

SINTESIS METIL MALAT MELALUI REAKSI ESTERIFIKASI MENGGUNAKAN PELARUT METANOL DAN REAKSI IN SITU DENGAN KATALIS ASAM

SYNTHESIS OF METHYL MALATE THROUGH ESTERIFICATION REACTIONS USING METHANOL SOLVENTS AND IN SITU REACTIONS WITH ACID CATALYSTS

Eci Endang Sinulingga¹, Daniel^{1*}, Chairul Saleh¹ dan Agustina Rahayu Magdaleni²

¹ Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Mulawarman
Jalan Barong Tongkok No. 4 Kampus Gunung Kelua, Samarinda, 75123

² Fakultas Kedokteran Universitas Mulawarman, Samarinda
Jalan Krayan Gunung Kelua, Samarinda, 75119

*E-mail: daniel_trg08@yahoo.com

Received: 11 April 2019, Accepted: 20 March 2020

ABSTRACT

Research has been carried out on the synthesis of methyl malate through esterification reactions using methanol solvents and in situ reactions with acid catalysts. Esterification of malic acid was carried out with a ratio of methanol 1:3 to produce pale yellow methyl malate with a yield of 94.06%. The formed methyl malate then characterizes using the FT-IR instrument and tests its HLB value. The result of FT-IR analysis which will indicate that methyl malate has formed is that the carboxylic group from malic acid has been converted into an ester group from the esterification reaction. The wave number of the carboxylic group of malic acid is 1720.50 cm^{-1} and the ester group is the result of an esterification reaction at wavenumber 1735.93 cm^{-1} , indicating that methyl malate has been formed. Furthermore, for the HLB value based on the results of the study obtained at 11.2, which indicates that methyl malate is included in the O / W emulsifier (Oil in Water).

Keywords: *Malic Acid, Methyl Malate, Esterification and HLB (Hydrophilic Lipophilic Balance).*

PENDAHULUAN

Setiap tahunnya kebutuhan akan surfaktan dalam bidang industri semakin meningkat, hal ini dikarenakan semakin meluasnya penggunaan surfaktan dalam proses produksi dan kebutuhan hidup sehari-hari masyarakat [1]. Surfaktan merupakan suatu zat aktif yang dapat menurunkan tegangan permukaan (*surface active agent*) yang dapat diproduksi secara kimiawi dan biokimiawi. Surfaktan memiliki sifat yang ditentukan oleh adanya gugus hidrofilik dan hidrofobik yang dimiliki oleh setiap molekul surfaktan itu sendiri. Salah satu produk yang sering digunakan adalah surfaktan nonionik yang dapat dilihat dari industri tekstil, cat, kosmetik, kimia dan industri makanan yang membutuhkan surfaktan sebagai bahan aktif [2].

Permasalahan yang timbul pada penggunaan surfaktan saat ini adalah umumnya produk surfaktan yang digunakan berbahan baku petroleum (surfaktan petrokimia), yang tergolong dalam sumber daya alam yang tidak bisa diperbaharui. Selain itu, penggunaan

surfaktan ini juga mengakibatkan pencemaran lingkungan karena surfaktan petrokimia ini sukar diurai oleh mikroorganisme [3].

Alternatif lain yang bisa dilakukan untuk menangani masalah-masalah tersebut adalah dengan memanfaatkan minyak nabati (oleokimia) sebagai sumber bahan baku pembuatan surfaktan. Keunggulan yang dimiliki oleh minyak nabati dibandingkan dengan minyak bumi yaitu surfaktan yang diperoleh dari minyak nabati umumnya secara biologi dapat terurai (*biodegradable*) sehingga cenderung tidak mencemari lingkungan. Selain itu, minyak nabati juga merupakan sumber bahan baku yang dapat diperbaharui sehingga tidak perlu dikhawatirkan kesinambungan keberadaannya untuk memproduksi jenis surfaktan ini [4]. Sebagai contoh, di Jepang yaitu perusahaan Lion, yang merupakan perusahaan yang telah berhasil menerapkan hal tersebut. Perusahaan Lion ini menciptakan sabun ramah lingkungan dan juga berkualitas tinggi yang dibentuk dari metil ester asam lemak [5].

