



Seminar Nasional Ilmu Teknik dan Aplikasi Industri (SINTA)

Homepage: sinta.eng.unila.ac.id



Paper review kinetika gliserolisis asam lemak menggunakan katalis dalam sintesa monogliserida

Aisha F^{a,*}, Zahrina I^a dan Sunarno^a

^a Jurusan Teknik Kimia Universitas Riau, Kampus Bina Widya KM. 12,5, Simpang Baru, Kecamatan Tampan, Pekanbaru 28293

INFORMASI ARTIKEL

ABSTRAK

Riwayat artikel:

Diterima tgl/bln/tahun

Direvisi tgl/bln/tahun

Kata kunci:

Monogliserida

Gliserolisis Asam Lemak

Kinetika

Katalis

Natural Deep Eutectic Solvents

Artikel ini membahas mengenai kinetika reaksi gliserolisis asam lemak menggunakan katalis dalam menghasilkan monogliserida. Hal ini dikarenakan oleh semakin meningkatnya permintaan monogliserida sebagai agen pengemulsi dalam industri bahan makanan menyebabkan penelitian mengenai kinetika reaksi gliserolisis asam lemak menggunakan katalis untuk menghasilkan proses yang lebih efisien dengan selektivitas monogliserida tinggi. Industri monogliserida konvensional menggunakan katalis homogen asam seperti NaOH, KOH, Ca(OH)₂ dan PTSA memerlukan penggunaan energi yang besar, pemisahan katalis yang rumit, bersifat korosif, produk berwarna gelap dan berbau terbakar. Sebagai alternatif, sejumlah penelitian melakukan sintesa monogliserida menggunakan katalis enzim dan heterogen. Walaupun gliserolisis asam lemak menggunakan katalis enzim lebih ramah lingkungan dan dapat beroperasi pada suhu reaksi yang lebih rendah, namun kinetika reaksi cenderung lambat dan preparasi katalis rumit dan mahal. Gliserolisis asam lemak menggunakan katalis heterogen pada suhu reaksi moderat menghasilkan selektivitas monogliserida yang lebih tinggi jika dibandingkan dengan katalis homogen dan enzim. Namun, selektivitas ukuran pori terhadap aktivitas katalitiknya dan solubilisasi katalis yang rendah sehingga memerlukan pelarut yang sesuai menjadi tantangan penggunaannya dalam gliserolisis asam lemak. Katalis organik NADES turut dikaji dalam gliserolisis asam lemak karena memiliki kelebihan seperti kurang beracun, sifat fisika kimia yang mudah untuk dimodifikasi, stabilitas termal dan kimia yang tinggi, dapat berlangsung pada suhu moderat, regenerasi katalis yang baik dan menghasilkan selektivitas monogliserida yang tinggi.

1. Pendahuluan

Peningkatan produksi biodiesel dunia menyebabkan produksi gliserol dalam jumlah surplus yang mempengaruhi masalah ekonomi dan lingkungan. Harga gliserol yang semakin turun menyebabkan produsen menjual gliserol tanpa proses pemurnian. Maka dari itu, sangat penting untuk mengembangkan proses untuk menghasilkan produk yang bernilai tinggi

menggunakan bahan baku gliserol, salah satunya adalah monogliserida dan turunan esternya (Hue dkk., 2019; Rane dkk., 2016).

Transformasi gliserol kepada monogliserida mempunyai aplikasi yang signifikan dalam industri makanan, farmaseutikal, kosmetik dan deterjen dan bahan makanan (Freitas dkk., 2010; Kotwal dkk., 2011; Lauridsen, 1976; Corma dkk., 2007). Sebanyak 80-90%

* Penulis korespondensi.

E-mail: farra.aisha7394@grad.unri.ac.id

monogliserida paling banyak digunakan dalam industri bahan pembuatan makanan berbanding industri lainnya. Monogliserida sebagai agen pengemulsi digunakan untuk membuat roti, eskrim, mie, makaroni, pasta, selai dan margarin (Hue dkk., 2019). Permintaan pasar global terhadap agen pengemulsi (emulsifier) mencapai 2.6 juta tons pada tahun 2017 dan dijangkakan semakin meningkat di tahun berikutnya (Nitbani dkk., 2020). Dengan permintaan pasar yang besar dari industri makanan, beberapa produsen diharapkan untuk menghasilkan monogliserida dengan kemurnian >90% (Konwar dkk., 2016).

Sintesa monogliserida pada umumnya diperoleh melalui dua proses yaitu: (1) transesterifikasi trigliserida, (2) esterifikasi gliserol dengan asam lemak (Pouilloux dkk., 1999; Mostafa dkk., 2013). Esterifikasi gliserol dengan asam lemak (gliserolisis asam lemak) merupakan metode yang lebih selektif dan efisien dari segi biaya bahan baku berbanding dengan proses transesterifikasi trigliserida (Singh dkk., 2013; Kapoor dkk., 2012). Hal ini dikarenakan oleh gliserolisis asam lemak dapat berlangsung pada suhu reaksi yang lebih rendah (<260°C) dan waktu reaksi yang lebih cepat menggunakan katalis asam (H_2SO_4 , H_3PO_4) jika dibandingkan dengan transesterifikasi trigliserida menggunakan katalis basa ($NaOH$, KOH , $Ca(OH)_2$) (Fregolente dkk., 2008; Mostafa dkk., 2013; Konwar dkk., 2016; Rarokar dkk., 2017). Penggunaan suhu reaksi yang terlalu tinggi dapat menghasilkan produk sampingan dan mempengaruhi kualitas produk seperti monogliserida yang dihasilkan berwarna gelap dan berbau terbakar (Konwar dkk., 2016).

