



PROSES REAKSI GLISEROL DAN ASAM BENZOAT DENGAN MENGGUNAKAN KATALIS ASAM SULFAT

Ari Eko Prasetyo, Anggra Widhi, Widayat*)

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Diponegoro
Jln. Prof. Soedarto, Tembalang, Semarang, 50239, Telp/Fax: (024)7460058

Abstrak

Gliserol merupakan produk samping dari pembuatan biodiesel, oleh karena itu membutuhkan pengolahan agar nilai ekonominya semakin meningkat. Produk-produk dari konversi gliserol dari reaksi esterifikasi biasa digunakan dalam industri makanan, industri kosmetik, industri polimer. Penelitian ini bertujuan untuk mengkaji proses reaksi gliserol dan asam benzoate dengan menggunakan katalis asam sulfat agar menjadi bentuk turunan gliserol yang aplikasinya bisa diperbanyak. Percobaan dilakukan dengan mereaksikan gliserol dan asam benzoate dalam reaktor berpengaduk dengan variabel tetap kecepatan stirrer yaitu 200 rpm dan volume asam sulfat sebesar 0,3 ml. Variabel berubahnya adalah temperature yaitu 60, 65 ($^{\circ}$ C) dan variabel berubah perbandingan mol asam benzoate dengan gliserol yaitu 1:1, 2:1, 3:1 dan 4:1. Pengambilan sampel dilakukan secara berkala dari menit ke- 5, 10, 15, 20, 25, 30. Tahapan percobaan awal adalah melarutkan asam benzoate terlebih dahulu pada methanol agar reaksi dapat berjalan secara fase cair-cair. Konversi tertinggi pada percobaan adalah 64,165% pada rasio mol gliserol dan asam benzoate 1:3 dengan temperature operasi 60 $^{\circ}$ C. Untuk temperature operasi 65 $^{\circ}$ C konversi yang paling baik adalah 57,176% dengan rasio mol gliserol dan asam benzoate 1:3. Waktu optimum pada konversi tertinggi percobaan adalah 30 menit. Hasil dari uji FTIR menunjukkan adanya kemiripan library spectra IR sampel dengan gliserol tribenzoat dengan kemurnian 41,4%.

Kata Kunci : gliserol tribenzoat, esterifikasi, gliserol, asam benzoat

Abstract

Glycerol is by-product of biodiesel making, and therefore requires processing in order to increase its economic value. The products of the glycerol conversion by esterification is commonly used in the food industry, cosmetics industry, polymer industry. This study aims to examine the reaction of glycerol and benzoic acid using sulfuric acid catalyst. Experiments carried out by reacting glycerol and benzoic acid in stirred reactor with a fixed variable Stirrer speed is 200 rpm and the volume of 0.3 ml of sulfuric acid. Temperature variable varies at 60, 65 ($^{\circ}$ C) and mol ratio between benzoic acid and glycerol varies at 1:1, 2:1, 3:1 and 4:1. Sampling was carried out at regular intervals of 5, 10, 15, 20, 25, 30 minutes. Early stages of the experiment is to dissolve benzoate acid in methanol before reaction can be run in liquid-liquid phase. The highest conversion in the experiments was 64.165% in the glycerol and benzoic acid mole ratio of 1:3 with operating temperatures of 60 $^{\circ}$ C. While on the operating temperature of 65 $^{\circ}$ C is best hasi was 57.176% with a glycerol and benzoic acid mole ratio of 1:3. The optimum time trial at the highest conversion was 30 minutes. The results of FTIR show a similarity test library IR spectra of samples with concentration of glycerol tribenzoat 41,4%.

