal pada akhir reaksi tapi juga karena pelarut organik yang memiliki volatilitas yang tinggi dan sifat yang cukup berbahaya bagi kesehatan. Pelarut-pelarut tersebut dapat mempengaruhi sistem saraf pusat purifier, sistem reproduksi, menginduksi kanker, gangguan ginjal dan hati (Baker *et al.*, 1994). Di samping itu, pelarut organik juga tidak ramah lingkungan karena non-biodegradable, sulit untuk didaur ulang, dan pembuangannya mahal. Penggunaan

pelarut organik dalam jumlah besar dapat mencemari lingkungan dan meninggalkan residu pada hasil reaksi untuk itu semakin dibutuhkan adanya pelarut ramah lingkungan yang bisa menggantikan pelarut organik yang berbahaya (Dai *et al.*, 2013).

## 2. Esterifikasi

Reaksi esterifikasi langsung antara asam lemak dan gliserol merupakan suatu reaksi untuk menghasilkan MDAG dengan bantuan katalis organik maupun anorganik. Gliserida adalah ester asam lemak yang terikat pada gliserol. Trigliserida merupakan asam lemak yang terikat pada ketiga grup hidroksil (OH) pada molekul gliserol. Umumnya, gliserida ester dari asam lemak dapat dibuat dengan cara esterifikasi dari gliserol dengan asam lemak. Proses reaksi dapat dilakukan dengan 2 cara yaitu proses kimia menggunakan katalis asam dan proses biokimia menggunakan enzim hidrolisis lemak seperti lipase (Wahyuni *et al.*, 2015).

MDAG juga dapat disintesis melalui esterifikasi langsung asam lemak dan gliserol menggunakan katalis asam (homogen maupun heterogen). Esterifikasi gliserol merupakan salah satu metode yang banyak digunakan dalam konversi gliserol untuk menghasilkan produk turunannya. Produk yang dihasilkan bersifat ramah lingkungan dan terbarukan sehingga sangat berpotensi dimanfaatkan pada berbagai industri (Wahyuni *et al.*, 2015).

Adapun faktor-faktor yang mempengaruhi reaksi esterifikasi adalah sebagai berikut: (setyaningsih *et al.*, 2017)

### a Suhu Reaksi

Esterifikasi merupakan reaksi *reversible* (bolak balik), sehingga suhu reaksi adalah salah satu faktor penting yang berpengaruh pada konstanta keseimbangan reaksi kimia. Semakin tinggi suhu yang digunakan maka konversi yang didapat pada reaksi esterifikasi akan semakin besar, namun penggunaan suhu yang besar membutuhkan energi yang besar, sehingga suhu optimal merupakan salah satu faktor yang penting dalam proses esterifikasi.

### b Perbandingan pereaksi

Perbandingan mol reaktan akan mempengaruhi laju reaksi pada proses esterifikasi, dengan meningkatnya perbandingan mol reaktan maka konversi reaktan akan semakin besar.

### c waktu reaksi

Waktu reaksi mempengaruhi reaksi esterifikasi. Dalam industri, waktu reaksi yang diinginkan sependek mungkin dengan yield produk yang diperoleh tinggi dengan tujuan untuk mengurangi biaya operasional.

### d pengadukan

Pengadukan dapat mempercepat berlangsungnya reaksi esterifikasi. Karena pengadukan bertujuan untuk memperbesar peluang tumbukan antar molekul-molekul.

### e katalis

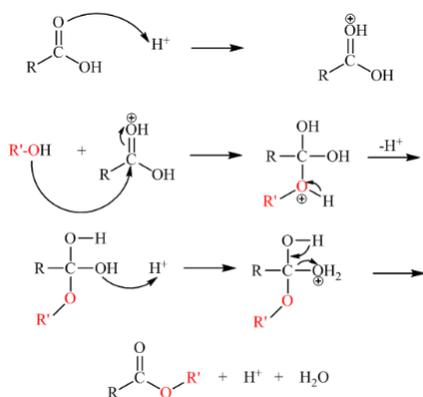
Penggunaan katalis di dalam proses reaksi esterifikasi sangat berpengaruh terhadap kecepatan reaksi, namun katalis tidak ikut bereaksi dan tidak mengalami perubahan secara kimiawi pada akhir reaksi. selain itu, katalisator juga berfungsi untuk menurunkan energi aktivasi. Jika, jumlah katalisator dinaikkan maka energi aktivasi akan turun sehingga laju reaksi akan meningkat.