Salah satu produk yang dapat digunakan sebagai bahan baku pembuatan produk surfaktan adalah asam malat. Asam malat merupakan asam dikarboksilat (asam golongan karboksilat) yang pada umumnya banyak terkandung pada buah apel, sehingga asam malat tidak tergolong dalam bahan baku petroleum [6]. Buah apel yang ada di Indonesia pada umumnya adalah buah apel impor, dimana apel ini belum tentu habis dimanfaatkan atau habis terjual. Untuk itu dilakukan suatu upaya pemanfaatan apel impor yakni memproduksi cuka apel. Dalam bidang industri makanan, cuka apel biasanya digunakan sebagai penguat cita rasa makanan maupun minuman, sehingga pemanfaatan cuka apel ini tidak hanya meningkatkan nilai guna dari apel impor yang tersisa dari penjualan di pemasaran, tetapi juga memberikan banyak manfaat dalam bidang pangan, kesehatan maupun di bidang industry [7].

METODOLOGI PENELITIAN

Alat

Alat-alat yang digunakan pada penelitian ini adalah serangkaian alat refluks, gelas ukur, gelas kimia, corong kaca, corong pisah, pipet tetes, pipet volume, *hot plate*, *rotary evaporator*, *thermometer*, *magnetic stirrer*, spatula, *Erlenmeyer*, buret, tiang statif, neraca analitik, labu takar dan Spektrofotometer FT-IR.

Bahan

Bahan-bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah asam malat, alkohol, metanol, aquades, H_2SO_4 (P), indikator PP, KOH alkoholis, pH universal, HCl 0,5 N, $H_2C_2O_4$ 0,1 N, Na_2SO_4 anhidrat, Larutan KOH 0,1 N dan n-heksana.

Prosedur Penelitian

Esterifikasi asam malat

Asam malat sebanyak 40,2450 gram dimasukkan kedalam labu alas datar leher tiga yang sudah terhubung dengan alat refluks beserta *magnetic stirrer* didalamnya. Selanjutnya dilakukan penambahan metanol sebagai pelarut sekaligus sebagai pereaksi dengan perbandingan mol dengan asam malat yaitu 1:3. Kemudian sambil dilakukan pengadukan menggunakan *magnetic stirrer*, ditambahkan H_2SO_4 (P) sebanyak 0,5 mL secara perlahan-lahan. Proses refluks ini dilakukan selama 4 jam dengan suhu 60-70°C. Kemudian, setelah proses esterifikasi selesai, campuran dipisahkan dari metanol yang berlebih dengan cara *rotary evaporator* sehingga diperoleh metil malat. Selanjutnya metil malat yang terbentuk ditambahkan n-heksana dan untuk menarik kandungan air dari hasil reaksi samping ditambahkan Na_2SO_4 anhidrat dan

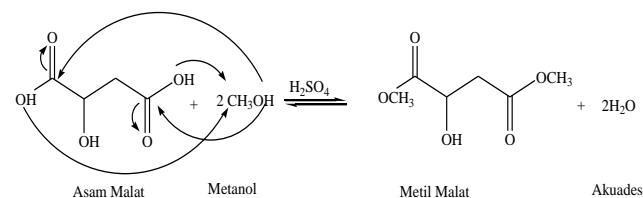
didiamkan selama ± 24 jam. Kemudian disaring dan selanjutnya metil malat dianalisa menggunakan instrumen FT-IR dan dihitung nilai HLBnya [8].

