

# KARAKTERISTIK NADES (*NATURAL DEEP EUTECTIC SOLVENT*)

Novalia Rohulina Silalahi<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Mahasiswa Program Studi S1 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: [novalia.rohulinasilalahi@student.unri.ac.id](mailto:novalia.rohulinasilalahi@student.unri.ac.id)<sup>1</sup>

## ABSTRACT

*NADES is an environmentally friendly DES. DES (Deep Eutectic Solvent) is a eutectic compound formed from a mixture of HBA (Hydrogen Bond Acceptor) and HBD (Hydrogen Bond Donor) at a certain molar ratio with a lower melting point than its constituent components, so that DES can be prepared at low temperatures. Currently, DES is widely used in separation, catalysis, extraction and purification processes. DES preparation is relatively simple and can be made in two ways, namely by vacuum evaporation and heating. In general, the physico-chemical properties of DES depend on the type of HBA and HBA used. However, as research on DES develops, the physico-chemical properties also depend on the molecular interactions in DES. Molecular interactions can be analyzed using the FT-IR spectrum, based on the values of  $\Delta H$  and  $G^E$ . The smaller the values of  $\Delta H$  and  $G^E$ , the smaller the molecular interactions and the more stable the DES formed. Molecular dynamics simulations can be used to calculate the number of H-bonds, percent occupancy, and radial distribution functions in eutectic mixtures*

**Keyword** : characteristic, DES, HBA, HBD, NADES

## 1. Pendahuluan

NADES (*Natural Deep Eutectic Solvent*) adalah DES (*Deep Eutectic Solvent*) yang terbuat dari senyawa yang tergolong *green chemistry* sehingga bersifat non-toksik, dapat terurai secara hayati dan ramah lingkungan. DES merupakan kelas baru pelarut dari ILs yang telah banyak digunakan pada proses pemisahan, katalisis, ekstraksi dan proses pemurnian. Hal ini dikarenakan DES memiliki kemurnian yang tinggi, stabilitas termal, tidak mudah terbakar bersifat ramah lingkungan, tingkat toksisitas yang rendah dan bahan baku

pembuatan DES murah (Zahrina, et al., 2018).

DES (*Deep Eutectic Solvent*) merupakan senyawa eutektik yang terbentuk dari campuran HBA (*Hydrogen Bond Acceptor*) dan HBD (*Hydrogen Bond Donor*) pada rasio molar tertentu dengan titik leleh yang lebih rendah dari komponen pembentuknya, sehingga DES dapat disiapkan pada suhu rendah. Hal ini disebabkan karena adanya ikatan hidrogen yang kuat antar molekul pada komposisi eutektik. Dengan demikian, campuran akan menjadi cair pada fraksi mol tertentu di suhu ruang (Dwamena, 2019).

Selain itu, penurunan titik leleh ini juga disebabkan oleh adanya interaksi antara anion dari HBA yang berikatan dengan HBD (Chen, et al., 2017).

