

Sintesis Etil Oleat Menggunakan Katalis Padat Amberlyst-15

Sri Harmini^{a,1,*}, Chusnul Hidayat^{b,2}

^aUniversitas PGRI Yogyakarta, Jalan IKIP PGRI, Ngestiharjo, Bantul, 55182, Indonesia

^bUniversitas Gadjah Mada, Jalan Flora 1 Bulaksumur, Yogyakarta, 55281, Indonesia

¹sriharmini@upy.ac.id*; ²chusnulhi@ugm.ac.id

*penulis korespondensi

ABSTRACT

Ethyl oleate as a food additive is obtained by an esterification reaction between oleic acid and ethanol with the help of a catalyst. The aim of this research is to determine the effect of using a solid catalyst in the esterification of ethyl oleate. The solid catalyst used is the Amberlyst-15 type. The ethyl oleate esterification reaction was carried out at a temperature of 60°C for 24 hours using the same catalyst but given different pretreatment, namely a catalyst without pretreatment and a catalyst with immersion pretreatment using ethanol. Pretreatment with ethanol soaking gave a greater ethyl oleate yield than without pretreatment. The percentage yield of ethyl oleate from the reaction with a catalyst without pretreatment was 18.01% and with a catalyst soaked in ethanol was 24.54%. Esterification was also carried out using two different percentages of solid catalysts, namely 5% and 10% of the weight of the oleic acid used. The use of a solid catalyst of 5% and 10% of the fatty acid weight showed yields that were not too different, namely 57.43% for the 5% catalyst and 58.41% for the 10% catalyst.

Keywords: Amberlyst-15, esterification, ethyl oleate, solid catalyst.

ABSTRAK

Etil oleat sebagai bahan tambahan pangan diperoleh dengan reaksi esterifikasi antara asam oleat dan etanol dengan bantuan katalis. Tujuan penelitian ini adalah untuk mengetahui pengaruh penggunaan katalis padat dalam esterifikasi etil oleat. Katalis padat yang dipakai adalah jenis Amberlyst-15. Reaksi esterifikasi etil oleat dilakukan pada suhu 60°C selama 24 jam dengan menggunakan katalis yang sama namun diberikan perlakuan pendahuluan yang berbeda yaitu katalis tanpa perlakuan pendahuluan dan katalis dengan perlakuan pendahuluan perendaman menggunakan etanol. Perlakuan pendahuluan dengan perendaman etanol memberikan yield etil oleat yang lebih besar dibanding tanpa perlakuan pendahuluan. Persentase yield etil oleat dari reaksi dengan katalis tanpa perlakuan pendahuluan adalah sebesar 18,01% dan dengan katalis yang direndam etanol adalah 24,54%. Esterifikasi juga dilakukan dengan menggunakan dua variasi persentase katalis padat yang berbeda, yaitu 5% dan 10% dari berat asam oleat yang digunakan. Penggunaan katalis padat sebesar 5% dan 10% dari berat asam lemak menunjukkan yield yang tidak terlalu berbeda yaitu sebesar 57,43% untuk katalis 5% dan 58,41% untuk katalis 10%.

Kata Kunci: Amberlyst-15, esterifikasi, etil oleat, katalis padat.

1. Pendahuluan

Etil oleat merupakan ester asam lemak yang secara umum dipakai dalam industri obat dan makanan. Dalam industri makanan antara lain sebagai penambah citarasa atau *flavouring agent* (Fujita & Sakai, 2022) dan membantu pengeringan berbagai macam komoditi pertanian. Perlakuan pendahuluan dengan penambahan etil oleat membantu menurunkan waktu pengeringan buah kesemek (Doymaz, 2004). Perlakuan pendahuluan dengan etil oleat juga mampu mempertahankan intensitas warna pada pengeringan red pepper (Ergunes &

Tarhan, 2006). Pada pengeringan blueberry, penambahan etil oleat memberikan efek positif yaitu menaikkan kecepatan pengeringan, mengurangi waktu pengeringan serta menaikkan kandungan total fenol, flavonoid, antosianin serta *scavenging activity* (Kejing dkk., 2019).

