

KARAKTERISTIK NADES (*NATURAL DEEP EUTECTIC SOLVENTS*)

Yuli Piana Dewi¹⁾, Ida Zahrina²⁾, Yelmida²⁾

¹⁾Mahasiswa Program Studi S1 Teknik Kimia, ²⁾Dosen Teknik Kimia

Laboratorium Teknik Reaksi Kimia dan Katalis

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Riau

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

E-mail: yuli.pianadewi@student.unri.ac.id¹

ABSTRACT

NADES (Natural Deep Eutectic Solvents) have been widely applied as a catalyst and solvents for extraction/reaction processes. The characteristics of NADES (pH, density, viscosity, surface tension, refractive index) are very important to application of NADES. The increasing density of NADES is influenced by the length of the carbon chain in the HBD and is influenced by the temperature where the higher the temperature the density will decrease. Viscosity is inversely proportional to temperature where the higher the temperature, the viscosity of NADES will decrease. NADES from choline chloride and glycerol are more polar than NADES from choline chloride and ethylene glycol. Surface tension increases with increasing salt ratio. As for the refractive index, the measurement of the refractive index decreases with increasing temperature.

Keywords: Catalyst, Characteristics, Density, NADES, Viscosity.

1. Pendahuluan

Ionic liquid atau yang lebih dikenal sebagai *green solvent* merupakan campuran garam-garam organik yang tersusun atas kation organik dan anion organik. *Ionic liquid* memiliki sifat fisika-kimia yang lebih baik dibandingkan dengan pelarut konvensional, tidak mudah terbakar, stabil terhadap panas, dan mampu melarutkan berbagai senyawa organik maupun anorganik (Flieger dan Czajkowska-Zelazko, 2011; Feng *et al.*, 2010).

Sifat fisika-kimia *ionic liquid* dapat diubah dengan memvariasikan panjang rantai alkil pada kation dan jenis anion. Variasi panjang rantai alkil pada kation berpengaruh pada viskositas, sedangkan variasi jenis anion berpengaruh pada kelarutan zat terlarut (Marciniak dan Karczemna, 2011). Perubahan sifat fisika-kimia *ionic liquid* berpengaruh terhadap gaya antar molekul serta kekuatan interaksi kation-anion. *Ionic liquid*

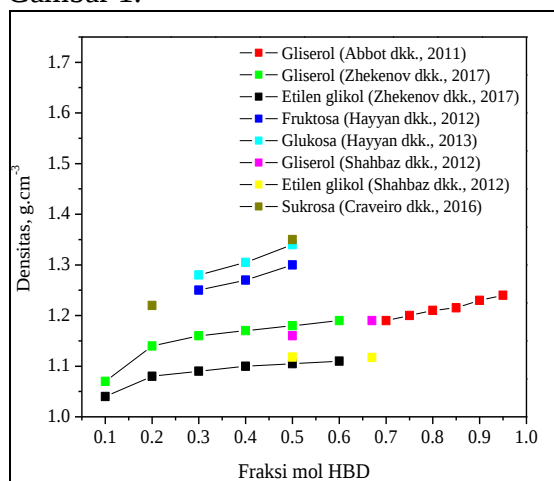
disintesis melalui reaksi alkilasi, metatesis dan protonasi. Sintesis ini membutuhkan biaya mahal dan sulit dilakukan, sehingga dikembangkan generasi baru yaitu *natural deep eutectic solvent* (NADES). NADES dapat digunakan sebagai pelarut atau bahkan katalis dengan hasil yang memuaskan (Li *et al.*, 2016).

NADES didefinisikan sebagai campuran dari dua atau lebih komponen alami yang pada rasio mol tertentu dapat terjadi penurunan pada titik lebur dan menjadi cairan pada suhu kamar (Aroso *et al.*, 2017). Beberapa keuntungan dari NADES diantaranya biaya rendah, persiapan yang mudah dan ramah lingkungan (Bi *et al.*, 2013). *Paper* ini membahas tentang sifat fisik NADES seperti pH, densitas, viskositas, polaritas, tegangan permukaan, dan indeks bias.