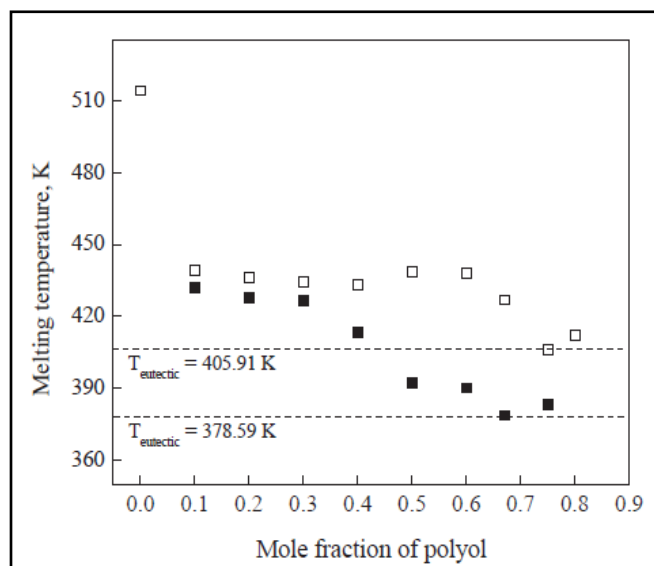
Pada umumnya, sifat fisika kimia NADES dipengaruhi oleh jenis HBD dan HBA yang digunakan serta ikatan hidrogen yang terjadi. Hal ini dapat dilihat bahwa viskositas NADES dipengaruhi oleh ikatan hidrogen pada NADES. Semakin kuat ikatan hidrogen yang terdapat pada NADES maka viskositas akan semakin tinggi (Skulcova, et al., 2018). Hal ini disebabkan kurangnya volume bebas sehingga menghambat pergerakan molekul-molekul NADES (*Natural Deep Eutectic Solvent*). Maka, paper review ini membahas tentang interaksi molekular lebih lanjut pada DES dan preparasi NADES.

## 2. Interaksi Molekular pada DES

Interaksi antar molekul pada DES dapat mempengaruhi sifat fisik dan aplikasinya. Misalnya, ikatan hidrogen yang kuat yang terjadi antar molekul akan mempengaruhi viskositas dan densitas DES. Semakin besar ikatan hidrogen yang terbentuk pada DES maka viskositas dan densitasnya akan semakin tinggi. Selain itu, pada pengaplikasian DES sebagai pelarut pada proses ekstraksi, zat terlarut dan senyawa HBD secara kompetitif berinteraksi dengan garam. Dengan demikian, interaksi antara garam dan molekul HBD juga dipengaruhi pada interaksi antara zat terlarut dan DES (Zahrina, et al., 2018).

Salah satu sifat DES yang paling penting adalah titik leleh. Pada umumnya titik leleh DES bervariasi, tergantung pada fraksi mol HBD dan titik leleh cenderung

akan menurun dari titik senyawa pembentuknya sampai mencapai titik eutektiknya. Secara fisik, titik eutektik dapat dilihat dengan tidak terdapatnya endapan dan larutan yang dihasilkan berwarna bening. Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan oleh Zahrina, et al (2017) Penurunan titik leleh ini dapat diilustrasikan dengan **Gambar 1**.



**Gambar 1.** Kurva suhu leleh-komposisi campuran betain monohidrat-gliserosol (■), dan campuran betain monohidrat-propilen glikol (□) (Zahrina, et al., 2018)

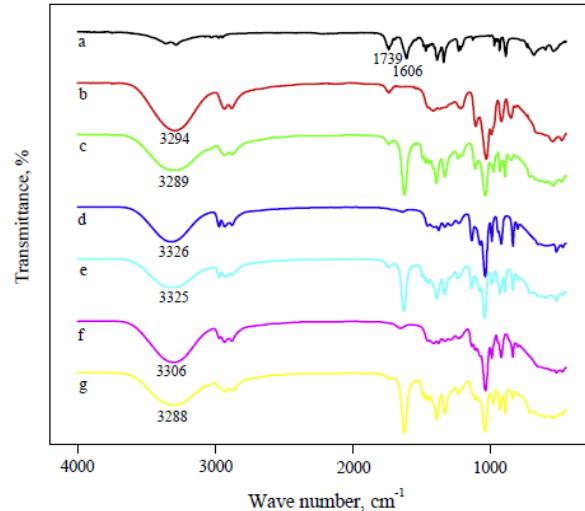
Berdasarkan Gambar 1 dapat dilihat bahwa terjadi penurunan titik leleh campuran ( $T_{\text{eutektik}}$ ) betain monohidrat-gliserosol yaitu 378,59 K dari titik leleh senyawa pembentuknya yaitu betain monohidrat (514,15 K) dan gliserol sebagai HBD (291,22 K). Titik leleh campuran ( $T_{\text{eutektik}}$ ) betain monohidrat-propilen glikol yaitu 405,91 K dengan titik leleh senyawa