Keywords: glycerol tribenzoate, esterification, glycerol, benzoic acid

1. Pendahuluan

Proses esterifikasi gliserol adalah salah satu metode yang banyak digunakan dalam konversi gliserol. Produk dari konversi gliserol ini bersifat ramah lingkungan dan terbaharukan karena bukan merupakan turunan dari minyak bumi. Produk-produk dari konversi gliserol ini biasa digunakan dalam industri makanan, industri kosmetik, industri polimer serta dapat juga digunakan sebagai additive untuk biodiesel yang juga merupakan senyawa sebelum gliserol terbentuk (Nowaks dkk., 1990; Bedoukian dkk., 1972; Dakka dkk., 2010).

*) Penulis Penanggung Jawab (Email: yayat_99@yahoo.com)

Gliserol adalah produk samping produksi biodiesel dari reaksi transesterifikasi. Gliserol (1,2,3 propanetriol) merupakan senyawa yang tidak berwarna, tidak berbau dan merupakan cairan kental yang memiliki rasa manis (Pagliaro dan Rossi., 2008). Gliserol dari proses biodiesel banyak mengandung impuritas dan memiliki kualitas yang rendah, yang tidak dapat digunakan untuk industri petroleum maupun untuk bahan bakar diesel. Gliserol dapat dimurnikan dengan proses destilasi agar dapat digunakan pada industri makanan, farmasi atau juga dapat digunakan untuk water treatment, namun sampai saat ini belum banyak diolah. Dengan demikian dibutuhkan suatu penelitian untuk mengolah gliserol tersebut.

Dakka dkk., (2010) meneliti tentang pembuatan glycerol triheptanoate yang dilakukan dengan cara esterifikasi antara gliserol dengan asam heptanoate, kemudian glycerol triheptanoate ini digunakan sebagai plasticizer untuk PVC (poly vinyl chloride). Pada konversi gliserol lain, Trejda dkk., (2011) juga meneliti tentang konversi gliserol menjadi glycerol triacetate dengan reaksi esterifikasi gliserol dan asam asetat dengan katalis Niobium silica SBA-15. Lopez dkk., (2006) juga meneliti tentang konversi gliserol menjadi glycerol triacetate dengan reaksi mereaksikan gliserol dan asam asetat dengan katalis strong solid acid tungstated zirconia (WZ).

Arbianti dkk., (2008) meneliti tentang esterifikasi enzimatis gliserol dengan asam laurat yang menghasilkan senyawa lesitin yang mampu menurunkan tegangan permukaan air dan stabilitas emulsi minyak-air. Hilyati dkk., (2001) juga melakukan percobaan pembuatan gliserol monostearat yang dilakukan dengan reaksi esterifikasi antara gliserol dan asam stearat dengan katalis asam (HCl) dan basa (KOH). Kiatkittipong dkk., (2010) melakukan penelitian tentang sintesis gliserol eter dengan eterifikasi gliserol dengan tetra-butyl alcohol dengan reaktor berpengaduk dan kemudian dipisahkan menggunakan kolom destilasi dalam skala laboratorium hasilnya adalah TTBG (tri tert-butyl ether glycerol). Tamayo dkk., (2011) mereaksikan gliserol dan asam benzoat secara esterifikasi secara enzimatis dalam media yang miskin solvent dengan menggunakan katalis lipase B, dihasilkan senyawa α -monobenzoate glycerol.

Jika menilik pada reaksi esterifikasi gliserol dengan asam karboksilat, gliserol ini dapat diesterifikasi dengan asam benzoat sehingga akan membentuk tribenzoin (gliserol tribenzoate) jika dalam media yang kaya solvent.

Kegunaan tribenzoin sangat banyak baik untuk keperluan bahan makanan maupun non makanan. Aplikasi pemanfaatan tribenzoin antara lain dapat digunakan sebagai bahan plasticizer pada edibel coating makanan, bahan plasticizer yang aman pada pewarna kuku, bahan untuk meningkatkan sifat adhesive dan water resistance pada tinta printer (Nowaks dkk., 1990; Bedoukian dkk., 1972; Dakka dkk., 2010).