Berdasarkan kepentingan sintesa MG dalam industri, kinetika reaksi gliserolisis asam lemak menggunakan katalis homogen maupun heterogen menjadi fokus utama dalam artikel ini. Rumus model kinetika yang sesuai dapat digunakan untuk mendesain suatu proses pada kondisi optimum dan meningkatkan skala produksi (Suriaini dkk., 2020). Selain itu, katalis alternatif NADES turut dicadangkan dalam artikel ini sebagai upaya optimasi dalam sintesa monogliserida.

2. Katalis Dalam Gliserolisis Asam Lemak

2.1. Katalis homogen

Sebanyak 80% industri monogliserida menggunakan katalis homogen asam dalam gliserolisis asam lemak seperti asam sulfat, asam fosfat, asam sulfat organik (Konwar dkk., 2016; Pouilloux dkk., 1999; Moquin, 2008; Mostafa dkk., 2013). Misalnya, Pouilloux dkk (1999) melaporkan dengan kondisi operasi rasio mol gliserol-asam laurat dan oleat (1:1), berat katalis H_2SO_4 5%, kecepatan pengadukan 650 rpm, suhu reaksi 125°C dan waktu reaksi selama 72 menit menghasilkan selektivitas monogliserida sebesar 85%. Namun,

penggunaan katalis asam homogen dalam gliserolisis memberikan beberapa kelemahan seperti bersifat korosif, proses pemisahan katalis yang rumit dan merusak lingkungan (Rarokar dkk., 2017; Mocquin, 2005).

2.2. Katalis Enzim

Beberapa peneliti lainnya turut melaporkan penggunaan katalis enzim dalam gliserolisis asam lemak seperti Lipase-SiO₂-PVA (Freitas dkk., 2010), CLEA (*cross-linked enzyme aggregates*), PCMCs (*protein coated microcrystals*), CLPCMCs (*cross-linked protein coated microcrystals*) dari *Candida antarctica* lipase B (Kapoor dkk., 2012), lipase dari *Candida antarctica* B, *Thermomyces lanuginosus*, *Rhizomucor miehei*, *Candida rugosa* dan *Aspergillus niger* (Fregolente dkk., 2008). Katalis enzim menghasilkan selektivitas monogliserida yang cukup tinggi (59%-87%) dengan suhu reaksi yang lebih rendah (50°-65°C) berbanding katalis kimiawi homogen (>120°C), akan tetapi katalis enzim juga memiliki beberapa kelemahan yaitu reaksi kinetika yang lambat, bahan baku yang mahal, selektivitas enzim pada kondisi khusus, preparasi katalis yang rumit dan memerlukan proses vakum distilasi untuk pemurnian produk (Fregolente dkk., 2008; Rarokar dkk., 2017).

2.3. Katalis Heterogen

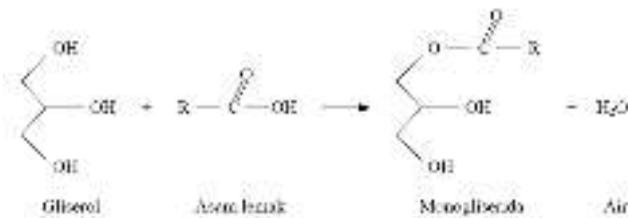
Dikarenakan oleh adanya kelemahan pada penggunaan katalis homogen dan enzim dalam reaksi gliserolisis asam lemak, katalis heterogen turut dikaji dalam pengembangan sintesa monogliserida. Katalis heterogen dipilih karena katalis lebih mudah dipisahkan, stabil secara termal dan kimia, berlangsung pada waktu reaksi yang relatif singkat, suhu reaksi yang rendah (100°C-125°C), konversi asam lemak dan selektivitas MG yang dihasilkan lebih tinggi jika dibandingkan dengan katalis homogen dan enzim (Konwar dkk., 2016).

Misalnya, katalis heterogen berbasis zeolit yang dilaporkan oleh beberapa peneliti adalah H-ZSM-5, H-Y (Konwar dkk., 2016), Ultrastable Y (Wee dkk., 2013) dan ZnO/ β -zeolit (Singh dkk., 2013). Selektivitas MG yang dihasilkan relatif tinggi (78%-90%) dengan suhu reaksi moderat (120°C-150°C) dan waktu reaksi selama 3-6 jam. Disamping itu, adapula jenis katalis heterogen resin penukar ion yang telah dilaporkan oleh beberapa peneliti seperti Amberlyst 15 (Bossaert dkk., 1999), Amberlyst 31, Amberlyst 16 dan K1481 (Pouilloux dkk., 1999). Selektivitas MG menggunakan katalis heterogen resin penukar ion seperti Amberlyst 15 (Bossaert dkk., 1999) cenderung lebih rendah yakni hanya sebesar 44%. Manakala selektivitas MG menggunakan katalis resin penukar ion Amberlyst 16, Amberlyst 31, K1481 yang dilaporkan oleh Pouilloux

dkk. (1999) menunjukkan hasil yang lebih tinggi. Hal ini dikarenakan oleh berat katalis Amberlyst 15 (5%) yang digunakan lebih sedikit jika dibandingkan dengan katalis Amberlyst 16 (10%) dalam gliserolisis asam lemak. Dapat disimpulkan pula bahwa reaksi menggunakan katalis resin penukar ion berlangsung sangat lama (10-24 jam) dan memerlukan berat katalis hingga 10% untuk menghasilkan selektivitas MG yang tinggi. Hal ini sangat berdampak pada penggunaan energi yang besar.