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pembentukan Metil Malat dari Asam Malat

Esterifikasi asam malat dilakukan dengan metode refluks. Esterifikasi asam malat dilakukan untuk menghasilkan gugus ester yang akan diubah dari gugus dikarboksilat yang terkandung pada asam malat. Reaksi esterifikasi asam malat disintesis menggunakan pereaksi metanol berlebih yaitu dengan perbandingan 1:6 sehingga reaksi dapat terdorong kearah kanan karena reaksi esterifikasi merupakan reaksi yang bersifat *reversible*.

Pada reaksi esterifikasi, diperlukan penambahan katalis untuk mempercepat reaksi pembentukan metil malat. Katalis yang digunakan adalah katalis asam yaitu H_2SO_4 pekat sebanyak 0,5 mL dan diberikan perlakuan pendinginan. Pendinginan atau penurunan suhu ini dilakukan untuk menghindari terjadinya reaksi eksoterm pada reaksi esterifikasi. Selanjutnya direfluks kembali dengan suhu 65-70°C selama ± 4 jam, sehingga diperoleh campuran metil malat berupa larutan berwarna kuning. Metil malat dapat diperoleh dari reaksi esterifikasi pada Gambar 1 berikut ini.

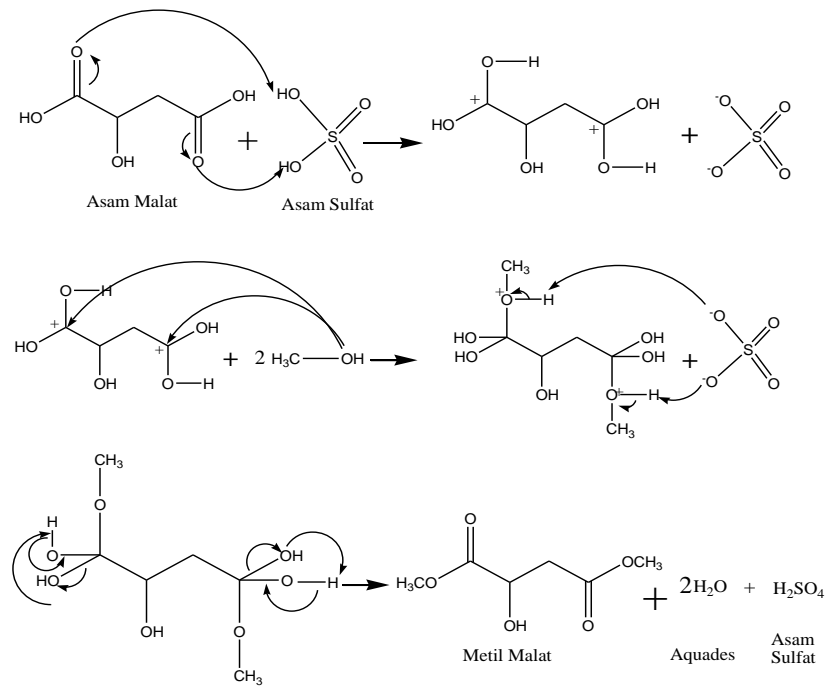


Gambar 1. Reaksi esterifikasi metil malat.