Untuk esterifikasi gliserol dengan asam benzoat di dalam jurnal-jurnal masih sedikit dibahas sehingga penulis akan berusaha menyajikan penelitian mengenai konversi gliserol menjadi tribenzoin (gliserol tribenzoate).

Berdasarkan latar belakang masalah, dimana Gliserol merupakan produk hasil samping pembuatan biodiesel yang terbentuk dari trigliserida / minyak nabati dengan proses transesterifikasi. Berdasar reaksi esterifikasi gliserol dengan asam karboksilat, gliserol ini dapat diesterifikasi dengan asam benzoat sehingga gliserol dapat dikonversi menjadi senyawa tribenzoin (gliserol tribenzoate). Proses konversi gliserol ini dilakukan dengan menggunakan katalis asam sulfat pekat. Berdasarkan hal tersebut di atas permasalahan yang dihadapi dalam proses produksi tribenzoin dari gliserol dan asam benzoat dengan menggunakan katalis asam sulfat adalah pengaruh variabel suhu, konsentrasi katalis terhadap berat asam benzoat, dan perbandingan berat asam benzoat dengan gliserol.

2. Bahan dan Metode Penelitian

Material:

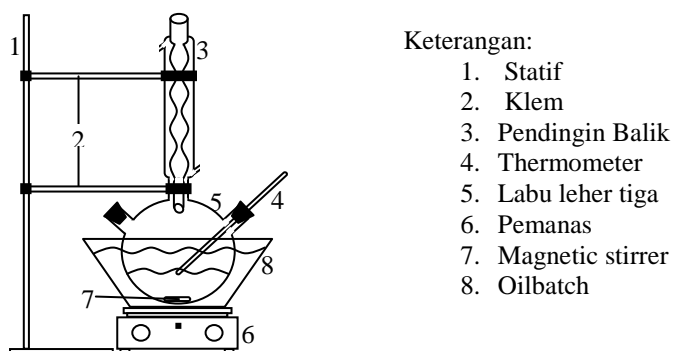
Bahan yang digunakan adalah gliserol, asam benzoate, asam sulfat, NaOH, aquadest, metanol, kertas saring.

Pelarutan Asam Benzoat:

Asam benzoat ditimbang sebanyak 103,3 gram, kemudian dimasukkan dalam beaker glass 1000ml dan dilarutkan dengan 300ml metanol.

Esterifikasi Gliserol dengan Asam Benzoat.

Proses reaksi menggunakan variable perbandingan asam benzoat terhadap gliserol (mol): 1:1, 2:1, 3:1, 4:1 dan suhu 60, 65°C. Variabel tetap yaitu pengadukan 200 rpm volume larutan 420ml dan volume katalis 3ml. Asam benzoat ditimbang sebanyak 103,3 gr kemudian dilarutkan dalam 300 ml methanol pada beaker gelas. Larutan asam benzoat dan 22,55 ml gliserol 90% dimasukkan dalam labu leher tiga. Lubang leher tiga ditutup dan pengaduk dihidupkan. Pemanas di hidupkan hingga suhu 60oC. Setelah mencapai pada suhu 60oC masukkan 0,3 ml katalis asam sulfat ke dalam labu leher tiga. Sampel diambil sebanyak 5ml setiap 5 menit dan dihentikan setelah mencapai waktu reaksi 30 menit.



- Keterangan:
1. Statif
 2. Klem
 3. Pendingin Balik
 4. Thermometer
 5. Labu leher tiga
 6. Pemanas
 7. Magnetic stirrer
 8. Oilbatch