3. Kinetika Gliserolisis Asam Lemak

Reaksi esterifikasi gliserol dan asam lemak merupakan reaksi reversibel yang melibatkan pembentukan dan transformasi timbal balik monogliserida, digliserida dan trigliserida. Namun, hasil produksi sebenarnya adalah reaksi irreversibel dengan asumsi bahwa MG, DG dan TG yang dihasilkan adalah setara dengan pengurangan kandungan asam lemak (Li dkk., 2022). Ireversibilitas ini juga dikarenakan oleh penghilangan air dari senyawa organik kepada senyawa gliserol selama reaksi berlangsung (Singh dkk., 2013). Skema reaksi dalam sintesa monogliserida dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Skema reaksi gliserolisis asam lemak

Beberapa peneliti melaporkan bahwa esterifikasi gliserol dengan asam lemak merupakan reaksi *irreversible* orde dua (Guner dkk., 1996; Hermida dkk., 2011; Singh dkk., 2013; Hoo dan Abdullah, 2015; Setiadi dkk., 2016; Zhang dkk., 2020; Li dkk., 2022). Hal ini dikarenakan oleh lebihnya konsentrasi gliserol terhadap asam lemak dan juga pengaruh dari berat katalis (Hoo dan Abdullah, 2015; Williamson dkk., 2017). Selain itu, peneliti Macierzenka dan Szelag (2004) turut melaporkan bahwa reaksi gliserolisis asam lemak merupakan reaksi orde satu jika menggunakan konsentrasi reaktan dengan rasio mol yang sama (1:1). Peneliti Williamson dkk. (2017) turut mengkaji pendekatan model kinetika reaksi pseudo orde satu dengan nilai R^2 (0.9976-0.9982). Asumsi yang digunakan dalam kajiannya adalah tingginya rasio mol gliserol berbanding dengan asam oleat sehingga terjadinya kelebihan gliserol di dalam reaksi.

Untuk mengetahui pendekatan model kinetika reaksi yang sesuai, dilakukan pengeplotan menggunakan data eksperimen pada berbagai variasi suhu dan waktu dengan nilai R^2 mendekati 1. Melalui pengeplotan, *slope*

kurva tersebut dapat ditentukan nilai konstanta reaksi (k) pada setiap variasi suhu. Berbagai rumus model kinetika yang telah divalidasi oleh peneliti sebelumnya dirangkum pada Tabel 1.

Dari nilai k yang diperoleh, energi aktivasi (E_a) dan faktor tumbukan (A) dapat dihitung dengan persamaan Arrhenius,

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (1)$$

Persamaan (1) dapat ditulis dengan mengambil logaritmanya menjadi,

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (2)$$

Melalui pengeplotan nilai k pada sumbu y dan suhu pada sumbu x, maka akan diperoleh nilai energi aktivasi (E_a) dan faktor tumbukan (A). Energi aktivasi dalam gliserolisis asam lemak menggunakan katalis yang telah dilaporkan oleh peneliti-peneliti sebelumnya ditunjukkan pada Tabel 2.

Selain itu, Hoo dan Abdullah (2015) turut melaporkan kajian kinetika gliserolisis asam laurat menggunakan katalis asam 12-tungsten fosforat SBA-15. Dengan membandingkan pendekatan model kinetika orde 0, satu dan dua, maka diperoleh data yang sesuai dengan data eksperimen menggunakan pendekatan model kinetika orde dua. Hal ini dikarenakan oleh tingginya pemuatan katalis (40 wt%) yang digunakan dalam gliserolisis asam lemak mempengaruhi laju reaksinya. Hasil energi aktivasi terendah dari gliserolisis asam laurat yang diperoleh adalah 35.62 kJ/mol pada kondisi suhu optimum 140°C. Dalam kajian kinetika gliserolisis asam lemak menggunakan katalis zeolit 3A untuk menghasilkan monodiasilgliserol yang dilakukan oleh Akhmad (2019) menunjukkan bahwa pemilihan model orde dua adalah permodelan yang sangat tepat karena hanya memiliki ralat eror 2% berbanding pendekatan model reaksi orde satu dengan ralat eror 9%. Hasil konversi tertinggi (91%) diperoleh pada suhu 80°C dengan energi aktivasi (E_a) 8688,13 J/mol. K dan faktor tumbukan sebesar (A) 0,3295 l/menit.

Adapun beberapa faktor yang mempengaruhi kinetika reaksi gliserolisis asam lemak adalah konsentrasi reaktan, suhu, panjang rantai asam lemak, waktu reaksi serta berat dan jenis katalis (Macierzenka dan Szelag, 2004; Williamson dkk., 2017; Zhang dkk., 2020).

3.1. Suhu

Suhu dilaporkan mempengaruhi nilai konstanta reaksi (k) dan waktu maksimum (t_{max}) dalam gliserolisis asam lemak. Dengan meningkatkan suhu reaksi maka nilai k menjadi lebih besar manakala nilai (t_{max}) menjadi