pembentuknya adalah propilen glikol sebagai HBD (237,15 K). Penurunan titik leleh terjadi dikarenakan adanya interaksi antara anion halida dengan komponen kation pada HBD. Pada fraksi mol yang sama juga dapat dilihat bahwa titik leleh campuran betain monohidrat-gliserol lebih rendah dari titik leleh campuran betain monohidrat-propilen glikol. Hal ini dikarenakan stabilitas interaksi antara dua komponen betain monohidrat-propilen glikol lebih kecil dibandingkan betain monohidrat-gliserol (Zahrina, et al., 2018).

Sifat dan kekuatan interaksi antar molekul dapat dilihat dengan pengujian yang dilakukan menggunakan analisa FT-IR. Kekuatan interaksi antar molekul dilihat dari lebar bilangan gelombang. Semakin lebar bilangan gelombang yang terjadi, maka ikatan hidrogen yang terjadi semakin tinggi sehingga interaksi antar molekul juga akan semakin besar. Pelebaran bilangan gelombang ditandai dengan pergeseran bilangan gelombang ke arah kanan dari bilangan gelombang terbesar menuju bilangan gelombang yang terkecil. Misalnya,

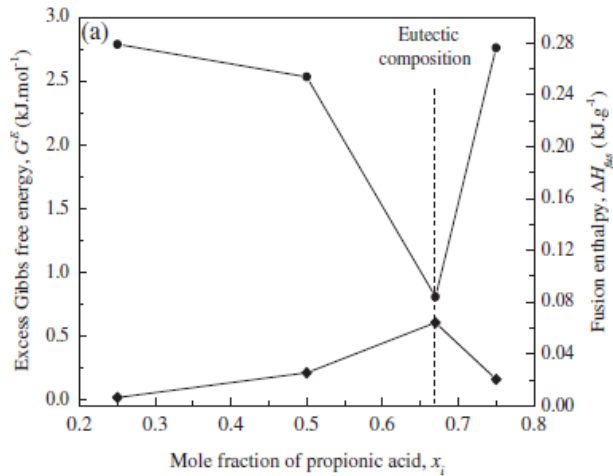
Spektrum betaine monohidrat menunjukkan dua pita frekuensi regangan gugus karbonil muncul pada 1739 dan 1606 cm bilangan gelombang dengan puncak yang tajam (Gbr 3A). peregangan frekuensi gugus hidroksil muncul pada 3294 cm ( Gbr. 3b), 3326 cm ( Gbr. 3d), dan 3306 cm ( Gbr. 3f) dalam gliserol, propilena glikol, dan spektrum gliserol-propilen glikol, masing-masing. Puncak gugus hidroksil tampak bergeser ke frekuensi yang lebih rendah di campuran eutektik betaine monohydrate-polyol ( Gbr. 3c, 3e dan 3g). Hal ini menunjukkan bahwa ikatan hidrogen antara hidroksil gugus poli

dan atom O dari gugus karbonil betaine monohidrat hadir dalam sistem ini (Zahrina , et al., 2018).

