



STUDI AWAL PROSES PEMBUATAN GLYCEROL TRIBENZOAT DARI GLISEROL DAN ASAM BENZOAT DENGAN MENGGUNAKAN KATALIS ASAM KLORIDA

Abdurakhman, Yanuar Rifianto, Dr. Widayat, ST. MT.*)

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Diponegoro

Jln. Prof. Soedarto, Tembalang, Semarang, 50239, Telp/Fax: (024)7460058

Abstrak

Proses esterifikasi gliserol merupakan salah satu metode yang banyak digunakan dalam konversi gliserol. Produk dari konversi gliserol ini bersifat ramah lingkungan dan terbaik 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 bahan untuk meningkatkan sifat adhesive dan water resistance pada tinta printer. Penelitian ini bertujuan untuk mengkaji proses reaksi gliserol dan asam benzoate dengan menggunakan katalis asam klorida, memperoleh kondisi optimum proses produksi tribenzoin yang meliputi variabel suhu, konsentrasi katalis terhadap berat gliserol, dan perbandingan mol gliserol dengan asam benzoat. Percobaan dilakukan dengan mereaksikan gliserol dan asam benzoate yang dilarutkan oleh metanol dalam reaktor berpengaduk dengan variable pengendali kecepatan stirrer yaitu 100 rpm, volume gliserol dan asam benzoat 500ml, waktu reaksi 60 menit. Variabel berubahnya adalah temperature yaitu 60, 65, 70 ($^{\circ}$ C), perbandingan mol asam benzoate dengan gliserol yaitu 3:1, 3,5:1, 4:1, konsentrasi katalis (% berat gliserol) yaitu 5,32%, 7%, 8,68%. Hasil dari uji FTIR menunjukkan bahwa hasil Spektra IR Sampel terdapat panjang gelombang 1761 cm^{-1} pada daerah sidik jari dan 3165 cm^{-1} pada daerah frekuensi gugus. Adanya penyesuaian yang tetap di kedua daerah tersebut merupakan bukti yang kuat bahwa senyawa tersebut adalah Glycerol Tribenzoat.

Kata Kunci : tribenzoin, esterifikasi, gliserol, asam benzoat

Abstract

Glycerol esterification process is one method that is widely in the conversion of glycerol. The product of conversion glycerol is environmentally friendly and renewable because it is not derived from petroleum. The products of the conversion of glycerol is commonly used in the food industry, cosmetics industry, polymer industry and can also be used as an additive for biodiesel which is also the compound before the glycerol formed. This study aims to examine the reaction of glycerol and benzoic acid using hydrochloric acid as catalyst. Experiments carried out by reacting glycerol and benzoic acid in stirred batch reactor with control variables are 100 rpm of stirrer speed, 500 ml volume (include glycerol, benzoate acid, and catalyst), and 60 minutes of reaction time. There are three random variables i.e. temperature of reaction 60°C , 65°C , 70°C , mole ratio of acid to glycerol benzoate 3:1, 3,5:1, 4:1, and catalyst concentration (wt% glycerol) which is 5,32%, 7%, 8,68%. FTIR analysis results showed that the samples contained the results of IR spectra wavelength 1761 cm^{-1} in the fingerprint region and 3165 cm^{-1} frequency region group. The existence of these two adjustments that fixed in the area is strong evidence that the compound is Glycerol Tribenzoat.

Keywords: tribenzoin, esterifikasi, gliserol, asam benzoat

1. Pendahuluan

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 dkk., 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.

Konversi gliserol biasanya dilakukan dengan cara esterifikasi gliserol, eterifikasi gliserol, oksidasi gliserol dan reduksi gliserol. Proses esterifikasi gliserol yaitu mereaksikan gliserol dengan asam organik maupun asam anorganik akan menghasilkan gliserol ester, dari golongan asam organik misalnya dari

kelompok asam karboksilat bisa dihasilkan *gliserol asetat*, *gliserol benzoat*, *gliserol carbonat* dan sebagainya. Proses esterifikasi gliserol yaitu mereaksikan gliserol dengan *aryl/alkyl alcohol* dihasilkan gliserol eter. Proses oksidasi gliserol biasa dilakukan untuk mendapatkan berbagai produk yang mengandung asam glikolat, asam oksalat, asam formiat.