Tabel 1. Kinetika dan orde reaksi gliserolisis asam lemak

Rumus Kinetika	Asumsi	Orde Reaksi	Kondisi Proses	Peneliti
$r_G = -\frac{d C_{Gli}}{dt} = k C_{Gli}$	<ul style="list-style-type: none"> • Irreversibel • Laju reaksi bergantung terhadap konsentrasi gliserol 	1	Rasio mol gliserol-asam lemak-katalis ZnC 1:1:0.05, suhu reaksi 130°C - 160°C, waktu reaksi 6 jam	Macierzanka dan Szlag (2004)
$r_{AL} = -C_{ALO} \frac{dX_{AL}}{dt} = k (C_{ALO} - C_{ALO} X_{AL}) (C_{Gli} - C_{ALO} X_{AL})$	<ul style="list-style-type: none"> • Irreversibel 	2	Rasio mol gliserol-asam lemak 1:1, berat katalis besi oksida sulfat 0.3%, suhu reaksi 180°C - 240°C, waktu reaksi 200 menit	Guner dkk. (1996)
$r_{AL} = -\frac{d[C_{ALO}(1 - X_{AL})]}{dt} = k$	<ul style="list-style-type: none"> • Irreversibel • Produk MG setara dengan pengurangan kandungan asam lemak 	1	Rasio mol gliserol-asam lemak (1:1), tanpa katalis, suhu reaksi 200°C-240°C, waktu reaksi 150 menit	Li dkk. (2022)
$r_{AL} = -\frac{d[C_{AL}]}{dt} = k C_{AL}^2$	<ul style="list-style-type: none"> • Irreversibel • Konsentrasi gliserol berlebih 	2	Rasio mol gliserol-asam lemak (3:1), berat katalis zeolit alam bayah 9% terhadap reaktan total, suhu reaksi 140 °C-220°C, waktu reaksi 90 menit	Setiadi dkk. (2016)
$r_{MG} = \frac{n}{V_{org}} \frac{dX_{MG}}{dt} = k_1(X_{AL}X_{Gli}) - k_2(X_{MG} X_{Gli})$	<ul style="list-style-type: none"> • Irreversibel • Pembentukan trigliserida diabaikan • Konversi tidak dipengaruhi oleh konsentrasi katalis optimum 	2	Rasio mol gliserol-asam lemak (4:1), berat katalis seng oksida/zeolit 0.5%, suhu reaksi 140°C-160°C, waktu reaksi 400 menit	Singh dkk. (2013)
$r_{AL} = -\left(\frac{1}{Kat(g)}\right) \frac{dC_{AL}}{dt} = k_1 C_{Gli} C_{AL}$	<ul style="list-style-type: none"> • Irreversibel • Konsentrasi gliserol dan asam lemak setara 	2	Rasio mol gliserol-asam lemak (1:1), berat katalis HSO ₃ SBA-15 5%, suhu reaksi 140°C-160°C, waktu reaksi 7 jam	Hermida dkk. (2011)
$r = -\frac{d[X_{AL}]}{dt} = k (1 - X_{AL})$	<ul style="list-style-type: none"> • Irreversibel • Rasio mol gliserol berlebih 	1	Rasio mol gliserol-asam lemak (6:1), berat katalis DES berbasis fosfonium 5%, suhu reaksi 120°C-150°C, waktu reaksi 270 menit	Williamson dkk. (2017)

lebih kecil. Ketika suhu dinaikkan maka energi yang dimiliki molekul-molekul pereaksi bertambah besar melebihi energi aktivasi sehingga tumbukan antara molekul menjadi meningkat yang mengakibatkan laju reaksi terjadi lebih cepat (Setiadi dkk., 2016). Selektivitas monogliserida yang dihasilkan pada umumnya menjadi lebih besar seiring dengan kenaikan suhu. Akan tetapi, jika reaksi telah mencapai kesetimbangan kenaikan suhu tidak lagi mempengaruhi *yield* MG. Williamson dkk. (2017) melakukan kajian gliserolisis asam lemak pada variasi suhu reaksi 120°C, 150°C dan 180°C, berat katalis DES 5% dan rasio mol gliserol-asam oleat (6:1) memilih kondisi suhu optimum 150°C dan waktu maksimum 30 menit dengan perolehan konversi tertinggi (95%) dan energi aktivasi sebesar 54.64 kJ/mol.

3.2. Panjang rantai asam lemak

Dalam gliserolis asam lemak, nilai konstanta reaksi (k) dipengaruhi oleh jumlah rantai karbon asam lemak. Semakin panjang rantai karbon asam lemak, semakin kecil nilai k yang diperoleh. Dalam kajian yang dilakukan oleh Macierzanka dan Szlag (2004), asam laurat (C12:0), asam miristat (C14:0), asam palmitat (C16:0) dan asam stearat (C18:0) yang digunakan dalam proses gliserolisis dengan rasio mol gliserol-asam lemak-katalis heterogen ZnC (1:1:0,0025) pada suhu 150°C memberikan nilai k_1 dan selektivitas MG yang lebih besar serta energi aktivasi terendah menggunakan asam stearat berbanding asam lemak lainnya. Hal ini menunjukkan bahwa asam lemak dengan rantai karbon panjang menjadi kurang reaktif berbanding dengan asam lemak dari karbon rantai pendek. Hal ini dikarenakan oleh adanya perbedaan struktur mikroemulsi yang terbentuk selama reaksi sehingga mempengaruhi laju reaksi ($-rA$). Selain itu, proses gliserolisis yang menggunakan asam lemak rantai karbon pendek dapat mengurangi nilai waktu maksimum (t_{max}) (Macierzenka dan Szlag, 2004).

3.3. Konsentrasi katalis

Konsentrasi katalis dilaporkan dapat mempengaruhi nilai konstanta reaksi. Hal ini dikarenakan oleh besarnya luas permukaan katalis yang bereaksi dengan asam lemak dan gliserol untuk mempercepat reaksi gliserolisis. Semakin besar konsentrasi katalis yang digunakan maka nilai k semakin kecil. Hal ini juga mempengaruhi nilai waktu maksimum (t_{max}) dimana konsentrasi katalis yang sedikit memberikan nilai (t_{max}) yang lebih kecil. Hal ini dikarenakan oleh dengan bertambahnya konsentrasi katalis maka semakin besarnya aktivitas katalitik yang terjadi dalam reaksi. Dalam kajian yang telah dijalankan oleh Williamson dkk. (2017) dengan menggunakan variasi pemuatan

katalis DES berbasis fosfonium (1,3 dan 5 wt%) menunjukkan energi aktivasi terendah diperoleh dari pemuatan katalis DES sebanyak 5 wt%.

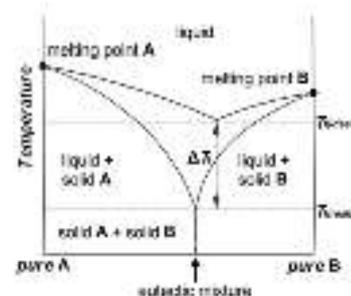
3.4. Rasio mol reaktan

Pada umumnya, rasio mol reaktan (asam lemak-gliserol) dapat meningkatkan laju reaksi terutama dengan menambah reaktan gliserol. Misalnya dalam kajian Singh dkk. (2013), laju reaksi meningkat dengan penambahan rasio mol reaktan (asam oleat-gliserol) dari 1:2 ke 1:4. Hal ini dikarenakan oleh semakin banyak mol gliserol ditambahkan ke dalam sistem, maka semakin banyak pula tempat untuk terikatnya asam-asam lemak sehingga probabilitas konversi asam lemak menjadi lebih besar. Akan tetapi, penambahan rasio mol lebih lanjut dari 1:4 ke 1:6 tidak memberikan perubahan laju reaksi yang signifikan. Hal ini dikarenakan oleh ketika rasio mol ditambahkan secara berlebihan akan menyebabkan jumlah terjadinya tumbukan antara kedua molekul reaktan menjadi sedikit (Setiadi dkk., 2016).