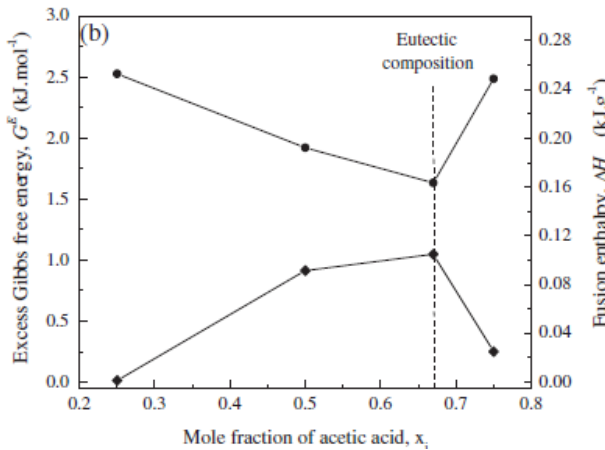


**Gambar 2.** Spektrum FT-IR dari (a) betain monohidrat, (b) gliserol, (c) betain monohidrat-campuran eutektik gliserol, (d) propilen glikol, (e) betain monohidrat propilena campuran eutektik glikol, (f) campuran gliserol-propilen glikol, (g) betaine campuran eutektik monohidrat-gliserol-propilen glikol (Zahrina, et al., 2018)

Kekuatan interaksi antar molekul juga dipengaruhi oleh nilai  $G^E$  (Energi bebas Gibbs). Semakin rendah nilai  $G^E$  maka kekuatan interaksi antar molekul akan semakin besar. Hal ini dapat diilustrasikan dengan **Gambar 3**.



(a)



(b)

**Gambar 3.** Kurva perbandingan  $G^E$ ,  $\Delta H$  dari campuran betain monohidrat dengan fraksi mol asam propinoat (a) dan asam asetat (b) (Zahrina, et al., 2017)

Pada campuran eutektik, jaringan ikatan hidrogen dipengaruhi oleh interaksi antar molekul asam. Interaksi antar molekul asam akan semakin kecil jika fraksi mol HBD diperbesar yang menyebabkan terjadi kompetisi antara asam-asam dan asam-monohidrat. Berdasarkan hal tersebut maka

interaksi antara asam-monohidrat akan lebih rendah dari komposisi eutektiknya (Zahrina, et al., 2017).

Pada Gambar 3 dapat dilihat nilai  $\Delta H_{\text{percobaan}}$  campuran asam dan betain monohidrat pada berbagai fraksi mol asam. Dari nilai  $\Delta H_{\text{percobaan}}$  tersebut maka energi interaksi total dapat dihitung dengan cara menjumlahkan nilai  $\Delta H_{\text{percobaan}}$  dengan  $\Delta H_{\text{campuran}}$  yang diperoleh menggunakan persamaan campuran. Pada komposisi eutektik, nilai  $\Delta H_{\text{percobaan}}$  campuran asam propionate-monohidrat lebih kecil dari campuran asam asetat-monohidrat sehingga menyebabkan interaksi antar molekul juga semakin kecil. Selain itu, semakin kecil nilai  $\Delta H_{\text{percobaan}}$  maka nilai  $G^E$  juga akan semakin kecil. Hal ini menyebabkan kekuatan interaksi antar molekul akan semakin kecil. Pada Gambar 3 dapat dilihat bahwa nilai  $G^E$  pada campuran asam propionate lebih kecil dari campuran asam asetat-monohidrat sehingga menunjukkan bahwa interaksi molekul asam propionate lebih kuat dan lebih stabil (Zahrina, et al., 2017).

Nilai  $G^E$  diperoleh menggunakan persamaan berikut.

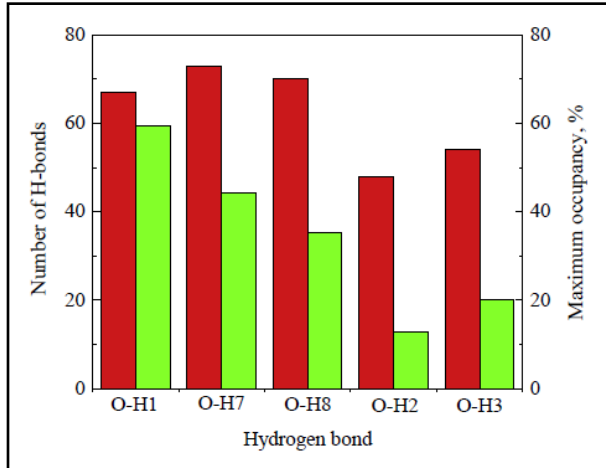
$$-\ln \gamma_i x_i = \frac{\Delta H_{i,\text{fus}}}{R} \left[ \frac{1}{T} - \frac{1}{T_i} \right]$$

$$G^E = RT(x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2)$$

### 3. Simulasi Dinamika Molekul

Simulasi dinamika molekul digunakan untuk menentukan menentukan jumlah ikatan-H, *percent occupancy*, dan fungsi distribusi radial dalam campuran eutektik. Campuran eutektik memiliki