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. 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 penelitian ini menghasilkan hexanal, yang kemudian akan dioksidasi menjadi asam hexanoat. Trejda dkk., (2011) juga meneliti tentang konversi gliserol menjadi *glycerol triacetate* dengan reaksi esterifikasi gliserol dan asam asetat dengan katalis Niobium silica SBA-15, penelitian ini diperoleh konversi paling besar adalah 94% dan selektivitas paling besar untuk *glycerol triacetate* adalah 40%. Hilyati dkk., (2001) juga melakukan percobaan pembuatan *glycerol 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 esterifikasi 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; Miner & Dalton., 1953).

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. Reaksi esterifikasi gliserol dengan asam benzoat menghasilkan senyawa *glycerol tribenzoat* yang nantinya akan dimanfaatkan sebagai *edibel coating*. Esterifikasi gliserol dilakukan dengan menggunakan katalis asam klorida (HCl). Dari permasalahan yang dihadapi dalam proses produksi *glycerol tribenzoat* dari gliserol dan asam benzoat dengan menggunakan katalis HCl adalah pengaruh perbandingan mol asam benzoat dengan gliserol, konsentrasi katalis terhadap berat gliserol dan temperatur belum diketahui kondisi optimumnya. Oleh karena itu, perlu dikaji optimasi proses esterifikasi gliserol dengan asam benzoat menggunakan asam klorida. Sehingga dapat dihasilkan yield *glycerol tribenzoat* yang optimum.

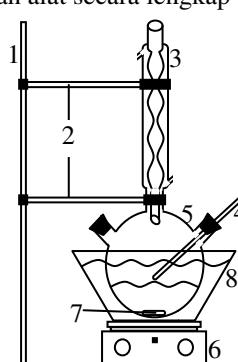
2. Bahan dan Metode Penelitian

Material:

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

Alat Percobaan:

Alat untuk proses produksi terdiri dari labu leher tiga yang dilengkapi pendingin balik dan pengaduk sistem mekanik. Sistem pengadukan harus dibuat kedap udara dengan penambahan seal. Rangkaian alat secara lengkap disajikan pada gambar berikut:



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

Rancangan Penelitian:

Tabel 1. Rancangan Penelitian *Central Composite Design 3 Variabel*

Run	Block	X ₁	X ₂	X ₃	Y
1	1	-1	-1	-1	Y ₁
2	1	-1	-1	+1	Y ₂
3	1	-1	+1	-1	Y ₃
4	1	-1	+1	+1	Y ₄
5	1	+1	-1	-1	Y ₅
6	1	+1	-1	+1	Y ₆
7	1	+1	+1	-1	Y ₇
8	1	+1	+1	+1	Y ₈
9	1	0	0	0	Y ₉
10	2	-1.76	0	0	Y ₁₀
11	2	+1.76	0	0	Y ₁₁
12	2	0	-1.76	0	Y ₁₂
13	2	0	+1.76	0	Y ₁₃
14	2	0	0	-1.76	Y ₁₄
15	2	0	0	+1.76	Y ₁₅
16	2	0	0	0	Y ₁₆