Penggunaan katalis organik memiliki beberapa kekurangan salah satunya adalah susahnya terurai atau non-biodegradable dengan tingkat toksisitasnya yang tinggi, sehingga pada industri pangan dibutuhkan proses lebih lanjut terhadap pengolahan limbah organik dan proses pemurnian untuk produk yang dihasilkan. Hal ini membutuhkan biaya dan energi yang lebih besar. Sehingga, DES menjadi sorotan untuk diteliti lebih lanjut dalam penggunaannya baik sebagai katalis maupun sebagai pelarut.

## 3. Katalis DES dalam proses esterifikasi

DES adalah campuran dari garam yang berbentuk cair pada suhu kamar dan memiliki sifat fisika dan kimia yang dapat disesuaikan dengan selektivitas yang

diharapkan hanya dengan menggabungkan jenis kation dan anion yang berbeda. Proses pembuatan DES adalah dengan menimbang HBD (*Hydrogen Bond Donors*) dan garam kuarterner lalu memasukkannya ke dalam sebuah wadah yang tertutup (hal ini disebabkan karena tingkat higroskopis bahan yang tinggi sehingga harus diisolasi dari uap air yang ada di udara), kemudian dilakukan pemanasan dan pengadukan hingga terbentuk cairan tidak berwarna. DES diperoleh dari pembentukan kompleks ikatan hidrogen antara HBA dengan HBD. Pembentukan DES didasari pada adanya sifat *eutectic* yang terdapat pada campuran komponen penyusun. Ketika dua komponen dicampurkan pada rasio tertentu akan terlihat titik *eutectic* dari campuran tersebut. Titik *eutectic* merupakan rasio mol dari kedua senyawa komponen dengan titik leleh yang lebih rendah (Dai *et al.*, 2013). Berikut adalah mekanisme katalis dalam proses esterifikasi pada Gambar 1.



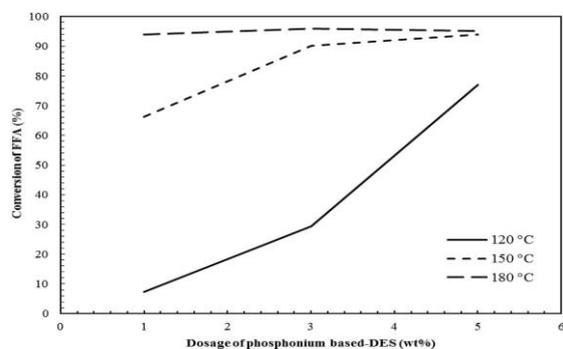
**Gambar 1.** Mekanisme katalis dalam proses esterifikasi (Fessenden dan Fessenden., 1997).

Pada Gambar 1 dapat dilihat bahwa mekanisme katalis dalam proses esterifikasi dimulai dengan protonasi gugus karbonil pada asam lemak oleh ion  $H^+$  yang terdapat pada DES. Atom O dari gliserol akan menyerang atom C pada asam lemak sehingga ikatan rangkap pada asam lemak

terputus dan akan membentuk ikatan ester (C-O). selanjutnya, oksigen-oksigen melepaskan atau mendapatkan proton untuk membentuk kestimbangan. salah satu gugus hidroksil harus diprotonasi, karena kedua gugus hidroksilnya identik. Selanjutnya, terjadi protonasi ion  $H_2O$  membentuk ion oxonium, dan terjadinya pelepasan  $H_2O$ . Ester yang berproton melepaskan protonnya ( $H^+$ ) dan pada tahap ini adalah kebalikan dari tahap awal.