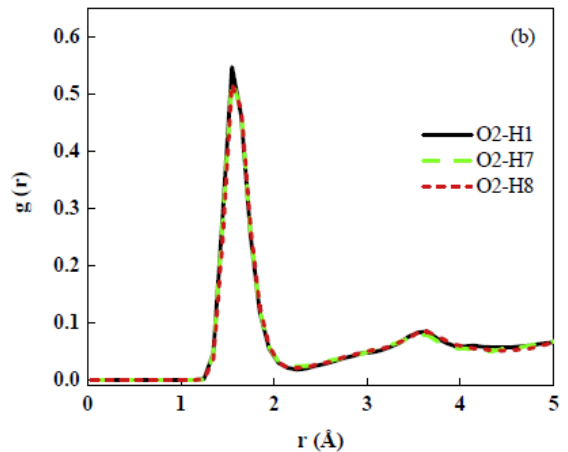
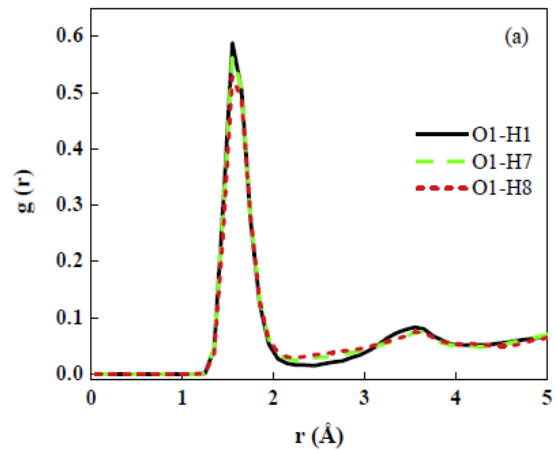
interaksi yang kuat antara anion garam dan HBD. Hal ini dapat kita lihat pada penelitian yang dilakukan oleh Zahrina pada tahun 2018 tentang interaksi antara betain monohidrat dan polyol pada **Gambar 4** dan **5**.



**Gambar 4.** Jumlah ikatan hidrogen (merah) dan *occupancy* maksimum (hijau) dalam campuran eutektik betaine monohidrat-gliserol (Zahrina, et al., 2018)

Berdasarkan Gambar 4 dapat dilihat bahwa campuran eutektik memiliki jumlah interaksi ikatan hidrogen yang lebih besar antara atom O pada betain dan gliserol dengan *percent occupancy* yang lebih besar daripada interaksi yang terjadi antara atom O dari betain dan H2 molekul O. Hal ini terjadi karena adanya interaksi antar molekul yang kuat antara O atom pada betaine dan gugus hidroksil gliserol menginduksi interaksi intra-molekul dalam molekul betain monohidrat berkurang. Menurut nilai *percent occupancy*, kekuatan interaksi antara atom O betaine dan atom H gliserol dapat

diurutkan dengan urutan sebagai berikut: O-H1 > O-H7 > O-H8. Namun, jumlah ikatan hidrogen cenderung serupa. Hasil fungsi distribusi radial (RDF) dalam betain campuran eutektik gliserol monohidrat digambarkan pada Gambar 5. Puncak maksimum untuk RDF antara kedua atom O betain dan atom H gliserol terletak di dekat 1,6, menunjukkan bahwa molekul dari dua komponen terikat hidrogen. Selain itu, ada kemungkinan serupa atom O1 dan O2 betain untuk berdekatan dan berinteraksi dengan H atom gliserol.