Etil oleat diperoleh melalui reaksi esterifikasi yaitu reaksi pembentukan ester dan air dari asam karboksilat dengan alkohol dengan bantuan katalis (Fessenden, 1990). Katalis yang dipakai bisa katalis asam maupun basa (Zhang dkk., 2003). Esterifikasi dengan menggunakan katalis alkali memberikan konversi yang lebih besar dan waktu yang lebih singkat. Namun memiliki beberapa kelemahan antara lain adalah: perlu treatment tertentu terhadap limbah katalis sebelum dibuang ke lingkungan, dapat membentuk sabun selama reaksi, terutama bila bahan baku memiliki asam lemak bebas yang tinggi (Tariq dkk., 2012).

Dalam proses esterifikasi, penggunaan jenis katalis akan menentukan hasil esterifikasi. Pada banyak kasus, katalis heterogen telah menarik banyak perhatian sebagai katalis untuk berbagai reaksi organik. Salah satunya adalah Amberlyst-15 yang memiliki sifat aman terhadap lingkungan, tidak beracun, sifat non-korosif, dan stabilitas fisik dan memiliki masa pakai yang lebih panjang. Dengan banyaknya keuntungan ini, Amberlyst-15 telah banyak digunakan sebagai katalis asam kuat untuk berbagai reaksi organik dan menghasilkan *yield* yang lebih tinggi (Liu dkk., 2008). Amberlyst-15 (A-15) menggunakan styrene-divinylbenzene sebagai kopolimer dengan gugus aktif berupa asam sulfonat (-SO₃H) yang terikat dalam polimer dengan struktur matriks silang. Amberlyst-15 memiliki aktivitas katalitik yang tinggi sehingga sangat cocok untuk esterifikasi (Rena dkk., 2013). Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mengetahui pengaruh penggunaan katalis padat dalam proses esterifikasi etil oleat dari asam oleat dan etanol.

2. Metode Penelitian

2.1 Bahan dan Alat

Bahan yang dipakai pada penelitian ini yaitu asam oleat (*Applichem* dengan kadar kemurnian 88%), Amberlyst-15 H⁺ *form wet*, Etanol absolut, dan aquades. Alat-alat yang dipakai untuk penelitian ini antara lain: tabung erlenmeyer 50 ml, 100 ml, *cabinet dryer* (Eyela Type NDS 601D), *shaker waterbath* (Memert), *stirrer* (Glas-Col), timbangan analitik (Shimadzu dan Metler), pipet mikro 100-1000 µL, 1000-5000 µL.

2.2 Prosedur Penelitian

Reaksi esterifikasi asam oleat dan etanol dilakukan menggunakan perbandingan asam oleat:etanol 1:9, dengan perbandingan katalis sebesar 5% dan 10% dari berat asam oleat yang dipakai. Perlakuan pendahuluan terhadap katalis adalah dengan merendam katalis menggunakan etanol 1:5 (v/v) selama 1 jam. Katalis yang direndam dipisahkan antara cairan dan padatan menggunakan penyaring kemudian etanol diuapkan dengan menggunakan oven pada suhu 90°C selama 16 jam. Katalis yang sudah kering dilap digunakan.

Reaksi esterifikasi terjadi dalam erlenmeyer 50 mL pada suhu 60°C pada *waterbath shaker* 150 strokes/min selama 24 jam. Setelah reaksi berlangsung, erlenmeyer didinginkan hingga suhu kamar. Pemisahan butiran katalis dilakukan dengan menggunakan metode

penyaringan. Penguapan etanol dari produk dilakukan pada suhu 80°C selama 3 jam. Penyimpanan produk dilakukan pada suhu -4 °C hingga dilakukan analisis.