4. Katalis NADES (*Natural Deep Eutectic Solvents*)

NADES memiliki kelebihan jika dibandingkan dengan katalis lain karena keragaman sifat fisika-kimia (sifat fisika-kimianya dapat diubah dengan memvariasikan jenis HBA dan HBD), harga bahan baku yang murah, kemurnian yang tinggi, bersifat *biodegradable* dan tidak mudah menguap sehingga ramah lingkungan (Bi dkk., 2013; Chemat dkk., 2016).

NADES dibentuk melalui campuran dua komponen yang terdiri dari *hydrogen bond acceptor* (HBA) garam amonia kuarterner seperti betain dan kolin, dan *hydrogen bond donor* (HBD) seperti gula, asam organik dan poliol. Dua komponen penyusun ini dicampurkan dengan rasio molar tertentu yang dipanaskan pada suhu 80°C dan menghasilkan campuran eutektik baru dengan titik beku yang lebih rendah dari titik beku komponen penyusunnya (Zahrina dkk., 2018). Representasi diagram skematis dari titik eutektik DES dapat dilihat pada Gambar 2.



Gambar 2. Representasi diagram skematis dari titik eutektik dua komponen

Komponen NADES yang baik akan membentuk cairan bening dan stabil manakala komponen NADES

yang tidak baik cenderung membentuk cairan yang tidak stabil seperti adanya endapan dan mudah kembali kepada bentuk padatan.

Williamson dkk. (2017) mengkaji untuk pertama kalinya menggunakan asam oleik dan gliserol dengan rasio molar (1:6) menggunakan DES berbasis fosfonium sebagai katalis. Efisiensi konversi asam lemak dalam gliserolisis dikaji melalui efek suhu reaksi (120°C, 150°C dan 180°C) dan konsentrasi DES sebagai katalis (1,3 dan 5 wt%). Kajiannya melaporkan bahwa kondisi reaksi optimum dengan selektivitas MG (85%) dicapai pada suhu 150°C, 5 wt% DES katalis, 95% konversi asam lemak dalam 30 menit waktu reaksi. Selain itu, kajiannya turut melaporkan regenerasi katalis DES

dapat digunakan berulang kali tanpa menyebabkan penurunan konversi yang signifikan (Williamson dkk., 2017; Laisa, 2019).

5. Peluang Katalis NADES dalam Gliserolisis Asam Lemak

Dengan meninjau dari aspek keenomisan proses dan dampaknya terhadap lingkungan, sintesa MG dalam proses gliserolisis asam lemak memerlukan alternatif katalis yang efisien serta menghasilkan selektivitas monogliserida yang tinggi. Kandidat katalis alternatif yang diusulkan dalam artikel ini adalah *Natural Deep Eutectic Solvents* (NADES). NADES mempunyai

Tabel 2. Energi aktivasi gliserolisis asam lemak

Asam Lemak	Katalis	Kondisi Optimum	Selektivitas Monogliserida	Energi Aktivasi	Peneliti
Asam laurat (C12:0)	ZnC	Rasio mol gliserol-asam lemak (1:1), berat katalis 0.025%, waktu reaksi 6 jam, suhu reaksi 130°C-160°C	45.6%	50.2 kJ/mol	Macierzanka dan Szlag (2004)
Asam miristat (C14:0)	ZnC	Rasio mol gliserol-asam lemak (1:1), berat katalis 0.025%, waktu reaksi 6 jam, suhu reaksi 130°C-160°C	43.3%	52.5 kJ/mol	Macierzanka dan Szlag (2004)
Asam palmitat (C16:0)	ZnC	Rasio mol gliserol-asam lemak (1:1), berat katalis 0.025%, waktu reaksi 6 jam, suhu reaksi 130°C-160°C	44.4%	52.3 kJ/mol	Macierzanka dan Szlag (2004)
Asam stearat (C18:0)	ZnC	Rasio mol gliserol-asam lemak (1:1), berat katalis 0.025%, waktu reaksi 6 jam, suhu reaksi 130°C-160°C	42%	52.2 kJ/mol	Macierzanka dan Szlag (2004)
Asam oleat (C18:1)	ZnO/zeolit	Rasio mol gliserol-asam oleat (4:1), berat katalis 0.5%, waktu reaksi 350 menit, suhu reaksi 140°C-160°C	60-90%	44.99 kJ/mol	Singh dkk. (2013)
Asam laurat (C12:0)	HSO ₃ SBA-15	Rasio mol gliserol-asam laurat (4:1), berat katalis 5%, waktu reaksi 7 jam, suhu reaksi 140°C-160°C	69-70.2%	42 kJ/mol	Hermida dkk. (2015)
Asam oleat (C18:1)	H-Zeolit alam bayah	Rasio mol gliserol asam oleat (3:1), berat katalis 9% terhadap total reaktan, waktu reaksi 90 menit, suhu reaksi 140°C-220°C	55.47%	34.06 kJ/mol	Setiadi dkk. (2016)
Asam oleat (C18:1)	DES	Rasio mol gliserol-asam oleat (6:1), berat katalis 5%, waktu reaksi 30 menit, suhu reaksi 120°C-180°C	85%	54.64 kJ/mol	Williamson dkk. (2017)

kelebihan jika dibandingkan dengan jenis katalis lainnya seperti preparasi katalis yang singkat, murah biaya, memiliki stabilitas termal dan kimia yang tinggi, kurang beracun dan kemampuan regenerasi katalis yang baik (Kalhor dan Gandhi, 2019; Williamson dkk., 2017; Laisa, 2019).