Keterangan : -1 = batas nilai bawah

+1 = batas nilai atas

0 = nilai tengah

-1.76 = batas kritis bawah Y = yield / konversi reaksi

+1.76 = batas kritis atas

X₁ = pengkodean untuk variabel rasio reaktan

X₂ = pengkodean untuk variabel konsentrasi katalis

X₃ = pengkodean untuk variabel suhu operasi

Y = yield produk

Tabel 2. Realisasi Penelitian Central Composite Design 3 Variable

Run	Rasio Mol Asam Benzoat : Gliserol	% katalis	Suhu (°C)	Y
1	3 : 1	5,32	60	Y ₁
2	3 : 1	5,32	70	Y ₂
3	3 : 1	8,68	60	Y ₃
4	3 : 1	8,68	70	Y ₄
5	4 : 1	5,32	60	Y ₅
6	4 : 1	5,32	70	Y ₆
7	4 : 1	8,68	60	Y ₇
8	4 : 1	8,68	70	Y ₈
9	3,5 : 1	7	65	Y ₉
10	2,62 : 1	7	65	Y ₁₀
11	4,38 : 1	7	65	Y ₁₁
12	3,5 : 1	4,037	65	Y ₁₂
13	3,5 : 1	9,963	65	Y ₁₃
14	3,5 : 1	7	56,18	Y ₁₄

15	3,5 : 1	7	73,82	Y ₁₅
16	3,5 : 1	7	65	Y ₁₆

Esterifikasi Gliserol dengan Asam Benzoat

Proses reaksi perbandingan pereaksi asam benzoat terhadap gliserol = 3:1 dan konsentrasi katalis 5,32 % ; Temperatur 60 °C. Langkah-langkahnya sebagai berikut: 146,544 gr asam benzoat dilarutkan dalam 465,84 ml methanol pada bekker gelas. Larutan asam benzoat dan 32,458 ml gliserol 90% dimasukkan dalam labu leher tiga. Lubang leher tiga ditutup dan pengaduk dihidupkan. Pemanas dihidupkan hingga suhu 60°C. Setelah mencapai pada suhu 60°C katalis asam klorida 1,704 ml dimasukkan ke dalam labu leher tiga. Setelah mencapai waktu reaksi 60 menit, larutan produk tribenzoin dilakukan proses pencucian dengan aquadest sampai terbentuk padatan, lalu hitung yield yang dihasilkan. Perlakuan yang sama dilakukan untuk rancangan penelitian *Central Composit Desain*.

Respon & Analisa

1. Proses Pemurnian Tribenzoin

Langkah pemurnian dilakukan dengan memisahkan methanol dari produk. Tahapan ini dilakukan dengan mencuci produk dengan aquadest, sehingga terbentuk padatan yang terpisah dari cairan. Padatan ini disaring dan dikeringkan pada oven.

2. Analisa FT-IR

Analisa ini dilakukan untuk mengetahui sejumlah komponen dalam produk secara Spektrofotometri Infra Red dengan mendeteksi gugus fungsional. *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 cm^{-1} (Vogel, 1989). bila spektra mempunyai penyesuaian yang tetap (*close match*) di daerah ini (serta daerah frekuensi gugus), maka hal ini merupakan bukti yang kuat bahwa senyawa yang memberikan kedua spektra ini adalah identik.