Analisis etil oleat hasil esterifikasi dilakukan dengan metode spektrofotometri yang diadaptasi dari (Marseno dkk., 1998). Sebanyak 200 µL larutan sampel dimasukkan ke dalam tabung. Sampel diencerkan dengan 1800 µL isooktan dan ditambahkan 400 µL reagen CAP (tembaga(II)asetat-piridin). Sampel dicampur selama 5 menit dengan menggunakan vortex dan didiamkan selama 10 menit agar bereaksi. Peneraan spektrofotometer menggunakan panjang gelombang 715 nm. Pengurangan jumlah asam oleat sebelum dan setelah reaksi digunakan untuk menghitung jumlah ester etil oleat yang terbentuk.

3. Hasil dan Pembahasan

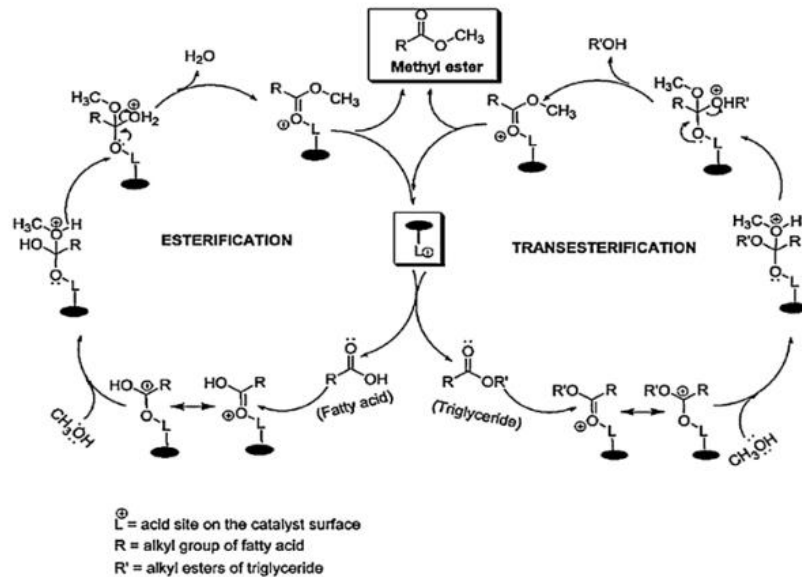
Pada reaksi pembentukan etil oleat, penggunaan katalis akan menentukan jalannya reaksi dan mempengaruhi produk yang diperoleh. Pada penelitian ini digunakan dua variasi persentase katalis padat yaitu 5% dan 10% dari berat asam lemak. Perbedaan banyaknya katalis yang digunakan berpengaruh terhadap *yield* etil oleat yang diperoleh. Data hasil esterifikasi ditampilkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Hasil Esterifikasi Etil Oleat dengan Perbedaan Persentase Penggunaan Katalis Padat Amberlyst-15

Katalis yang digunakan (%)	Yield (%)
5% dari asam oleat	57,43
10% dari asam oleat	58,41

Pada Tabel 1 diketahui bahwa penggunaan persentase katalis yang lebih besar memberikan hasil etil oleat yang lebih besar juga. Penggunaan 5% katalis memberikan *yield* etil oleat sebesar 57,43% sedangkan penggunaan 10% katalis memberikan hasil etil oleat sebesar 58,41%. Perbedaan *yield* etil oleat dikarenakan semakin besarnya jumlah katalis yang ditambahkan, maka kemungkinan terjadinya pertemuan antara substrat dengan sisi aktif katalis menjadi lebih besar sehingga terjadinya laju reaksi akan lebih baik dan *yield* produk menjadi lebih tinggi.