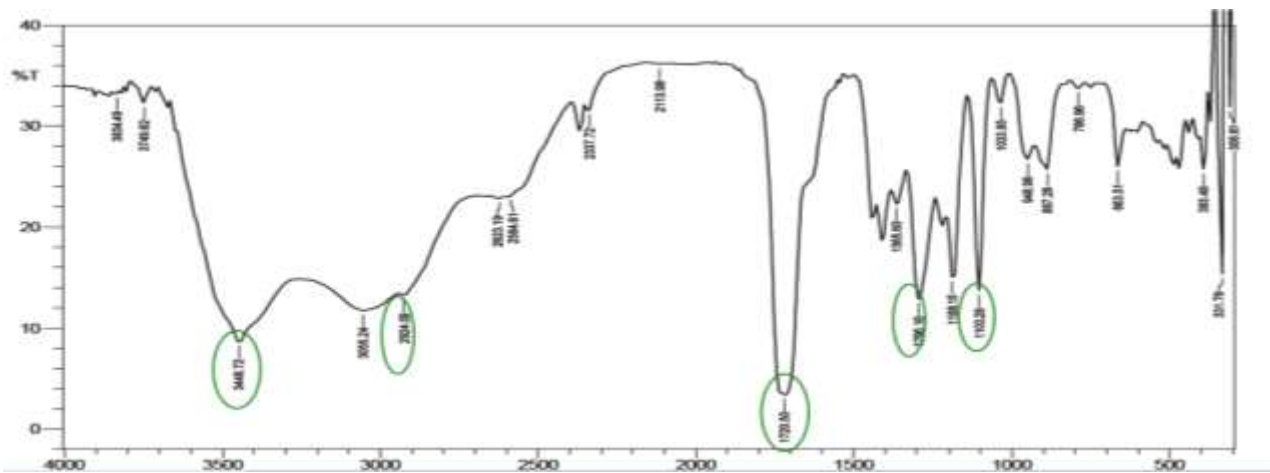
Campuran metil malat yang diperoleh, akan dipisahkan dari metanol sisa dengan cara *rotary evaporator* sehingga metanol berlebih dapat terpisah dari metil malat dan dihasilkan metil malat bebas metanol. Selanjutnya digunakan Na_2SO_4 anhidrat untuk menarik kandungan air yang merupakan hasil samping dari reaksi esterifikasi sehingga menghasilkan larutan metil malat yang lebih murni berupa larutan berwarna kuning pucat sebanyak 45,7151 gram dan rendemen sebesar 94,06%. Perkiraan mekanisme reaksi yang terjadi disajikan pada Gambar 2.

Analisa FT-IR Asam Malat dan Metil Malat

Untuk mengetahui keberhasilan pembentukan metil malat maka dilakukan karakterisasi FT-IR asam malat dan metil malat. Gambar 3 menunjukkan hasil karakterisasinya.



Gambar 2. Mekanisme reaksi sintesis metil malat.



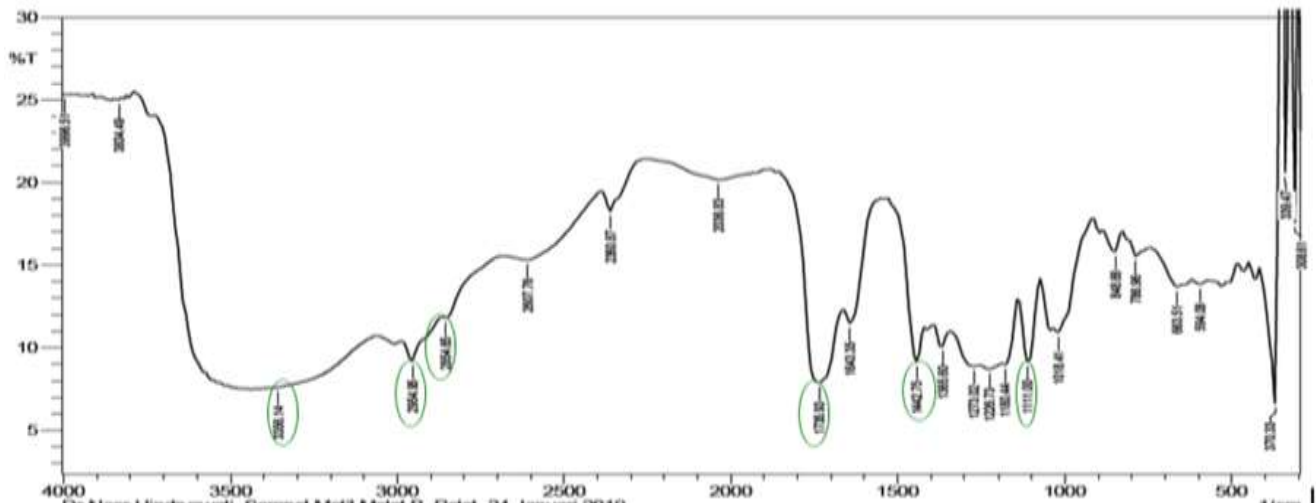
Gambar 3. Spektrum analisa spektrofotometer FT-IR asam malat.