Katalis NADES dipilih karena lebih mudah dimodifikasi (HBA dan HBD) sesuai dengan selektivitas produk, solubilitas, viskositas dan asiditasnya. Reaksi gliserolisis melibatkan substitusi asil nukleofilik dari katalis bersifat asam. Namun, gliserol sebagai nukleofil tidak cukup kuat untuk menyerang gugus karbonil pada asam lemak. Oleh karena itu, katalis asam dengan katalitik tinggi dapat meningkatkan protonasi gugus karbonil untuk mempercepat laju reaksi (Williamson dkk., 2017; Nitbani dkk., 2020). Kedua reaktan (gliserol dan asam lemak) yang mempunyai gugus hidroksil dapat membentuk ikatan hidrogen dengan NADES sebagai pendonor ikatan hidrogen. Williamson dkk. (2017) melakukan penelitian menggunakan katalis DES berbasis *phosponium* dan diperoleh pH katalis DES < 2,5. Laisa (2019) turut melaporkan pH katalis NADES betain hidroklorida (HBA) dengan asam sitrat dan propionat (HBD) memiliki pH < 0.74. Berdasarkan hasil penelitiannya, konversi asam lemak tertinggi (90.34%) dihasilkan melalui penggunaan katalis NADES dengan pH yang lebih rendah (0.07). Dengan mempertimbangkan strukturnya, senyawa dengan gugus hidroksil atau karboksil yang lebih banyak menyebabkan terbentuknya ikatan hidrogen yang lebih banyak pula sehingga meningkatkan kestabilan DES (Felita, 2014). Selain itu, struktur spasial dari senyawa pembentuk NADES juga menentukan karakteristiknya. Senyawa dengan struktur sederhana memudahkan anion berikatan dengan gugus O-H dari HBD karena tidak ada halangan sterik dari strukturnya (Dai dkk., 2013). Halangan sterik ini menyebabkan terbentuknya konformasi kaku yang menandakan bahwa sistem NADES memiliki tegangan permukaan yang tinggi sehingga dibutuhkan energi yang lebih tinggi untuk penetrasi senyawa aktif hingga membentuk ikatan hidrogen dengan anion klorida (Felita, 2014).

Selain itu, kemudahan penggunaan kembali dan pemulihan dari katalis NADES memberikan proses yang lebih efisien dan ramah lingkungan (Zhang dkk., 2020). Williamson dkk. (2017) dan Laisa (2019) telah melakukan ujian regenerasi katalis DES dan NADES yang dapat digunakan setelah tiga kali penggunaan tanpa menurunkan konversi reaksi yang signifikan. Densitas NADES yang lebih tinggi berbanding asam lemak akan terbentuk dilapisan bawah bersama dengan gliserol sehingga pemulihan katalis menjadi lebih mudah (Williamson dkk., 2017).

Selain sebagai katalis, NADES juga bertindak sebagai *co-solvent* untuk meningkatkan solubilisasi

gliserol dan asam lemak sehingga konversi yang dihasilkan semakin tinggi dalam waktu reaksi yang lebih cepat. Hal ini dikarenakan oleh NADES memiliki gugus hidrofobik dan hidrofilik yang dapat meningkatkan kelarutan minyak dan gliserol sehingga reaksi homogen secara keseluruhan dapat dicapai menggunakan *co-solvent* dan keterbatasan transfer massa dapat diatasi (Muyassaroh dkk., 2014; Hamerski dkk., 2015).

6. Kesimpulan

Pemilihan katalis yang tepat dalam industri monogliserida sangat penting karena tidak hanya mempercepat laju reaksi tetapi juga harus memiliki proses yang efisien, berbahan baku murah dan ramah lingkungan. Sintesa monogliserida konvensional seperti gliserolisis asam lemak menggunakan katalis homogen asam cenderung berlangsung pada suhu tinggi, selektivitas monogliserida yang rendah dan regenerasi katalis yang rumit. Maka dari itu, beberapa peneliti mengkaji katalis enzim dan heterogen untuk mengatasi kelemahan yang dihadapi menggunakan katalis homogen. Walaupun selektivitas monogliserida yang dihasilkan adalah lebih tinggi menggunakan katalis enzim dan heterogen pada suhu reaksi yang lebih rendah, akan tetapi waktu reaksi dan preparasi katalis yang rumit membatasi penggunaannya dalam proses gliserolisis asam lemak. Selain itu, katalis heterogen memerlukan pelarut sesuai untuk meningkatkan solubilisasi katalis terhadap asam lemak dan gliserol. Waktu reaksi yang terlalu lama dan penambahan pelarut memerlukan biaya dan penggunaan energi yang besar. Katalis NADES hadir sebagai alternatif katalis berbahan baku murah, preparasi mudah dan ramah lingkungan juga dapat menghasilkan selektivitas monogliserida yang cukup tinggi. Gliserolisis asam lemak menggunakan katalis NADES dapat berlangsung pada suhu reaksi moderat, waktu reaksi yang singkat serta regenerasi katalis yang baik. Karakteristik fisika-kimia NADES seperti viskositas, asiditas, densitas, solubilitas dan titik leleh dapat dimodifikasikan sesuai dengan produk yang diinginkan. Selain sebagai katalis, NADES yang mempunyai juga dapat bertindak sebagai *co-solvent* untuk meningkatkan kelarutan gliserol dan asam lemak sehingga konversi yang dihasilkan akan lebih tinggi. Berdasarkan alasan-alasan diatas, katalis NADES dapat meminimalisir penggunaan energi dan biaya proses sehingga penggunaannya dalam optimasi sintesa monogliserida komersil sangat menguntungkan jika dibandingkan dengan katalis jenis lainnya.