Terjadinya reaksi pada heterogenus katalis adalah saat gugus aktif katalis berikatan dengan atom oksigen dari gugus karboksil asam lemak. Atom oksigen tersebut kemudian akan melepaskan satu ikatannya dengan atom karbon sehingga yang semula memiliki ikatan rangkap menjadi ikatan tunggal dengan atom karbon pada gugus karboksil, yang berikatan atom karbon menjadi kelebihan proton. Atom karbon yang kelebihan proton ini akan berikatan dengan satu senyawa alkohol yang akan terikat pada atom oksigen. Selanjutnya akan terjadi pelepasan senyawa H₂O sebagai produk samping reaksi (Sani dkk., 2014). Mekanisme reaksi dijelaskan melalui Gambar 1.



Gambar 1. Mekanisme reaksi esterifikasi pada katalis asam padat (Sani dkk., 2014)

Esterifikasi etil oleat dengan menggunakan katalis padat Amberlyst-15 juga dilakukan pada kondisi suhu 60°C selama 24 jam dengan membandingkan dua perlakuan katalis, yaitu tanpa perlakuan pendahuluan dan dengan perlakuan pendahuluan. Perlakuan pendahuluan yang digunakan adalah dengan merendam katalis Amberlyst-15 dengan etanol selama 1 jam. Hasil esterifikasi etil oleat ditampilkan pada Tabel 2.

Tabel 2. Hasil Esterifikasi Etil Oleat dengan Perbedaan Perlakuan Pendahuluan terhadap Katalis Padat Amberlyst-15

Perlakuan terhadap katalis padat	Yield etil oleat (%)
Tanpa perlakuan pendahuluan	18,01
Perendaman etanol	24,54

Etil oleat yang diperoleh dari reaksi esterifikasi menggunakan katalis Amberlyst-15 tanpa perlakuan pendahuluan menunjukkan *yield* sebesar 18,01%. Sedangkan *yield* untuk esterifikasi dengan perlakuan pendahuluan perendaman etanol selama 1 jam adalah sebesar 24,54%. Perbedaan hasil esterifikasi ini terjadi karena perbedaan perlakuan terhadap katalis padat yang digunakan. Perendaman dengan etanol memungkinkan eliminasi terhadap kandungan air di dalam pori-pori katalis padat dan memperbesar kemungkinan terjadinya

reaksi esterifikasi. Keberadaan air yang dapat menghalangi terjadinya reaksi esterifikasi Etanol yang masuk ke dalam pori-pori pada saat perendaman, dapat terikat pada resin dan membantu kontak antara minyak dan sisi aktif. Hal ini akan menaikkan reaksi esterifikasi dan memberikan persentase produk etil oleat yang lebih besar.

Produksi etil oleat dalam industri makanan memberikan banyak manfaat diantaranya adalah sebagai agen pengemulsi pada senyawa aktif bahan makanan, misalnya pada apigenin. Etil oleat *food grade* diemulsikan dengan apigenin sehingga membentuk emulsi *oil in water (OW)* yang stabil hingga 30 hari penyimpanan (Abchad dkk., 2019). Apigenin merupakan senyawa yang memiliki banyak efek positif terhadap kesehatan tubuh manusia yang termasuk senyawa flavonoid yang bisa kita temukan pada parsley (*Petroselinum crispum*) (Kaiser dkk., 2013), zaitun (*Olea europaea*) dan turunannya (Aliakbarian dkk., 2014), seledri (*Apium 65 graveolens L.*) (Yan dkk., 2014).

Etil oleat juga merupakan salah satu material yang digunakan dalam perlakuan kimia sebelum proses pengeringan. Pengeringan dengan perlakuan pendahuluan menggunakan bahan kimia mempengaruhi kondisi permukaan kulit dari produk dan mampu memperbesar kehilangan air. Kehilangan air dapat terjadi karena munculnya retakan halus dan terbukanya lapisan lilin di permukaan produk terutama produk buah dan sayur. Banyak produk-produk makanan yang memiliki lapisan lilin pada permukaannya dan pencelupan pada larutan asam, basa maupun ester oleat mampu mempercepat proses pengeringannya. Waktu pengeringan jahe menjadi lebih singkat dengan perlakuan pendahuluan pencelupan dengan etil oleat alkalin, jika dibandingkan dengan pengeringan jahe tanpa perlakuan pendahuluan (Deshmukh dkk., 2013). Hasil yang sama diperoleh juga pada proses pengeringan strawberi dan aprikot, dimana pengeringan menjadi lebih efisien dengan perlakuan pendahuluan menggunakan etil oleat (Doymaz, 2008). Begitu banyak penggunaan etil oleat dalam proses pengolahan pangan menunjukkan betapa berharganya penelitian mengenai produksi etil oleat yang baik.