2. Karakteristik NADES

a. Densitas NADES

Densitas adalah salah satu sifat fisik yang terpenting untuk NADES. Sebagian besar kelompok NADES menunjukkan densitas yang lebih tinggi dari densitas air. Menurut Garcia *et al.*, (2015) densitas NADES dapat dipengaruhi oleh banyaknya gugus hidroksil dan panjang rantai yang digunakan. Densitas NADES akan meningkat dengan bertambahnya gugus hidroksil dan panjang rantai karbon pada HBD (donor ikatan hidrogen). Densitas NADES dari beberapa campuran yang meningkat seiring penambahan konsentrasi HBD dapat dilihat pada Gambar 1.



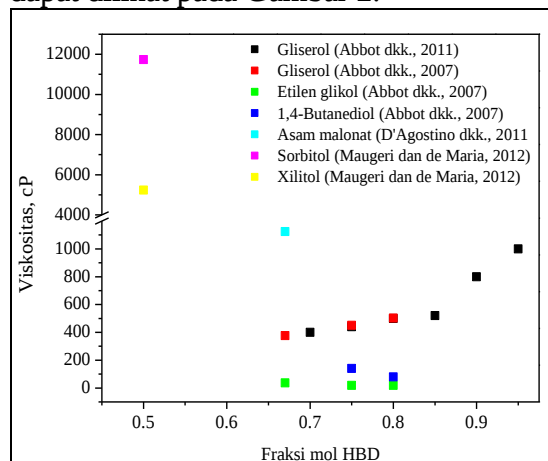
Gambar 1. Densitas NADES dari kolin klorida dan berbagai HBD pada suhu 25°C

Pada gambar 1, dapat dilihat bahwa densitas NADES dipengaruhi oleh jenis HBD. Densitas DES dari kolin klorida akan meningkat dengan bertambahnya jumlah grup hidroksil atau panjang rantai HBD. Dengan adanya grup aromatik pada HBD menyebabkan densitas NADES menurun.

b. Viskositas

NADES memiliki viskositas yang relatif tinggi karena adanya jaringan ikatan hidrogen yang luas dari masing-masing komponen penyusun sehingga sangat sedikit *free volume* dan menghambat gerakan bebas molekul-molekul NADES.

Secara umum, viskositas NADES dipengaruhi oleh sifat kimiawi komponen NADES (jenis garam ammonium dan HBD, rasio mol garam ammonium dan HBD), suhu dan kadar air (Zhang *et al.*, 2012). Data viskositas NADES dari kolin klorida yang didapat dari beberapa literatur dapat dilihat pada Gambar 2.



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

Gambar 2 memperlihatkan bahwa pada fraksi mol yang sama, viskositas NADES dari asam malonat lebih besar dari gliserol dan etilen glikol. Sedangkan, viskositas NADES dari sorbitol lebih besar dari xilitol.

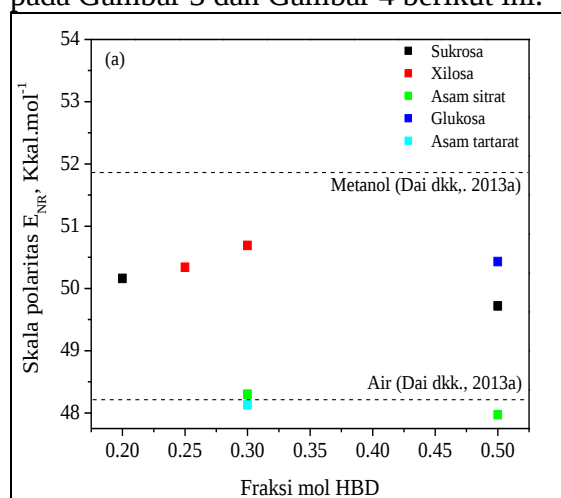
Viskositas berbanding terbalik dengan suhu dimana semakin tinggi suhu maka viskositas NADES akan menurun. Hal ini dikarenakan peningkatan suhu akan meningkatkan kecepatan rata-rata molekul dalam cairan yang dapat menurunkan gaya antar molekul rata-rata sehingga mengurangi hambatan fluida untuk mengalir (Hayyan *et al.*, 2012).