Gambar 1. Rangkaian Alat

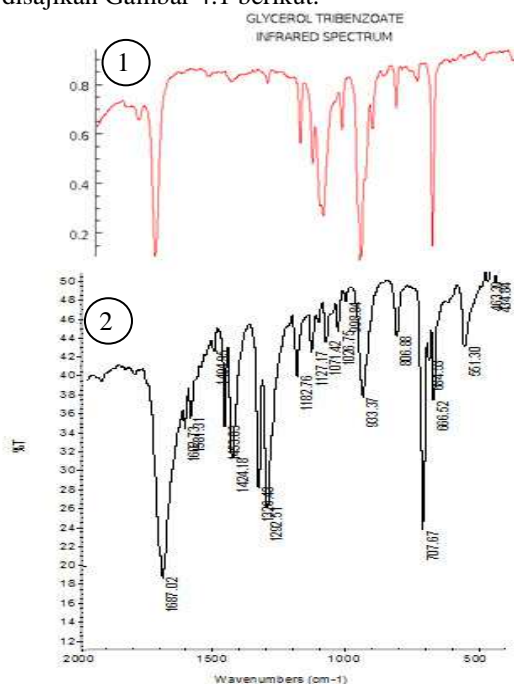
Analisa Produk.

Pengujian dilakukan dengan titrasi acidi alkali untuk mengetahui sisa asam benzoat yang masih terkandung dalam produk, kemudian dapat diketahui konversi gliserol. Analisa lain yaitu uji FTIR untuk mengetahui ikatan dan kemurnian gliserol tribenzoat dalam produk.

3. Hasil dan Pembahasan

Uji FTIR Produk

Analisa ini dimaksudkan untuk mengetahui ada tidaknya kemiripan spektra sampel produk dengan *glycerol tribenzoat*. Hasil analisa FTIR berupa rumusan gugus fungsi yang terdapat pada produk. Kemiripan library atau perbandingan spektra disajikan Gambar 4.1 berikut.

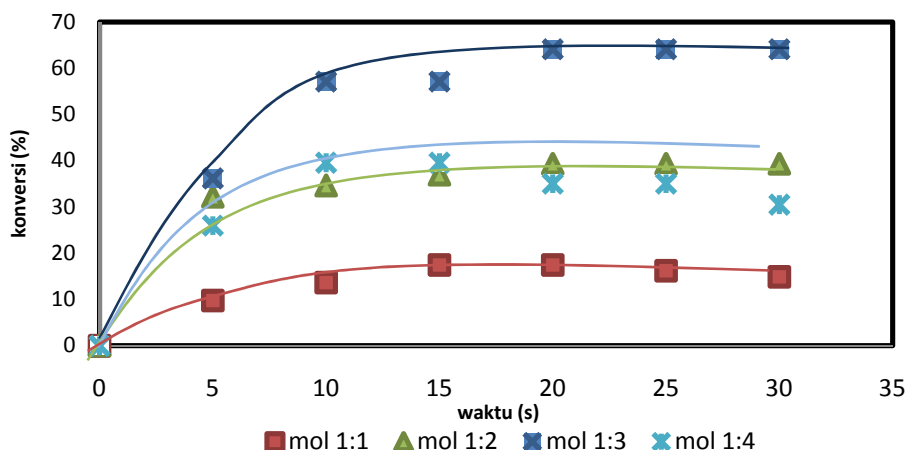


Gambar 2 Perbandingan Spektra IR Glycerol tribenzoat (1) dengan Spektra IR Sampel Produk (2)

Glycerol tribenzoat memiliki gugus fungsi $C_6H_5COOCH_2CH(C_6H_5COO)CH_2(C_6H_5COO)$ yang tergolong dalam grup ester dengan panjang gelombang $1700 - 1750\text{ cm}^{-1}$ (Vogel, 1989). Tabel 4.1 di atas menunjukkan bahwa hasil Spektra IR Sampel terdapat panjang gelombang $1687,02\text{ cm}^{-1}$ yang mendekati golongan dalam grup ester. Hal ini membuktikan bahwa di dalam sampel terdapat *glycerol tribenzoat*.