Notasi

C_{Gli} = konsentrasi gliserol

C_{AL} = konsentrasi asam lemak

C_{ALO} = konsentrasi awal asam lemak
 C_{Glio} = konsentrasi awal gliserol
 X_{AL} = konversi asam lemak
 r = laju reaksi, mol/menit
 t = waktu, menit
 k = konstanta laju reaksi, $\text{kmol kg}^{-1} \text{min}^{-1}$
 n = penahanan molar awal, kmol
 V_{org} = volume fase organik, liter
 Kat = katalis, gram
 A = faktor tumbukan
 E_a = energi aktivasi, kJ/mol
 R = konstanta gas ideal, kJ/mol. K
 T = suhu, K

Daftar Pustaka

- Bi, W., Tian, M., Row, K.H. (2013) Evaluation of alcohol-based Deep Eutectic Solvent in extraction and determination of flavonoids with response surface methodology optimization, *Journal of Chromatography A*, 1285, 22–30.
- Bossaert, W.D., De Vos, D.E., Van Rhijn, W.M., Bullen, J., Grobet, P.J., Jacobs, P.A. (1999) Mesoporous sulfonic acids as selective heterogenous catalysts for the synthesis of monoglycerides, *Journal of Catalysis*, 182, 156-164.
- Chemat, F., Anjum, H., Shariff, A.M., Kumar, P., Murugesan, T. (2016) Thermal and physical properties of (choline chloride+urea+l-arginine) Deep Eutectic Solvents, *Journal of Molecular Liquids*, 218, 301–308.
- Choudhury, R.B.R. (1962) The preparation and purification of monoglycerides. II. Direct esterification of fatty acids with glycerol, *The Journal of American Oil Chemists' Society*, 39, 345-346.
- Corma, A., Iborra, S., Miquel, S., Primo, J. (1998) Catalysts for the production of fine chemicals: production of food emulsifiers, monoglycerides, by glycerolysis of fats with solid base catalysts, *J Catal.*, 173, 315–321.
- Felita (2014) *Natural deep eutectic solvent (NADES) sebagai pelarut ramah lingkungan untuk ekstraksi α -mangostin dari kulit buah manggis (Garcinia mangostana L.)*, Universitas Indonesia, Indonesia.
- Fregolente, P.B.L., Fregolente, L.V., Pinto, G.M.F., Batistella, B.C., Wolf-Maciel, M.R., Filho, R.M. (2008) Monoglycerides and diglycerides synthesis in a solvent-free system by lipase-catalyzed glycerolysis, *Appl. Biochem Biotechnol.*, 146, 165-172.
- Freitas, L., Paula, A.V., dos Santos, J.C., Zanin, G.M., de Castro, H.F. (2010) Enzymatic synthesis of monoglycerides by esterification reaction using *Penicillium camembertii* lipase immobilized on epoxy SiO₂-PVA composite, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 65, 87-90.
- Guner, F.S., Sirkecioglu, A., Yilmaz, S., Erciyes, A.T., Erdem-Senatar, A. (1996) Esterification of oleic acid with glycerol in the presence of sulfated iron oxide catalyst, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 73, 3, 347-351.
- Hamerski, F., Corazza, M.L. (2014) LDH-catalyzed esterification of lauric acid with glycerol in solvent-free system, *Applied Catalysis A: General*, 475, 242-248.
- Hamerski, F., Prado, M.A., da Silva, V.R., Voll, F.A. P., Corazza, M.L. (2015) Kinetics of layered double hydroxide catalyzed esterification of fatty acids with glycerol, *Reaction Kinetics, Mechanism and Catalysis*, 117, 253-268.
- Hayyan, A., Mjalli, F.S., Alnashef, I.M., Al-Wahaibi, T., Al-Wahaibi, Y.M., Hashim, M.A. (2012) Fruit sugar-based deep eutectic solvents and their physical properties, *Thermochimica Acta.*, 541, 70–75.
- Hermida, L., Abdullah, A.Z., Mohamed, A.R. (2011) Synthesis of monoglyceride through glycerol esterification with lauric acid over propyl sulfonic acid post-synthesis functionalized SBA-15 mesoporous catalyst, *Chemical Engineering Journal*, 174, 2–3, 668–676.
- Hoo, P., Abdullah, A.Z. (2015) Kinetics modelling and mechanism study for selective esterification of glycerol with lauric acid using 12-tungstophosphoric acid post-impregnated SBA-15, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54, 32, 7852-7858.
- Hue, B.T.B., Hong, L.T.P., Phuoc, N.T.N., Si, P.T., Matsubara, T., Kitaya, Y., Endo, R. (2019) Monoglyceride and monoglyceride derivatives from glycerol generated in catfish based biodiesel production process, *IOP Conf. Series: Material Science and Engineering*, 620.
- Kalhor, P., Ghandi, K. (2019) Deep eutectic solvents for pretreatment, extraction, and catalysis of biomass and food waste, *Molecules*, 24, 4012.
- Kapoor, M., Gupta, M.N. (2012) Obtaining monoglycerides by esterification of glycerol with palmitic acid using some high activity preparations of *Candida antarctica* lipase B, *Process Biochemistry*, 47, 503-508.
- Konwar, L.J., Maki-Arvela, P., Kumar, N., Mikkola, J-P., Sarma, A.K., Deka, D. (2016) Selective esterification of fatty acids with glycerol to monoglycerides over -SO₃H functionalized carbon catalysts, *Reaction Kinetics, Mechanism and Catalysis*, 119, 121-138.
- Kotwal, M., Deshpande, S.S., Srinivas, D. (2011) Esterification of fatty acids with glycerol over Fe-Zn double-metal cyanide catalyst, *Catalysis Communications*, 12, 1302-1309.
- Lauridsen, J.B. (1976) Food emulsifiers: surface activity, edibility, manufacture, composition and application, *Journal of American Oil Chemists' Society*, 53, 400–407.
- Laisa, H. (2019) *Esterifikasi asam palmitat dengan gliserol menggunakan NADES (natural deep eutectic solvents) sebagai katalis*, Skripsi, Universitas Riau, Pekanbaru.
- Li, K., Chen, J., Nie, X., Jiang, J. (2020) Kinetics and mechanism of the uncatalyzed esterification of acid-rich oil with glycerol, *Journal of Applied Science*, 12, 1-9.
- Macierzanka, A., Szelag, H. (2004) Esterification kinetics of glycerol with fatty acids in the presence of zinc carboxylates: preparation of modified acylglycerol emulsifiers, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43, 7744-7753.
- McNeill, G.P., Yamane, T. (1991) Further improvements in the yield of monoglycerides during enzymatic glycerolysis of fats and oil, *JAOCs*, 68, 1, 6-10.
- Moquinp (2008) *Hydrolysis, esterification and glycerolysis of lipids in supercritical carbon dioxide media*, Pro-quest Dissertations and Theses, University of Alberta.