Berdasarkan dari hasil analisa spektrofotometer FT-IR asam malat diatas diketahui adanya puncak serapan pada bilangan gelombang 3448,72 cm⁻¹ yang merupakan vibrasi *stretching* dari gugus alkohol (OH) pada asam malat. Selanjutnya pada daerah bilangan gelombang 2924,09 cm⁻¹ terdapat serapan gugus CH alkana yang merupakan vibrasi *stretching* dan didukung oleh vibrasi *bending* gugus CH alifatis pada bilangan gelombang 1365,60 cm⁻¹. Kemudian pada daerah bilangan gelombang 1720,50 cm⁻¹ yang merupakan vibrasi *stretching* dari gugus C=O karboksilat dan didukung dengan serapan C-O pada daerah *bending* dengan bilangan gelombang 1296,26 cm⁻¹, sehingga hasil dari analisa FT-IR asam malat ini akan dibandingkan untuk mengetahui keberhasilan terbentuknya metil malat pada tahap esterifikasi.

Hasil analisa karakterisasi FT-IR pada metil malat yang akan memperkuat dugaan bahwa metil malat telah berhasil terbentuk dapat dilihat pada gambar 4. Dari hasil analisa spektrofotometer FT-IR metil malat pada gambar 4 diketahui bahwa pada daerah bilangan gelombang 3356,14 cm⁻¹ merupakan vibrasi *stretching* dari gugus OH (alkohol) yang terkandung dari asam malat. Kemudian pada daerah panjang gelombang 2954,95 cm⁻¹ dan 2854,65 cm⁻¹ yang merupakan vibrasi *stretching* dari gugus CH alifatis yang didukung oleh bilangan gelombang 1442,75 cm⁻¹ yang merupakan vibrasi *bending* dari gugus CH alifatis. Selanjutnya pada daerah bilangan gelombang 1735,93 cm⁻¹ terjadi vibrasi *stretching* gugus karbonil C=O ester dan pada puncak bilangan gelombang 1111,00 cm⁻¹ yang merupakan vibrasi *bending* dan menunjukkan adanya gugus C-O yang

mendukung gugus karbonil C=O ester. Dari hasil spektrum FT-IR tersebut yang menunjukkan bahwa gugus karboksilat dari asam malat telah tergantikan

dengan gugus ester yang ditandai dengan adanya gugus C=O ester tersebut.



Gambar 4. Spektrum analisa spektrofotometer FT-IR metil malat.

Hydrophilic-Lipophilic Balance (HLB) Metil Malat

Penentuan nilai HLB dari senyawa metil malat dilakukan dengan menggunakan metode titrasi dengan menentukan bilangan asam dan bilangan penyabunan terlebih dahulu, nilai bilangan asan yang diperoleh 53,07 mg KOH/ gram dan bilangan penyabunan 23,34 mg KOH/ gram. Dalam hal ini digunakannya metode titrasi karena mudah dilakukan dan penggunaan instrumen yang sederhana.

Dari nilai bilangan penyabunan dan bilangan asam metil malat, dapat dihitung nilai HLB dengan menggunakan persamaan rumus:

$$HLB=20 (1-P/A) \quad (1)$$

Nilai HLB merupakan harga kesetimbangan gugus *hydrophilic* dan gugus lipofil yang terdapat dalam suatu senyawa. Harga ini menggambarkan kemampuan metil malat mengikat senyawa polar maupun mengikat senyawa nonpolar. Jika semakin besar nilai *hydrophilic* (ditandai dengan lebih besarnya bilangan asam) maka nilai HLB akan makin besar dan surfaktan cenderung bersifat polar. Sebaliknya, semakin besar nilai *lipophilic* (ditandai dengan lebih besarnya bilangan penyabunan) maka nilai HLB akan semakin kecil dan surfaktan akan cenderung bersifat nonpolar [9].