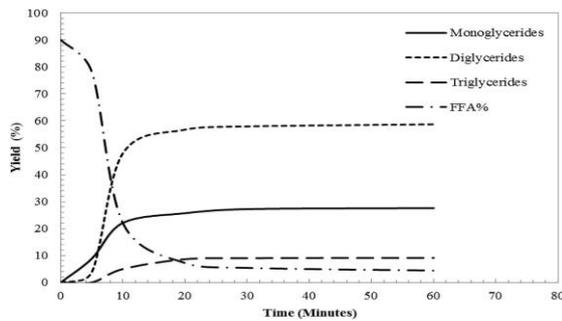
#### 4. *Re-used katalis*

Uji penggunaan ulang katalis yang telah digunakan atau *re-used* katalis perlu dilakukan terutama untuk penggunaan katalis secara komersial dan ekonomis. Williamson *et al.*, (2017) melakukan penelitian tentang proses esterifikasi menggunakan katalis DES berbasis fosfonium. Kondisi optimum didapat pada 5,0 wt% DES, 6:1 rasio molaritas dari gliserol dan asam oleat, pada suhu  $150^\circ C$  dan 30 menit waktu reaksi. pada kondisi reaksi ini, 95% lebih konversi asam lemak (asam oleat) yang didapat.



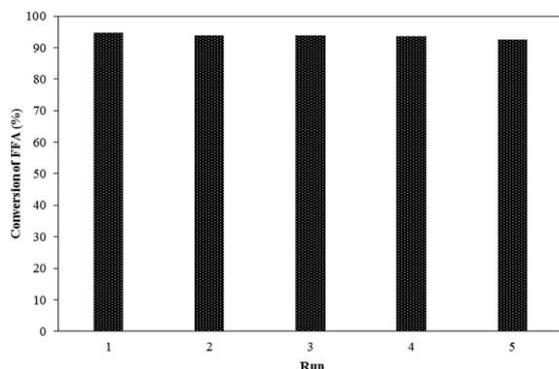
**Gambar 2.** Pengaruh kadar katalis DES terhadap konversi setelah 30 menit waktu reaksi (Williamson *et al.*, 2017).

Pada Gambar 2 mengilustrasikan pengaruh kadar katalis DES terhadap konversi setelah 30 menit waktu reaksi. Konsumsi energi semakin besar dengan meningkatnya suhu reaksi pada proses esterifikasi, sehingga dipilih suhu yang lebih rendah dengan laju reaksi yang lebih cepat. Dari nilai ekonomis, dipilih  $150^\circ C$  sebagai suhu optimal.



**Gambar 3.** Perbandingan konversi terhadap pembentukan MDAG pada suhu 150°C dengan 5% katalis (Williamson *et al.*, 2017).

Kandungan mono-, di-, dan trigliserida pada produk ditentukan pada kondisi optimum. Dapat dilihat pada Gambar 3 pembentukan monogliserida mendominasi pada 5 menit pertama waktu reaksi, sebelum reaksi sekunder monogliserida pembentukan digliserida menjadi lebih menonjol, sehingga pada waktu 5 menit berikutnya lebih banyak pembentukan digliserida dibandingkan dengan monogliserida. Reaksi mencapai penyelesaian setelah 30 menit waktu reaksi dengan konversi asam lemak sekitar 95% (27% monogliserida, 58% digliserida, dan 9% trigliserida).