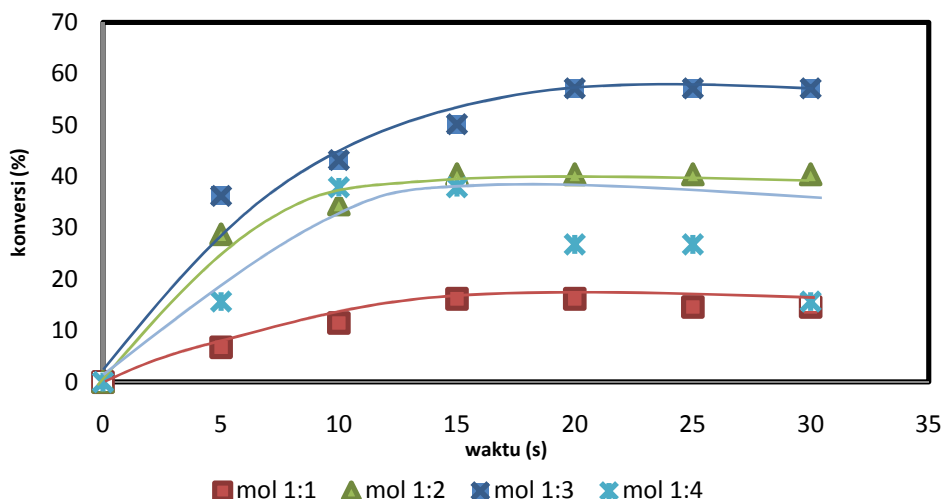
. Pengaruh Perbandingan Mol terhadap Konversi Reaksi

Hasil penelitian pada perbandingan mol pereaksi gliserol dengan asam benzoat 1:1, 1:2, 1:3 dan 1:4 dengan temperatur 60°C dihasilkan nilai konversi disajikan Gambar 3 berikut.



Gambar 3. Pengaruh Perbandingan Mol terhadap Konversi Reaksi pada Temperatur 60°C

Hasil penelitian pada perbandingan mol pereaksi gliserol dengan asam benzoat 1:1, 1:2, 1:3 dan 1:4 dengan temperatur 65°C dihasilkan nilai konversi disajikan Gambar 4 berikut.



Gambar 4. Pengaruh Perbandingan Mol terhadap Konversi Reaksi pada Temperatur 65°C

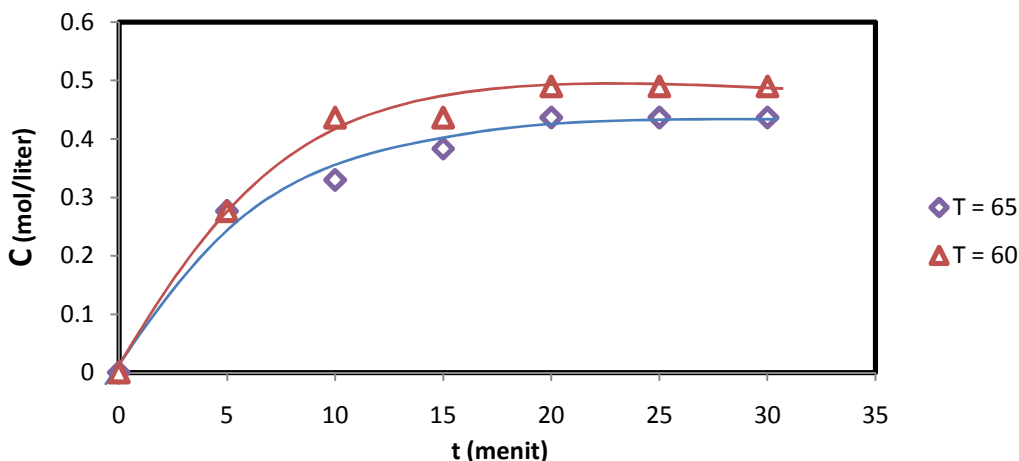
Gambar 3 dan Gambar 4 di atas pada awalnya konversi semakin naik, hal ini terjadi karena semakin lama waktu reaksi maka konversi semakin besar akibat kesempatan pereaksi untuk saling bertumbukan semakin besar (Levenspiel,1999). Pada rasio mol gliserol dan asam benzoat 1:1 dan 1:4 menunjukkan konversi menurun setelah menit ke 10, hal ini juga dapat terjadi pada rasio yang lain jika waktu operasinya ditambahkan. Hal tersebut disebabkan karena reaksi yang terjadi adalah reaksi reversible. Jadi kesetimbangan reaksi hanya dicapai pada waktu 10 menit, setelah itu reaksi yang berjalan akan terjadi secara bolak-balik.