Menurut Swasono (2012) surfaktan yang memiliki rentang nilai HLB 8-18 termasuk dalam zat pengemulsi. Berdasarkan hal tersebut, metil malat termasuk dalam kategori pengemulsi O/W (*oil in water*). Pengemulsi ini dapat mengemulsikan campuran senyawa polar dan non polar dengan

kriteria fase senyawa nonpolar merupakan fase terdispersi yang larut dalam medium pendispersi berupa senyawa polar, sehingga pengemulsi ini lebih cocok digunakan dalam campuran yang mengandung lebih sedikit fase non polar, seperti pembuatan susu dan krim [10].

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian metil malat yang dihasilkan dari hasil reaksi esterifikasi berwarna kuning pucat dengan rendemen sebesar 94,09% dan nilai HLB sebesar 11,2 dan dapat dimanfaatkan sebagai bahan pengemulsi O/W (*Oil in Water*).

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Susana S. 2014. Sintesis surfaktan dietanolamida dari metil ester campuran minyak kacang tanah (*Arachis hypogea*) melalui reaksi amidasi dengan variasi waktu. *Skripsi*. Samarinda: Universitas Mulawarman.
- [2] Hidayati S., Gultom N. dan Eni H. 2008. Optimasi produk metil ester sulfonat dari metil ester minyak jelantah. *Reaktor*. 14(2):165-172.
- [3] Septiana. 2009. Sintesis metil ester dari limbah industri produk margarin sebagai bahan baku surfaktan dietanolamida dengan katalis padatan asam ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) dan katalis padatan basa ($\text{K}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). *Skripsi*. Depok: Universitas Indonesia.
- [4] Nurminah M dan Julianti. 2005. Kajian pengaruh rasio mol reaktan, suhu dan lama reaksi dalam pembuatan surfaktan dietanol amida dari metil ester dominan C-12 minyak

- inti sawit. *Jurnal Teknologi dan Industri Pangan*. 21(1).
- [5] Ambasari I. 2003. Pengaruh jenis dan konsentrasi metanol dan lama reaksi pada proses pemurnian metil ester sulfonat terhadap karakteristik detergen bubuk. *Tesis*. Program Studi Teknologi Industri Pertanian Institut Pertanian Bogor. Bogor.
- [6] Fauziah C., S. Fitriani dan V. Diansari. 2012. Colour change of enamel after application of *Averhoa bilimbi*. *Publication Etnis*. 19(3).
- [7] Kumala Y. 2008. *Optimasi campuran asam malat dan natrium bikarbonat sebagai eksipien dalam pembuatan granula effervescent ekstrak teh hijau (Camellia Sinensis. L) dengan metode granula kering*. Skripsi. Yogyakarta: Universitas Sanata Darma.
- [8] Khasanah N. 2018. Sintesis surfaktan dietanolamida dari metil ester minyak biji bunga matahari (*Helianthus annuus L*) melalui reaksi amidasi. *Skripsi*. Samarinda: Universitas Mulawarman.
- [9] Sucahyo. 2012. Sintesis surfaktan N,N-etilendiamin 1,2 bis-alkilamida dari reaksi amidasi minyak kelapa dengan etilendiamin. *Skripsi*. Samarinda: Universitas Mulawarman.
- [10] Swasono A. W. P., Sianturi P. D. E, dan Maryithah Z. 2012. Sintesis surfaktan alkil poliglikosida dari glukosa dan dekorakol dengan katalis asam. *Jurnal Teknik Kimia USU*. 1(1):5-9.