Amberlyst-15 merupakan katalis heterogen yang tergolong sebagai *green catalyst*. *Green Catalyst* adalah suatu katalis dimana proses kimia dibuat agar lebih ramah lingkungan dengan tetap memperhatikan *yield* yang tinggi dan selektivitas untuk produk target dan juga efisiensi energi (Deutschmann dkk., 2009). Aktivitas katalitik Amberlyst-15 tergantung pada kemampuan mengalami pengembangan (*swelling*) yang berkaitan erat dengan akses gugus aktif katalis dengan senyawa yang bereaksi. Amberlyst-15 juga memiliki permukaan yang berpori, hal ini dapat menaikkan peluang terjadinya kontak antara substrat dengan sisi aktif dari katalis. Namun kekurangan dari banyaknya pori pada katalis padat adalah dimungkinkan terjadinya adsorpsi air pada pori sehingga menghalangi terjadinya reaksi. Adanya air didalam matriks menyebabkan minyak yang bersifat hidrofobik mengalami beberapa kesulitan untuk mengakses katalis, sehingga aktivitas katalitik kemudian menurun (Park dkk., 2010).

Baik pada katalis padat yang diberikan perlakuan maupun yang tanpa perlakuan menunjukkan *yield* etil oleat yang cukup rendah dibanding hasil esterifikasi metil oleat menggunakan katalis yang sama yaitu Amberlyst-15. Menurut (Boz dkk., 2015). Esterifikasi metil oleat menggunakan Amberlyst-15 dapat menghasilkan 78% ester metil oleat.

Perbedaan ini dapat terjadi karena adanya rasio substrat yang berbeda, persentase katalis dan juga kondisi reaksi (suhu dan lama inkubasi).

4. Kesimpulan

Esterifikasi etil oleat menggunakan katalis padat Amberlyst-15 memberikan *yield* lebih tinggi dengan perlakuan pendahuluan terhadap katalis sebelum digunakan. Perlakuan pendahuluan bertujuan untuk menghilangkan kandungan air yang dapat menghalangi terjadinya reaksi esterifikasi. Esterifikasi selama 24 jam pada suhu 60°C antara etanol dan etil oleat menghasilkan 24,54% etil oleat. Penggunaan persentase katalis 5% dan 10% tidak memberikan efek signifikan terhadap hasil esterifikasi.

Penelitian ini dapat dikembangkan dengan melakukan pengujian yang lebih mendalam terhadap perlakuan pendahuluan terhadap katalis padat sebelum digunakan untuk esterifikasi etil oleat. Beberapa parameter yang dapat dipakai antara lain adalah variasi larutan perendam dan lama waktu perendaman. Lebih lanjut, untuk dapat memanfaatkan secara maksimal dari katalis padat, dapat dipertimbangkan untuk melakukan regenerasi terhadap katalis yang telah digunakan sehingga dapat memberikan nilai tambah lebih baik sesuai dengan porsinya sebagai *green catalyst*.