- Mostafa, N.A., Maher, A., Abdelmoez, W. (2013) Production of mono-, di-, and triglycerides from waste fatty acids through esterification with glycerol, *Advances in Bioscience and Biotechnology*, 4, 900-907.
- Muyassaroh, Daryono, E.D., Hudha, M. I. (2012) Biodiesel dari minyak jarak pagar dengan variasi penambahan *co-solvent* dan waktu reaksi, *Jurnal Teknik Kimia*, 7,1, 8-11.
- Nitbani, F.O., Tjitda, P.J.P., Nurohmah, B.A., Wogo, H.E. (2020) Preparation of fatty acid and monoglyceride from vegetable oil, *Journal of Oleo Science*, 69, 272-295.
- Pouilloux, Y., Abro, S., Vanhove, C., Barrault, J. (1999) Reaction of glycerol with fatty acids in the presence of ion-exchange resins, preparation of monoglyceride, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 149, 243-254.
- Pouilloux, Y., Metayer, S., Barrault, J. (2000) Synthesis of glycerol monooleate from oleic acid and glycerol. Influence of solvent on the catalytic properties of basic oxides, *C. R. Acad. Sci. Paris, Se'rie IIC, Chimie: Chemistry* 3, 589-594.
- Rarokar, N.R., Menghani, S., Kerzare, D., Khedekar, P.B. (2017) Progress in synthesis of monoglycerides for use in food and pharmaceuticals, *J. Food Pharm. Sci.*, 5, 13-19.
- Rane, S.A., Pudi, S.M., Biswas, P. (2016) Esterification of glycerol with acetic acid over highly active and stable alumina-based catalyst: a reaction kinetics study, *Chem. Biochem. Eng. Q.*, 30, 1, 33-45.
- Rosdiani, I., Atun, S. (2015) Sintesis gliserol stearat dari asam stearat dengan gliserol hasil samping pembuatan biodiesel dari minyak jelantah, *Jurnal Fakultas MIPA UNY*, 1, 20.
- Rumondang, I., Setyaningsih, D., Hermanda A. (2016) Sintesis monodiasilgliserol berbasis gliserol dan fatty acid distillate, *Jurnal Kimia Dan Kemasan*, 38, 1.
- Parhusip, R., Iswahyudi., Miskah, S. (2012) Pengaruh waktu reaksi dan penambahan katalis pada pembuatan gliserol monooleat dari gliserol dan asam oleat, *Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Sri Wijaya*, 18, 1, 54-59.
- Setiadi, F., Firmansyah, Ardiyani, R., Meilinda, A., Rochmat, A. (2016) Kinetika reaksi esterifikasi gliserol monooleat (GMO) dengan katalisator zeolit alam bayah teraktivasi asam, *Jurnal Integrasi Proses*, 6:2, 73-82.
- Singh, D., Patidar, P., Ganesh, A., Mahajani, S. (2013) Esterification of oleic acid with glycerol in the presence of supported zinc oxide as catalyst, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52, 42, 14776-14786.
- Suriaini, N., Raaf, A., Arpi, N., Syamsuddin, Y., Supardan, M. D. (2020) Modelling of glycerolysis kinetic of free fatty acid in crude palm oil, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 1053, 012110, 1-8.
- Tang, B., Row, K.H. (2013) Recent developments in Deep Eutectic Solvents in chemical sciences, *Monatshefte Fur Chemie*, 144:10, 1427-1454.
- Wee, L.H., Lescouet, T., Fritsch, J., Bonino, F., Rose, M., Sui, Z., Garrier, E., Packet, D., Borgiga, S., Kaskel, S., Herskowitz, M., Farruseng, D., Martens, J.A. (2013) *Synthesis of monoglycerides by esterification of oleic acid with glycerol in heterogeneous catalytic process using tin-organic framework catalyst*, Science+Business Media, New York.
- Wibowo, T.Y., Zakaria, R., Abdullah, A.Z. (2010) Selective glycerol esterification over organomontmorillonite catalysts, *Sains Malaysiana*, 39:5, 811-816.
- Williamson, S.T., Shahbaz, K., Mjalli, F.S., Alnashef, I.M. dan Farid, M.M. (2017) Application of deep eutectic solvents as catalysts for the esterification of oleic acid with glycerol, *Renewable Energy*, 114, 480-488.
- Zahrina, I., Nasikin, M., Krisanti, E., Mulia, K. (2018) Deacidification of palm oil using betaine monohydrate-based natural deep eutectic solvents, *Food Chemistry*, 240, 490-495.
- Zhang, T., Shahbaz, K., Farid, M.M. (2020) Glycerolysis of free fatty acid in vegetable oil deodorizer distillate catalyzed by phosphonium-based deep eutectic solvent, *Renewable Energy*, 1-32.
- Zhang, W., Yin, J.R., Tang, X.Q., Zhang, P., Ding, Y.H. (2017) Density functional theory studies on the structural and physical properties of cupped anatase TiO₂ (101) surface, *Phys.*, 85, 259-263.