Viskositas NADES berbeda sesuai dengan komposisi, tetapi dalam semua kasus viskositas yang tinggi dapat dikurangi dengan penambahan sejumlah air (Dai *et al.*, 2013).

c. Polaritas

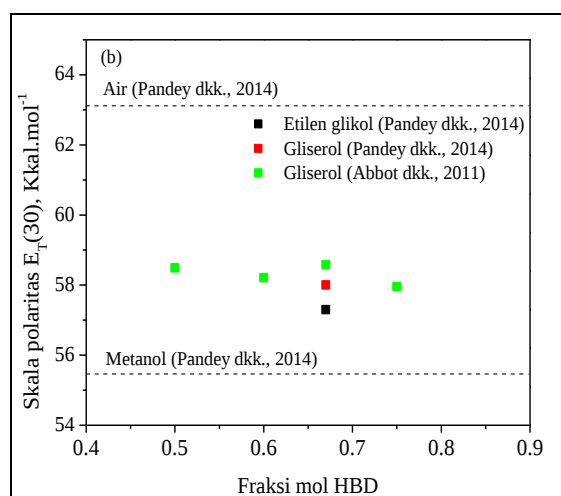
Polaritas adalah salah satu sifat kimia NADES yang berpengaruh terhadap kelarutan dengan pelarut lain serta kemampuan ekstraksinya. Polaritas

NADES dari kolin klorida dapat dilihat pada Gambar 3 dan Gambar 4 berikut ini.



Gambar 3. Skala polaritas E_{NR} NADES berbasis kolin klorida (diolah dari Craveiro dkk., 2016)

Pada gambar di atas dapat dilihat bahwa polaritas NADES dari kolin klorida dan asam (asam sitrat dan asam tartarat) menyamai polaritas air.



Gambar 4. Skala polaritas $E_T(30)$ NADES berbasis kolin klorida

Pada gambar di atas, polaritas NADES dari kolin klorida dan poliol (gliserol dan etilen glikol) lebih mendekati polaritas metanol dibanding polaritas air. Selain itu, fraksi mol gliserol tidak mempengaruhi polaritas NADES. NADES dari kolin klorida dan gliserol bersifat

lebih polar dibanding NADES dari kolin klorida dan etilen glikol. Skala polaritas NADES ini dianalisis menggunakan *Nile red* (ENR) dan *Reichardt's betaine dye 30* (ET(30)).

d. Tegangan Permukaan

Tegangan permukaan merupakan sifat fluida dasar yang didefinisikan sebagai energi yang dibutuhkan untuk meningkatkan permukaannya per satuan luas. Energi ini disebabkan oleh pengaruh gaya antarmolekul pada antarmuka (Hayyan *et al.*, 2012).

Viskositas NADES yang tinggi serta jumlah ikatan hidrogen yang tinggi akan menghasilkan NADES dengan rasio molar yang lebih tinggi. Tegangan permukaan meningkat dengan bertambah rasio garam.

e. Indeks Bias

Indeks bias digunakan untuk memeriksa kemurnian bahan dan mengukur konsentrasi zat terlarut dalam larutan (Hayyan *et al.*, 2012)

Pengukuran indeks bias menurun dengan meningkatnya suhu dikarenakan indeks bias sebanding dengan akar kuadrat dari permitivitas listrik dan permeabilitas magnetis. Kedua properti tersebut berubah secara nonlinier dengan suhu, oleh sebab itu indeks bias memiliki perilaku nonlinier dengan suhu. Hal ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Kareem *et al.*, (2010) bahwa indeks bias NADES memiliki hubungan sederhana dengan suhu.

f. pH

Hayyan *et al.*, (2012) mengukur pH untuk berbagai jenis NADES berbasis d-fruktosa dengan hasil semakin tinggi suhu maka pH NADES cenderung lebih asam. NADES dianggap terdiri dari konstituen yang tidak beracun dan ramah lingkungan, dapat digunakan dalam aplikasi biologis sehingga sangat penting untuk mengetahui pH sistem NADES.

Williamson *et al.*, (2017) melakukan penelitian menggunakan katalis DES berbasis *phosponium* dan diperoleh pH

DES < 2,5. Tingginya tingkat keasaman suatu katalis turut meningkatkan aktivitas katalitiknya untuk mempercepat laju reaksi dalam reaksi esterifikasi (Ching *et al.*, 2007).