**Gambar 5.** Fungsi distribusi radial atom hidrogen pada gugus yang berbeda di sekitar (a) O1 dan (b) O2 betaine dalam campuran betain monohidrat-gliserol pada komposisi eutektik. Hitam: H1; hijau: H7; merah: H8 gliserol (Zahrina, et al., 2018)

#### 4. Preparasi NADES

Preparasi NADES (*Natural Deep Eutektik Solvent*) dapat dilakukan dengan dua cara yaitu penguapan vakum dan pemanasan. Pada metode penguapan vakum, HBA (*Hydrogen Bond Acceptor*) dan HBD (*Hydrogen Bond Donor*) dilarutkan di dalam air dan diuapkan menggunakan evaporator pada suhu 50°C. Kemudian campuran dimasukkan ke dalam desikator dengan gel silica sampai mencapai konstanta berat. Pada metode pemanasan, NADES (*Natural Deep Eutektik Solvent*) disiapkan dengan jumlah air yang telah ditentukan. Kemudian HBA dan HBD yang telah diencerkan dengan jumlah air yang telah diketahui dimasukkan ke dalam reaktor lalu diaduk pada suhu 80°C selama 30-90 menit hingga terbentuk cairan bening (Dai, 2013).

#### 4. Kesimpulan

NADES merupakan DES yang bersifat ramah lingkungan. Saat ini, DES banyak digunakan pada proses pemisahan, katalisis, ekstraksi dan proses pemurnian. Preparasi DES tergolong sederhana dan dapat dibuat dengan dua cara yaitu dengan cara penguapan vakum dan pemanasan. Pada umumnya, sifat fisika-kimia DES bergantung pada jenis HBA dan HBD yang digunakan. Namun, seiring berkembangnya

penelitian mengenai DES, maka sifat fisika-kimia juga bergantung pada interaksi molekular pada DES. Untuk menentukan jumlah ikatan-H, *percent occupancy*, dan fungsi distribusi radial dalam campuran eutektik dapat juga dilakukan dengan menggunakan Simulasi dinamika.

#### 5. Referensi

- Chen, Z., Ludwig, M., Warr, G. G. & Atkin, R., 2017. Effect of Cation Alkyl Chain Length on Surface Forces and Physical Properties in Deep Eutectic Solvents. *Journal of Colloid and Interface Science*, pp. 373-379.
- Dai, Y., 2013. *Natural Deep Eutectic Solvents and Their Application in Natural Product Research and Development*, Rapenburg: Leiden University.
- Dwamena, A. K., 2019. *Recent Advances in Hydrophobic Deep Eutectic Solvent for Extraction*, Brookings, SD 57007, USA: Department of Chemistry and Biochemistry, South Dakota State University.
- Skulcova, A., Russ, A., Jablonsky, M. & Sima, J., 2018. The pH Behavior of Seventeen Deep Eutectic Solvents. *Per Reviewed Brief Communication*, 13(3), pp. 5043-5051.
- Zahrina, I. et al., 2018. Molecular interactions between betaine monohydrate-glycerol deep eutectic

solvents and palmitic acid: Computational and experimental studies. *Journal of Molecular Liquids*, pp. 28-34.

Zahrina, I., Mulia, K., Yanuar, A. & Nasikin, M., 2018. Molecular interactions in the betaine monohydrate-polyol deep eutectic solvents: Experimental and computation studies. *Journal of Molecular Structure*, pp. 133-138.

Zahrina, I., Nasikin, M. & Mulia, K., 2017. Evaluation of The Interaction Between Molecules During Betaine Monohydrate-Organic Acid Deep Eutectic Mixture Formation. *Journal of Molecular Liquids*, pp. 446-450.