Suatu reaksi kimia yang berlangsung, laju reaksi dan konsentrasi pereaksipun berkurang. Beberapa waktu kemudian reaksi dapat berkesudahan, artinya semua pereaksi habis bereaksi. Namun pada reaksi ini tidak berkesudahan dan pada seperangkat kondisi tertentu, konsentrasi pereaksi dan produk reaksi menjadi tetap. Reaksi yang demikian disebut reaksi reversibel dan mencapai kesetimbangan. Pada reaksi semacam ini produk reaksi yang terjadi akan bereaksi membentuk kembali pereaksi, ketika reaksi berlangsung laju reaksi ke depan (ke kanan), sedangkan laju reaksi sebaliknya kebelakang (kekiri) bertambah, sebab konsentrasi pereaksi berkurang dan konsentrasi produk reaksi semakin bertambah.

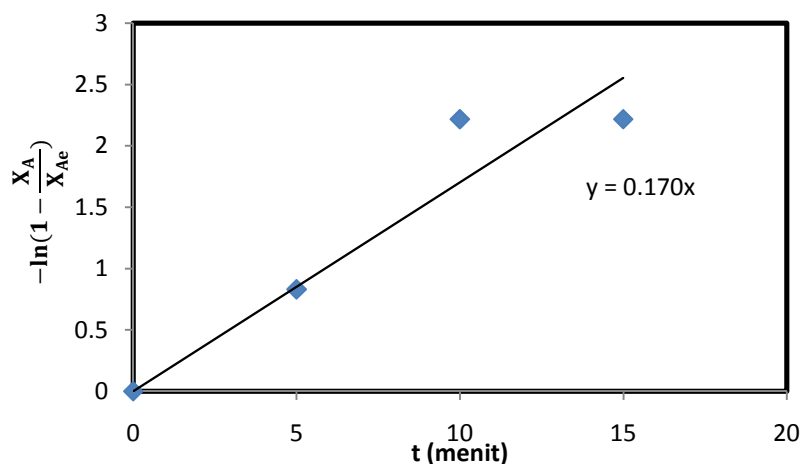
Gambar 3 dan Gambar 4 di atas juga dapat diketahui bahwa nilai konversi pada perbandingan mol gliserol dan asam benzoat 1:3 adalah paling tinggi pada suhu operasi masing-masing yaitu 57,176% dan 64,165%. Hal ini disebabkan karena perbandingan mol pada esterifikasi gliserol tri benzoate adalah 1:3, sehingga jika salah satu reaktan dibuat berlebih, maka reaksi akan mengubah konversinya. Gambar 3 dan 4 di atas dapat juga disimpulkan bahwa konversi tertinggi dihasilkan pada perbandingan mol pereaksi gliserol dan asam benzoat 1:3 pada menit ke 20-30 yaitu dianggap sebagai konversi optimum reaksi esterifikasi gliserol dengan asam benzoate menggunakan katalis asam sulfat.

Pengaruh Waktu terhadap Konsentrasi Produk

Konsentrasi tertinggi diperoleh pada temperatur 60°C yaitu 0,489 mol/L sedangkan pada 65°C konsentrasi tertinggi adalah 0,436 mol/L. Hal ini menunjukkan semakin lama waktu reaksi maka konsentrasi semakin naik lalu akan sama pada suatu titik yang dinamakan konversi optimum.