Pustaka

- Abcha, I., Souilem, S., Neves, M. A., Nefatti, M., Isoda, H., & Nakajima, M. (2019). Ethyl oleate food-grade O/W emulsions loaded with apigenin: Insights to their formulation characteristics and physico-chemical stability. *Food Research International*, 953-962.
- Aliakbarian, B., Casazza, A., & Perego, P. (2011). Valorization of olive oil solid waste using high pressure-high temperature reactor. *Food Chemistry* 128, 704-710.
- Boz, N., Degirmenbasi, N., & Kalyon, D. M. (2015). Esterification and transesterification of waste cooking oil Amberlyst 15 and modified Amberlyst 15 catalyst. *Applied Catalyst B: Environmental*, 723-730.
- Deshmukh, A. W., Varma, M. N., Yoo, C. K., & Wasewar, K. L. (2013). Effect of ethyl oleate pretreatment on drying of ginger: characteristics and mathematical modelling. *Journal of Chemistry*.
- Deutschmann, O., Kneozinger, H., Kochloefl, K., & Turek, T. (2009). Heterogeneous Catalyst and Solid Catalyst. In F. Ullmann, *ULLMANN'S Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.
- Doymaz, I. (2004). Effect of dipping treatment on air drying of plums. *Journal Food Eng*, 64, 465-470.
- Doymaz, I. (2008). Convective drying kinetics of strawberry. *Chemical Engineering and Processing*, 5, 914-919.
- Ergunes, G., & Tarhan, S. (2006). Color retention of red peppers by chemical pretreatments during greenhouse and open sun drying. *Journal of Food Eng*, 76, 446-452.
- Fessenden, R., & Fessenden, J. (1990). *Organic Chemistry*. California: Brooks/Cole.

- Fujita, Y., & Sakai, T. (2022). *Cleaning agent composition and cleaning method*. Japan: Kao Corporation.
- Kaiser, A., Carle, R., & Kammerer, D. (2013). Effects of blanching on polyphenol stability of innovative paste-like parsley (*Petroselinum crispum* (Mill.) Nym ex A. W. Hill) and marjoram (*Origanum majorana* L.) products. *Food Chemistry* 138, 1648-1656.
- Kejing, A., Manqin, F., Hao, Z., Daobang, T., Yujuan, X., & Gengsheng, X. (2019). Effect of ethyl oleate pretreatment on blueberry (*Vaccinium corymbosum* L.): drying kinetics, antioxidant activity, and structure of wax layer. *J Food Sci Technol*, 56, 783-791.
- Liu, Y. H., Liu, Q. S., & Zhang, Z. H. (2008). Amberlyst-15 as a new and reusable catalyst for regioselective ring-opening reactions of epoxides to alkoxy alcohols. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 42-46.
- Marseno, D., Indrati, R., & Ohta. (1998). A Simplified method for determination of free fatty acid for soluble and immobilized lipase assay. *Indonesian Food and Nutrition Progress*, 79-83.
- Park, J., Kim, D. K., & Lee, S. J. (2010). Esterification of free fatty acids using water-tolerable Amberlyst as a heterogeneous catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 101, 62-65.
- Rena, H. X., Yinga, H. J., Ouyanga, P. K., Xuc, P., & Liu, J. (2013). Catalyzed synthesis of poly (l-lactic acid) by macroporous resin Amberlyst-15 composite lactate utilizing melting polycondensation. *Journal of Molecular Catalysis A; Chemical*, 366, 22-29.
- Sani, Y., Wan Daun, W. M., & Abdul Aziz, A. (2014). Activity of solid acid catalyst for biodiesel production: A critical Review. *Applied Catalysis A: General*, 470, 140-161.
- Tariq, M., Ali, S., & Khalid, N. (2012). Cativity of homogeneous and heterogeneous catalyst, spectroscopic and chromatographic characterization of biodiesel: A review. *Renewable Sustainable Energy Reviews*, 16, 6303-6316.
- Yan, J., Yu, L., Xu, S., Gu, W., & Zhu, W. (2014). Apigenin accumulation and expression analysis of apigenin biosynthesis relative genes in celery. *Scientia Horticulture*, 165, 218-224.
- Zhang, Y., Dube, M., Mc Lean, D., & Kates, M. (2003). Biodiesel production from waste cooking oil: process design and technological assessment. *Bioresource Technology*, 89,1-16.