**Gambar 4.** Konversi asam lemak pada *re-used* katalis (Williamson *et al.*, 2017).

Gambar 4 menunjukkan konversi asam lemak pada 5 kali penggunaan ulang (*re-used*) katalis. Dapat dilihat pada gambar 4 terjadi penurunan konversi asam lemak yang didapat pada setiap penggunaan ulang katalis. Hal ini menandakan bahwa katalis DES berbasis fosfonium memiliki

daya tahan yang tinggi untuk digunakan kembali sebagai katalis di dalam proses esterifikasi, bahkan setelah beberapa kali penggunaan. Jika dibandingkan dengan DES berbasis fofonium pada penelitian hayyan *et al.* (2015) pada proses transesterifikasi, katalis DES berbasis fosfonium pada penelitian williamson (*re-used* katalis 5 kali pengulangan) memiliki aktivitas tinggi yang bertahan lebih lama dibandingkan dengan DES pada penelitian hayyan *et al.* (2015) (*re-used* katalis 4 kali pengulangan). Namun, penggunaan jumlah katalis pada Williamson *et al.* (2017) lebih banyak yaitu sebesar 5 wt% dibandingkan dengan 1 wt% yang digunakan pada transesterifikasi dalam penelitian Hayyan *et al.* (2015).

## 5. Kesimpulan

Katalis DES berbasis fosfonium yang digunakan dalam proses esterifikasi pada kondisi optimum yaitu dengan suhu 150°C, berat katalis yang digunakan adalah 5 wt%, dengan perbandingan gliserol dan asam oleat 1:6, dan waktu reaksi 30 menit didapat hasil konversi sebesar 95% asam lemak dengan yield MDAG yang didapat sebesar 85%. Dilakukan uji *re-used* katalis dengan 5 kali pengulangan dan didapati bahwa konversi yang dihasilkan memiliki penurunan yang tidak terlalu signifikan yang menandakan bahwa katalis DES berbasis fosfonium memiliki ketahanan yang kuat dalam mempertahankan aktivitas katalisnya yang tinggi dalam proses esterifikasi.

## Daftar Pustaka

- Baker, J., Dhruv, G. and A, Parsu P. (1994). The Influence of Store Environment on Quality Inferences and Store Image. *Jurnal of the academy of marketing science*. 22: 328-339.
- Dai, Y., Spronsen, J. Van and Witkamp, G. (2013). Analytica Chimica Acta Natural Deep Eutectic Solvents as New Potential Media for Green Technology. *Analytica Chimica Acta, Elsevier B.V.* 766: 61–68.

- Fessenden, Ralph, J dan Fessenden, Joan, S. 1997. Dasar-dasar Kimia Organik. Jakarta: Erlangga.
- Hayyan, M., Abo-Hamad, A., AlSaadi, M. A., & Hashim, M. A. (2015). *Functionalization of graphene using deep eutectic solvents. Nanoscale research letters*, 10(1), 324.
- Macierzanka, A. and Halina, S. (2004). *Esterification Kinetics of Glycerol with Fatty Acids in the Presence of Zinc Carboxylates: Preparation of Modified Acylglycerol Emulsifier*. Gdan ´sk University of Technology: Narutowicza.
- Mostafa, N. A., Maher, A., & Abdelmoez, W. (2013). *Production of mono-, di-, and triglycerides from waste fatty acids through esterification with glycerol. Advances in Bioscience and Biotechnology*. 4(09): 900.
- Nitbani, F.O., Jumina, Dwi, S. and Eti, N.S. (2015). *Reaction Path Synthesis of Monoacylglycerol from Fat and Oils*. Universitas Gajah Mada: Yogyakarta.
- Rumondang, I., Setyaningsih D., and Hermanda, A. (2016). *Sintesis Mono Diasigliserol Berbasis Gliserol dan Palm Fatty Acid Destillate. Jurnal Kimia Dan Kemasan*. 38 (1): 1-6.
- 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*. 52 (42): 14776–14786.
- Wahyuni, S., Hambali, S. and Bonar T.H.M. (2015). Esterification Of Glycerol And saturated fatty Acids Of Palm Oil Withmesa As Catalyst. *Jurnal Teknologi Industri Pertanian*. 26 (3): 333-342.
- Williamson, S. T., Shahbaz, K., Mjalli, F. S., AlNashef, I. M., & Farid, M. M. (2017). Application of deep eutectic solvents as catalysts for the esterification of oleic acid with glycerol. *Renewable Energy*, 114, 480-488.