Gambar 5. Pengaruh waktu terhadap Konsentrasi pada Rasio Mol 1:3



Gambar 6. Grafik hubungan $-\ln(1 - \frac{X_A}{X_{Ae}})$ dengan waktu pada Rasio Mol 1:3 T= 60°C

Penelitian tentang reaksi esterifikasi gliserol dengan asam benzoate sebenarnya telah dilakukan dengan menggunakan katalis enzim atau reaksi enzimatik yaitu enzim lipase B dan dihasilkan produk berupa ester parsial dari gliserol yaitu α -monobenzoate glycerol. Kato dkk., (2000) telah menghasilkan konversi dari 19%-90% dan waktu operasi yang beragam pula yaitu selama 72-120 jam dengan memakai sumber benzoate yang berbeda-beda yaitu vinyl benzoate, methyl benzoate, benzoate anhidryd . Tamayo dkk., (2011) menghasilkan konversi yang lebih tinggi dibandingkan penelitian ini yaitu mencapai 90% dan menggunakan waktu operasi selama 50 jam dengan memakai asam benzoate yaitu methyl benzoate.

Penelitian ini memiliki kelebihan bila dibandingkan dengan Kato dkk, (2000); Tamayo dkk, (2011) yaitu dalam hal waktu operasi yang lebih singkat dengan menggunakan katalis asam sulfat dibanding secara enzimatik. Dalam segi ekonomi juga lebih mungkin dilakukan dengan biaya yang lebih rendah dibandingkan dengan membeli enzyme yang relatif mahal. Kelemahan lain juga ditunjukkan yaitu dengan konversi yang lebih rendah. Kemurnian *gliserol tribenzoate* pada produk hanya mencapai 41,4%.

4. Kesimpulan

Pada proses esterifikasi gliserol dengan asam benzoat menggunakan katalis asam sulfat, Konversi tertinggi pada percobaan adalah 64,165% pada rasio mol gliserol dan asam benzoate 1:3 dengan temperature operasi 60°C. Sedangkan pada temperature operasi 65°C hasil yang paling baik adalah 57,176% dengan rasio mol gliserol dan asam benzoate 1:3. Waktu optimum pada konversi tertinggi percobaan adalah 30 menit.

Hasil dari uji FTIR menunjukkan adanya kemiripan library spectra IR sampel dengan *glycerol tribenzoat*, dengan kemurnian dalam produk 41,4 %.

Ucapan Terima Kasih

Ucapan terima kasih disampaikan kepada Laboratorium Rekayasa Proses dan Kimia atas kontribusinya sebagai tempat penelitian ini.