3. Kesimpulan

Adapun kesimpulan dari tulisan ini adalah sebagai berikut:

1. Densitas NADES meningkat dipengaruhi oleh panjang rantai karbon pada HBD
2. NADES dari kolin klorida dan gliserol bersifat lebih polar dibanding NADES dari kolin klorida dan etilen glikol.
3. Tegangan permukaan meningkat dengan bertambah rasio garam.
4. Viskositas, tegangan permukaan, indeks bias dan pH NADES akan mengalami penurunan dengan peningkatan suhu.

4. Daftar Pustaka

- Aroso, I. M., Paiva, A., Reis, R.L. & Duarte, A.R.C. (2017). 'Natural deep eutectic solvents from choline chloride and betaine – Physicochemical properties'. *Journal of Molecular Liquids*. Elsevier B.V. 241. pp. 654–661.
- Abbot, A.P., Harris, R.C., Ryder, K.S. (2007). Application of hole theory to define ionic liquid by their transport properties. *Journal of Physical Chemistry B*, 111(18), 4910–4913.
- Abbott, A.P., Harris, R.C., Ryder, K.S., D'Agostino, C., Gladden, L.F., Mantle, M.D. (2011). Glycerol eutectics as sustainable solvent systems. *Green Chemistry*, 13, 82–90.
- Bi, W., Tian, M. and Ho, K. (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.
- Ching, J., Zhang, J. & Ambar, M. (2007). '12-Tungstophosphoric Acid Supported on MCM-41 for Esterification of Fatty Acid Under Solvent-Free Condition'. *Journal of Molecular Catalysis A*. 267. pp. 265–271.
- Craveiro, R., Aroso, I., Flammia, V., Carvalho, T., Viciosa, M.T., Dionísio, M., Barreiros, S., Reis, R. L., Duarte, A. R. C., Paiva, A. (2016). Properties and thermal behavior of natural deep eutectic solvents. *Journal of Molecular Liquids*, 215, 534–540.
- D'Agostino, C., Harris, R.C., Abbott, A.P., Gladden, L.F., Mantle, M.D. (2011). Molecular motion and ion diffusion in choline chloride based deep eutectic solvents studied by ¹H pulsed field gradient NMR spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13, 21383–21391.
- 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., Vol. 766, pp. 61–68.
- Feng, R., Zhao, D., Guo, Y. (2010). Revisiting Characteristics of Ionic Liquids: A Review for Further Application Development. *Journal of Environmental Protection*, 1, 95–104.
- Flieger, J. & Czajkowska-Zelazko, A. (2011). Ionic Liquids in Separation Techniques: Applications of Ionic Liquids in Science and Technology, S. Handy (Ed.), ISBN: 978-953-307-605-8, InTech.
- 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, A., Mjalli, F. S., Alnashef, I. M., Al-Wahaibi, Y. M., Al-Wahaibi, T., & Hashim, M. A. (2013). 'Glucose-based deep eutectic solvents: Physical properties'. *Journal of Molecular Liquids*. 178. 137–141.
- Li, G., Jiang, Y., Liu, X. & Deng, D. (2016). 'New levulinic acid-based deep eutectic solvents: Synthesis and physicochemical property determination'. *Journal of Molecular Liquids*. Elsevier B.V. 222. pp. 201–207.
- Marciniak, A. & Karczemna, E. (2011). Influence of anion structure on the liquid–liquid equilibria of 1-(3-hydroxypropyl) pyridinium cation based ionic liquid–hydrocarbon binary systems. *Fluid Phase Equilibria*, 304, 121–124.
- Maugeri, Z. & de Maria, P.D. (2012). Novel choline-chloride-based deep-eutecticsolvents with renewable hydrogen bond donors: levulinic acid and sugar-based polyols. *RSC Advances*, 2, 421–425.
- Maugeri, Z., Leitner, W., de Maria, P.D. (2012). Practical separation of alcohol–ester mixtures using Deep-Eutectic-Solvents. *Tetrahedron Letters*, 53, 6968–6971.
- Pandey A, Rai, R., Pal, M., Pandey, S. (2014). How polar are choline chloride-based deep eutectic solvents? *Phys Chem Chem Phys.*, 16(4), 1559-1568.
- 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*. Elsevier Ltd. 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.
- Zhekenov, T., Toksanbayev, N., Kazakbayeva, Z., Shah, D., Mjalli, F.S. (2017). Formation of type III Deep Eutectic Solvents and effect of water on their intermolecular interactions. *Fluid Phase Equilibria*, 441, 43-48.