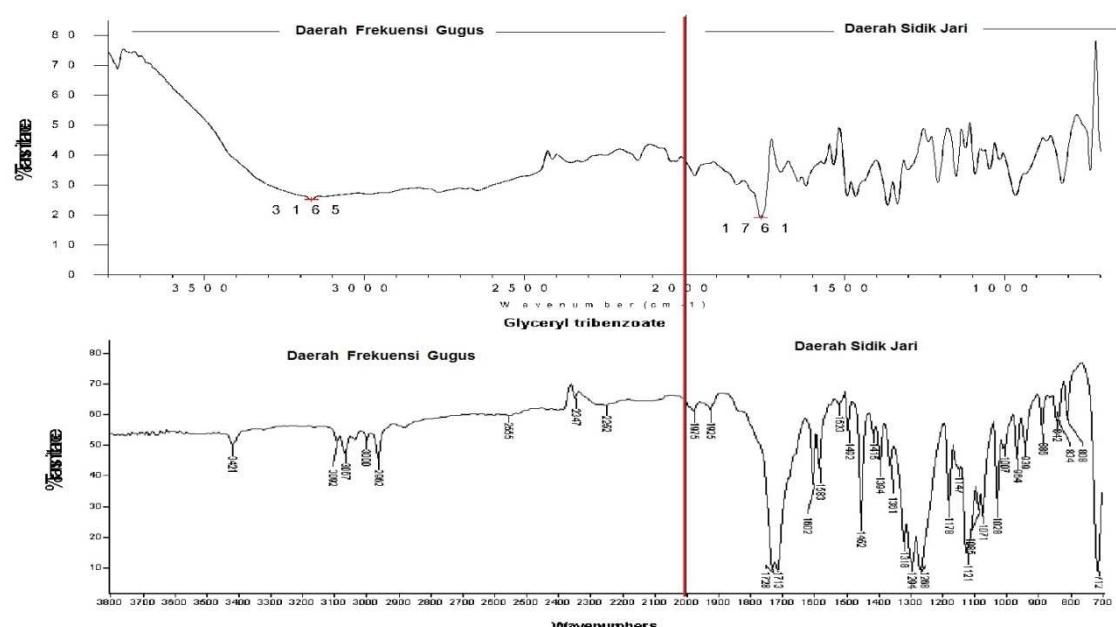
Pengolahan Data

Pengolahan data yang digunakan dalam penelitian ini adalah metoda *Central Composite Design* (CCD) dengan menggunakan software statistika 6 dimana metodologi respon permukaan terdiri dari yield, serta sejumlah variabel input seperti waktu, suhu, dan kosentrasi.

$$\text{Yield (\%)} = \frac{\text{massa produk tribenzoin (gr)} - \text{massa botol kosong (gr)}}{\text{massa total pereaksi (gliserol + asam benzoat)}} \times 100\%$$

3. Hasil dan Pembahasan

Uji FTIR Produk



Gambar 2. Perbandingan Spektra IR Sampel Produk (atas) dengan
 Spektra IR Glycerol tribenzoat (bawah)

Dari hasil analisa FTIR di atas dapat dilihat bahwa perbandingan pada gambar di atas terletak pada bentuk spectra antara bilangan gelombang (*wavenumber*) 700-1700 cm⁻¹. Gambar 2. dapat diperoleh grup gugus fungsi dari beberapa senyawa diantaranya adalah seperti terlihat pada Tabel 3. Berikut:

Tabel 3. Panjang Gelombang Hasil Spektra IR Sampel

Wavenumber (cm ⁻¹)	Group
1431,18	CH ₃ -, -CH ₂ -
1456,26	CH ₃ -, -CH ₂ -
1757,02	C=O (ester)
3168,23	C-H (aromatic)

Daerah inframerah dasar dibagi dua bagian, yaitu daerah frekuensi gugus pada daerah panjang gelombang 4000-2000 cm⁻¹ dan daerah sidik jari pada bilangan panjang gelombang 2000-650 cm⁻¹. Daerah sidik jari spektra kebanyakan terdiri atas vibrasi ulur ikatan tunggal dan vibrasi tekuk dari sistem molekul dimana gerakan vibrasi atom atau ikatan kovalen yang membentuk kerangka molekul sangat peka saling mempengaruhi. Daerah tersebut dinamakan daerah sidik jari karena pada daerah itu setiap molekul mempunyai spektra yang berbeda dan spesifik. Pada daerah ini, dengan perbedaan kecil dalam kerapatan elektron, konstitutuen atau struktur molekul akan memberikan perbedaan spektra yang mencolok pada distribusi puncak-puncak serapannya. *Glycerol tribenzoat* memiliki gugus fungsi C₆H₅COOCH₂CH(C₆H₅COO)CH₂(C₆H₅COO) yang tergolong dalam grup ester dengan panjang gelombang pada daerah sidik jari yaitu 1700 – 1750 cm⁻¹ (Vogel, 1989). Tabel 4.1 di atas menunjukkan bahwa hasil Spektra IR Sampel terdapat panjang gelombang 1757,02 cm⁻¹ yang mendekati golongan dalam grup ester.