Daftar Pustaka

- Arbianti,R., Utami,T.S., Hermansyah, H., 2008. *Reaksi Esterifikasi-Enzimatis antara Gliserol dan Asam Laurat dengan Katalis Lipase dari Biji Wijen*. Prosiding Seminar Nasional Rekayasa Kimia dan Proses.
- Bassett,J. 1994. Buku Ajaran Vogel Kimia Analisis Kuantitatif Anorganik. Edisi Keempat. Penerbit Buku Kedokteran EGC.Jakarta. Effendi
- Bedoukian, Paul Z., 1972, *Citrus oils and others Oils having Enhanced specific gravity and use thereof*, US Patent Application Publication.
- Corma, A., Huber,G.W., Sauvanaud,L., O'Connor,P., 2008. *Biomass to Chemicals: Catalytic Conversion of Glycerol/Water Mixtures into Acroelin*. Reaction Network. Elsevier Journal of Catalysis 257, 163-171.
- Dakka, J.M., Mozeleski., E.J., Baugh,L.S., 2010. *Process for Making Triglyceride Plasticizer from Crude Glycerol*. US Patent Application Publication.
- Fessenden, J.R dan Fessenden, J.S. 1986. *Kimia Organik*. Alih Bahasa Aloysius Hadyana Pujatmaka, edisi ketiga jilid II. Jakarta : Erlangga.
- Gelosa, D., Ramaioli, M., Valente, G., and Morbidelli, M., 2003. *Chromatographic Reactors: Esterification of Glycerol with Acetic Acid Using Acidic Polymeric Resins*. Ind. Eng. Chem. Res 42, 6536-6544.
- Guilbert, S. 2001. *A Survey On Protein Absed Materials For Food, Agricultural And Biotechnological Uses*. In *Active Biopolymer Films And Coating For Food And Biotechnological Uses*. Park,H.J., R.F.Testin, M.S.Chinnan and J.W.Park Ed). Materials of Pre-Congress Short Course of IUFOST, Korea University-Seoul, Korea.
- Groggins, P.H., 1958, “*Unit Processes in Organic Synthesis*”, pp.699, McGraw Hill, Inc., New York.
- Hilyati, Wuryaningsih, Anah,L., 2001. *Pembuatan Gliserol Monostearat dari Gliserol dan Asam Stearat Minyak Sawit*. Prosiding Seminar Nasional X “Kimia dalam Industri dan Lingkungan”
- Kato,Y., Fujiwara,I., Asano,Y., 1999. *Synthesis of optically active α -monobenzoyl glycerol by asymmetric transesterification of glycerol*. Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic 9 000. 193–200
- Kiatkittipong, W., Parinya, I. 2010, *Glycerol ethers synthesis from glycerol etherification with tert -butyl alcohol in reactive distillation*, Computers and Chemical Engineering, Elsevier Ltd. SciVerse ScienceDirect
- Levenspiel, Octave. 1999. *Chemical Reaction Engineering*. 3rd Edition New York
- López, D. E., Kaewta S., David A. B., James G. G.Jr., *Esterification and transesterification on tungstated zirconia: Effect of calcination temperature*, Elsevier Inc. Journal of Catalysis 247 (2007) 43–50
- Miner & Dalton., 1953. *Chemical properties and Derivatives of Glycerol*. Reinhold Publishing Corp. New York
- Nuryoto, Sulistyoh,H., Rahayu S.S., Sutijan., 2010. *Uji Performa Katalisator Resin Penukar Ion Untuk Pengolahan Hasil Samping Pembuatan Biodiesel Menjadi Triacetin*. Seminar Rekayasa Kimia Dan Proses 2010.
- Nowaks, M.T., Gadner, Mass, 1990, *Benzoate Ink*, US Patent Application Publication.
- Othmer, Kirk., 1990. *Encyclopedia of Chemical Technology, 4th edition*. Volume 1: A to Alkaloids. John Wiley & Sons Inc.
- Pagliaro, Mario., Rossi, Michele., 2008. *The Future of Glycerol: New Uses of a Versatile Raw Material*. RSC Green Chemistry Book Series.
- Pathak, K.K., Reddy ,M.N.N., Dalai,B.A.K.,2010. *Catalytic Conversion of Glycerol to Value Added Liquid Products*. Elsevier Applied Catalysis A: General 372, 224-238.
- Shapira, Jacob., Adrian D.Mandel., Phillip D. Quattrone., Nancie L. Bell., 1968. *Current Research On Regenerative Systems*. Committee On Space Research, Eleventh Annual Meeting, Tokyo.
- Tamayo,J.J., Ladero,M., Santos,V.E., 2011. *Esterification Of Benzoic Acid And Glycerol To α -Monobenzoate Glycerol In Solventless Media Using An Industrial Free Candida Antarctica Lipase B*. Process Biochemistry, Elsevier Ltd. SciVerse ScienceDirect.
- Trejda, M., Katarzyna S., Anna D., Maria Z., 2011, Development of niobium containing acidic catalysts for glycerol esterification, Elsevier B.V.