Spektra mempunyai penyesuaian yang tetap (*close match*) di daerah ini (serta daerah frekuensi gugus yaitu pada 3168,23 cm⁻¹), maka hal ini merupakan bukti yang kuat bahwa senyawa yang memberikan kedua spektra ini adalah identik (Vogel, 1989).

Respon Hasil Percobaan

Respon hasil percobaan adalah konversi untuk setiap eksperimen. Hasil pengolahan data disajikan pada Tabel 3.

Tabel 3. Respon Hasil Percobaan

Run	Rasio Mol Asam Benzoat : Gliserol	Rasio Berat Asam Benzoat (gr) : Gliserol (ml)	% katalis	Kebutuhan Katalis (ml)	Suhu (°C)	Y (%)
1	3 : 1	146,544 : 32,458	5,32	1,704	60	49,08
2	3 : 1	146,544 : 32,458	5,32	1,704	70	43,09
3	3 : 1	146,544 : 32,458	8,68	2,780	60	35,78
4	3 : 1	146,544 : 32,458	8,68	2,780	70	30,18
5	4 : 1	146,544 : 24,344	5,32	1,278	60	50,69
6	4 : 1	146,544 : 24,344	5,32	1,278	70	55,61
7	4 : 1	146,544 : 24,344	8,68	2,085	60	46,27
8	4 : 1	146,544 : 24,344	8,68	2,085	70	37,24
9	3,5 : 1	149,597 : 28,401	7	1,962	65	56,71
10	2,62 : 1	127,888 : 32,458	7	2,242	65	59,62
11	4,38 : 1	160,536 : 24,344	7	1,682	65	62,34
12	3,5: 1	149,597: 28,401	4,037	1,131	65	62,57
13	3,5 : 1	149,597: 28,401	9,963	2,793	65	49,55
14	3,5 : 1	149,597: 28,401	7	1,962	56,18	67,09
15	3,5 : 1	149,597: 28,401	7	1,962	73,82	48,04
16	3,5 : 1	149,597: 28,401	7	1,962	65	71,87

Dari tabel hasil percobaan di atas dapat dilihat pada rasio mol asam benzoat : gliserol (3,5 :1), % katalis (7), Suhu °C (65) menghasilkan yield produk glycerol tribenzoat paling tinggi yaitu 71,87%.

4. Kesimpulan

Pada proses pembuatan glycerol tribenzoat dari gliserol dengan asam benzoat menggunakan katalis asam klorida, menghasilkan yield yang tertinggi sebesar 71,87% pada rasio mol asam benzoat : gliserol (3,5 :1), % katalis (7), Suhu °C (65). Hasil dari uji FTIR menunjukkan adanya kemiripan *library* spektrum infra merah sampel dengan *glycerol tribenzoat* standar.

Ucapan Terima kasih

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

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.
- Box, G. E. P., Hunter G. William., Hunter J. Stuart., 1952. *Statistics for Experimenters An Introduction to Design, Data Analysis, and Model Building*. John Wiley & Sons, Inc. Canada
- Cochran, G., William., Cox M. Gertrude. 1992. *Experimental Design, 2nd edition*. A Willey-Interscience Publication, Canada
- 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 and Fessenden., 1986. *Organic Chemistry*,3th ed., Wadsworth,Inc., Belmont,California.
- 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"
<http://en.wikipedia.org/wiki/Glycerol>
- <http://www.thegoodsentscompany.com/episys/ep1025141.html>. Di akses tanggal: 4Februari 2013
- Kato,Y., Fujiwara,I., Asano,Y., 1999. *Synthesis of optically active a-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
- Miner, C.S., Dalton, N.N. 1953. *Chemical properties and Derivatives of Glycerol*. Reinhold Publishing Corp. New York
- 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., New York
- 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.



- Tamayo,J.J., Ladero,M., Santos,V.E., 2011. *Esterification Of Benzoic Acid And Glycerol To -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.